

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 142**

51 Int. Cl.:
C08L 23/12 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10160611 .9**
96 Fecha de presentación: **21.04.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2386603**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.2011**

54 Título: **Composición de copolímero o propileno/1-hexeno con ventana de sellado amplia**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.07.2012

73 Titular/es:
Borealis AG
IZD Tower Wagramerstraße 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:
Paavilainen, Juha;
Doshev, Petar;
Reichelt, Kristin;
Leskinen, Pauli y
Miettinen, Hannu

74 Agente/Representante:
Mir Plaja, Mireia

ES 2 385 142 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 copolímero de propileno/1-hexeno con ventana de sellado amplia.

5 **[0001]** La presente invención se refiere a una composición nueva de copolímero de propileno, a su fabricación y a su uso.

10 **[0002]** Los polipropilenos son adecuados para muchas aplicaciones. Por ejemplo, el polipropileno es aplicable en áreas en las que las propiedades de sellado juegan un papel importante, como en la industria del envasado de alimentos. Con independencia del tipo de polímero, un polímero debe cumplir en el mejor de los casos todas las propiedades finales deseadas y, adicionalmente, debe ser fácilmente procesable, es decir, debe resistir esfuerzos. No obstante, las propiedades finales y las propiedades de procesado con frecuencia actúan de una manera conflictiva.

15 **[0003]** En muchos casos, el sellado que se forma entre las superficies a sellar se sitúa bajo la acción de una carga mientras todavía está caliente. Esto significa que las propiedades de pegajosidad en caliente del polipropileno son cruciales para garantizar que se forma un sellado resistente incluso antes de su enfriamiento. Todos los productos de extrusión tienen una ventana dentro de la cual se puede producir el sellado, es decir, en la cual la película o capa pelicular (sellado) se funde parcialmente. Tradicionalmente, esta ventana de sellado ha sido bastante estrecha lo
20 cual significa que el control de temperatura durante el proceso de termosellado es crítico. Por consiguiente, se valoraría una ventana de sellado amplia para permitir que la operación de sellado tuviese lugar a una temperatura bastante baja y garantizando que el control de temperatura durante el termosellado sea menos importante. Trabajando a una temperatura inferior, se produce la ventaja de que el artículo a sellar no se expone a una temperatura elevada. Existen también ventajas económicas puesto que las temperaturas inferiores son naturalmente
25 más económicas de generar y mantener.

[0004] Aparte de las propiedades de sellado en la industria de la alimentación, también se requieren cantidades pequeñas de extraíbles.

30 **[0005]** Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar un polipropileno con una baja cantidad de solubles en hexano, una alta resistencia de pegajosidad en caliente, y una ventana de sellado amplia a una temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico bastante baja. Adicionalmente, se desea que el polipropileno presente un punto de fusión bastante alto para evitar problemas de adherencia.

35 **[0006]** El hallazgo de la presente invención consiste en proporcionar una composición de polipropileno que comprende dos fracciones diferentes, una fracción (A) que tiene un peso molecular medio en peso $M_w(A)$ bastante alto y un contenido de comonomeros bastante bajo y una fracción (B) que tiene un peso molecular medio en peso $M_w(B)$ inferior ($M_w(B) < M_w(A)$) y un contenido de comonomeros bastante alto.

40 **[0007]** Por consiguiente, la presente invención se refiere, en una primera realización, a una composición de copolímero de propileno (P) que comprende

(a) un polipropileno (A) que tiene un contenido de comonomeros no mayor que el 1,0% en peso, los comonomeros son α -olefinas C_5 a C_{12} , y

45 (b) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonomeros de entre el 4,0 y el 20,0% en peso, los comonomeros son α -olefinas C_5 a C_{12}

en donde además

50 (i) la composición de copolímero de propileno (P) tiene un contenido de comonomeros de por lo menos el 2,5% en peso, los comonomeros son α -olefinas C_5 a C_{12} ,

55 (ii) la relación MFR (A)/MFR (P) está por debajo de 1,0

en donde

MFR (A) es el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) [g/10 minutos] medido de acuerdo con la ISO 1133 del polipropileno (A),

60 MFR (P) es el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) [g/10 minutos] medido de acuerdo con la ISO 1133 de la composición de copolímero de propileno (P), y

65 (iii) opcionalmente la relación de pesos del polipropileno (A) con respecto al copolímero de propileno (B) está en el intervalo de entre 30/70 y 70/30.

[0008] Preferentemente, la composición de copolímero de propileno (P) según la primera realización comprende

(a) por lo menos un 20,0% en peso de una fracción cristalina que tiene un espesor laminar de por lo menos 5,7 nm, preferentemente de entre 5,7 y 7,4 nm, y

(b) por lo menos un 10,0% en peso de una fracción cristalina que tiene un espesor laminar por debajo de 3,0 nm, preferentemente de entre 2,0 y por debajo de 3,0 nm,

dichas fracciones cristalinas se determinan mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).

[0009] Alternativamente, la composición de copolímero de propileno (P) se puede definir (segunda realización) como una composición de copolímero de propileno (P)

(a) que tiene un contenido de comonómeros de entre 2,5 y el 15,0% en peso, los comonómeros son α -olefinas C₅ a C₁₂,

(b) que comprende por lo menos un 20,0% en peso de una fracción cristalina que tiene un espesor laminar de por lo menos 5,7 nm, preferentemente de entre 5,7 y 7,4 nm y

(c) que comprende por lo menos un 10,0% en peso de una fracción cristalina que tiene un espesor laminar por debajo de 3,0 nm, preferentemente de entre 2,0 y por debajo de 3,0 nm,

dichas fracciones cristalinas se determinan mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).

[0010] Preferentemente, la composición de copolímero de propileno (P) de acuerdo con la segunda realización comprende

(a) un polipropileno (A) que tiene un contenido de comonómeros no mayor que el 1,0% en peso, los comonómeros son α -olefinas C₅ a C₁₂, y

(b) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonómeros de entre el 4,0 y el 20,0% en peso, los comonómeros son α -olefinas C₅ a C₁₂

en donde además

(i) la relación MFR (A)/MFR (P) está por debajo de 1,0 en donde

MFR (A) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10minutos] medido de acuerdo con la ISO 1133 del polipropileno (A),
 MFR (P) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 minutos] medido de acuerdo con la ISO 1133 de la composición de copolímero de propileno (P), y

(ii) opcionalmente la relación de pesos del polipropileno (A) con respecto al copolímero de propileno (B) está en el intervalo de entre 30/70 y 70/30.

[0011] Preferentemente, la composición de copolímero de propileno (P) de acuerdo con la primera y la segunda realizaciones, comprende el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) como los únicos componentes poliméricos.

[0012] Sorprendentemente se ha observado que una composición de copolímero de propileno (P) de este tipo presenta una ventana de sellado amplia y una temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico bastante baja. Además, la composición de copolímero de propileno (P) de la invención está caracterizada por un contenido de solubles en xileno frío (XCS, según la ISO 6427) y un contenido de solubles en hexano en caliente (HHS, según la FDA 177.1520) bajos así como por una temperatura de fusión bastante alta (véanse las tablas 1 a 3).

[0013] A continuación se define más detalladamente la invención (1^a y 2^a realizaciones).

[0014] Tal como se ha expuesto anteriormente, la composición de copolímero de propileno (P) queda definida por sus fracciones cristalinas determinadas por la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST). La técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST) proporciona una posibilidad de determinar la distribución del espesor laminar. El método de medición preciso se especifica en la sección de ejemplos. Así, cantidades bastante altas de fracciones poliméricas que cristalizan a altas temperaturas indican una cantidad bastante alta de láminas gruesas. Así, se valora que la composición de copolímero de propileno (P) comprenda por lo menos un 20,0% en peso, más preferentemente por lo menos un 25,0% en peso, todavía más preferentemente por lo menos un 28,0% en peso, aún todavía más preferentemente por lo menos un 30,0% en peso, por ejemplo por lo menos un 33,0% en peso, de

- una fracción cristalina que tiene un espesor laminar de por lo menos 5,7 nm, preferentemente de entre 5,7 y 7,4 nm, en donde dicha fracción se determina mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST). Por consiguiente, en una realización preferida, la composición de copolímero de propileno (P) comprende entre un 20,0 y un 45,0% en peso, más preferentemente entre un 25,0 y un 40% en peso, por ejemplo entre un 28,0 y un 37,0% en peso, de una fracción cristalina que tiene un espesor laminar de por lo menos 5,7 nm, preferentemente de entre 5,7 y 7,4 nm. Adicionalmente, se valora que la composición de copolímero de propileno (P) comprenda una cantidad considerable de fracciones poliméricas que cristalizan a temperaturas bajas. De este modo, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) comprenda por lo menos un 10,0% en peso, más preferentemente por lo menos un 12,0% en peso, todavía más preferentemente entre un 10,0 y un 20,0% en peso, aún todavía más preferentemente entre un 12,0 y un 18,0% en peso, de una fracción cristalina que tiene un espesor laminar por debajo de 3,0 nm, preferentemente de entre 2,0 y por debajo de 3,0 nm, en donde dicha fracción se determina mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST). En una realización especialmente preferida, la composición de copolímero de propileno (P) comprende
- (a) entre un 20,0 y un 45,0% en peso, preferentemente entre un 25,0 y 40,0% en peso, más preferentemente entre un 28,0 y un 37,0% en peso, de una fracción cristalina que tiene un espesor laminar de por lo menos 5,7 nm, preferentemente de entre 5,7 y 7,4 nm,
- (b1) entre un 20,0 y un 36,0% en peso, preferentemente entre un 23,0 y un 34,0% en peso, más preferentemente entre un 24,0 y un 32,0% en peso, de una fracción cristalina que tiene un espesor laminar de entre 4,7 y por debajo de 5,7 nm, y/o
- (b2) entre un 10,0 y un 20,0% en peso, preferentemente entre un 12,0 y un 18,0% en peso, más preferentemente entre un 13,0 y un 17,0% en peso, de una fracción cristalina que tiene un espesor laminar por debajo de 3,0 nm, preferentemente entre 2,0 y por debajo de 3,0 nm.
- [0015]** De manera alternativa o adicional, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención se puede definir por sus fracciones poliméricas presentes. Por consiguiente, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención comprende por lo menos, preferentemente consta de, dos fracciones, a saber, el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B). El polipropileno (A) es preferentemente la fracción de alto peso molecular mientras que el copolímero de propileno (B) es la fracción de bajo peso molecular. Por consiguiente, la relación MFR (A)/MFR (P) está por debajo de 1,0, más preferentemente por debajo de 0,50, aún más preferentemente por debajo de 0,30, todavía más preferentemente por debajo de 0,25
- en donde
- MFR (A) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 minutos] medido de acuerdo con la ISO 1133 del polipropileno (A),
- MFR (P) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 minutos] medido de acuerdo con la ISO 1133 de la composición de copolímero de propileno (P), y
- [0016]** Además, se valora que el polipropileno (A) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, no mayor que 5,0 g/10 minutos, más preferentemente no mayor que 3,0 g/10 minutos, todavía más preferentemente no mayor que 2,0 g/10 minutos, aún más preferentemente en el intervalo de entre 0,01 y 5,0 g/10 minutos, por ejemplo entre 0,1 y 3,0 g/10 minutos.
- [0017]** Como un bajo índice de fluidez indica un alto peso molecular, se prefiere que el polipropileno (A) tenga un peso molecular medio en peso (M_w) de por lo menos 350 kg/mol, más preferentemente de por lo menos 400 kg/mol, todavía más preferentemente de por lo menos 500 kg/mol, aún más preferentemente en el intervalo de entre 350 y 1.000 kg/mol, por ejemplo en el intervalo de entre 400 y 600 kg/mol.
- [0018]** Por otro lado, el copolímero de propileno (B) presentará un índice de fluidez (significativamente) mayor que el polipropileno (A). Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (B) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, mayor que 10,0 g/10 minutos, más preferentemente mayor que 15,0 g/10 minutos, todavía más preferentemente mayor que 20,0 g/10 minutos, aún más preferentemente en el intervalo de más de 10,0 hasta 200,0 g/10 minutos, por ejemplo entre 20,0 y 100,0 g/10 minutos.
- [0019]** Por consiguiente, se valora que el copolímero de propileno (B) tenga un peso molecular medio en peso (M_w) por debajo de 250 kg/mol, todavía más preferentemente por debajo de 200 kg/mol, aún más preferentemente por debajo de 180 kg/mol, por ejemplo en el intervalo de entre 100 y 200 kg/mol.
- [0020]** El índice de fluidez total, es decir, el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la ISO 1133, de la composición de copolímero de propileno (P), es preferentemente por lo menos 2,0 g/10 minutos, más preferentemente por lo menos 4,0 g/10 minutos, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 50,0 g/10 minutos, aún más preferentemente en el intervalo de entre 4,0 y 30,0 g/10 minutos, por ejemplo en el intervalo de entre 5,0 y 25,0 g/10 minutos.

[0021] Para lograr dicho índice de fluidez MFR_2 (230 °C) de la composición de copolímero de propileno (P), se prefiere que la relación de pesos del polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) esté en un intervalo específico. Por consiguiente, la relación de pesos del polipropileno (A) con respecto al copolímero de propileno (B) está preferentemente en el intervalo de entre 30/70 y 70/30, más preferentemente entre 40/60 y 45/55.

[0022] La composición de copolímero de propileno (P) según esta invención está caracterizada por un contenido bastante alto de comonómeros. Un "comonómero" según esta invención es una unidad polimerizable diferente a propileno. Por consiguiente, la composición de copolímero de propileno (P) según esta invención tendrá un contenido de comonómeros de por lo menos un 2,5 % en peso, más preferentemente de por lo menos un 2,8 % en peso, todavía más preferentemente de por lo menos un 3,0% en peso. No obstante, la composición de copolímero de propileno (P) según esta invención no comprenderá un componente elastomérico. Así, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) según esta invención tenga un contenido de comonómeros en el intervalo de entre el 2,5 y el 15,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 2,5 y el 12,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 2,8 y el 10,0% en peso, por ejemplo en el intervalo de entre el 3,0 y el 10,0% en peso.

[0023] Los comonómeros de la composición de copolímero de propileno (P) son α -olefinas C_5 a C_{12} , por ejemplo, 1-hexeno y/o 1-octeno. La composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención puede contener más de un tipo de comonómero. Así, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonómeros diferentes, los comonómeros se seleccionan del grupo de α -olefina C_5 , α -olefina C_6 , α -olefina C_7 , α -olefina C_8 , α -olefina C_9 , α -olefina C_{10} , α -olefina C_{11} , y α -olefina C_{12} . No obstante, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) contenga solamente un tipo de comonómero. Preferentemente, la composición de copolímero de propileno (P) comprende – aparte de propileno – solamente 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida, el comonómero de la composición de copolímero de propileno (P) es solamente 1-hexeno.

[0024] La composición de copolímero de propileno (P) así como el copolímero de propileno (C-A) y el copolímero de propileno (B) según esta invención son preferentemente copolímeros de propileno aleatorios. La expresión "copolímero aleatorio" debe interpretarse preferentemente de acuerdo con la IUPAC (Pure Appl. Chem., Vol. n.º 68, 8, págs. 1.591 a 1.595, 1996).

Preferentemente, la concentración molar de díadas de comonómeros, por ejemplo, díadas de 1-hexeno, obedece a la relación

$$[HH] < [H]^2$$

en donde

[HH] es la fracción molar de unidades comonoméricas adyacentes, por ejemplo de unidades de 1-hexeno adyacentes, y
[H] es la fracción molar de unidades comonoméricas totales, por ejemplo de unidades de 1-hexeno totales, en el polímero.

[0025] Preferentemente, la composición de copolímero de propileno (P) así como el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), según se define de forma detallada posteriormente, son isotácticos. Por consiguiente, se valora que el copolímero de propileno (P), el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) tengan una concentración bastante alta de tríadas isotácticas, es decir, mayor que el 90%, más preferentemente mayor que el 92%, todavía más preferentemente mayor que el 93% y aún más preferentemente mayor que el 95%, por ejemplo mayor que el 99%.

[0026] La distribución de pesos moleculares (MWD) es la relación entre los números de moléculas en un polímero y la longitud de cadena individual. La distribución de pesos moleculares (MWD) se expresa como la relación del peso molecular medio en peso (M_w) y peso molecular medio en número (M_n). El peso molecular medio en número (M_n) es un peso molecular medio de un polímero, expresado como el primer momento de una representación del número de moléculas en cada intervalo de pesos moleculares con respecto al peso molecular. En efecto, este es el peso molecular total de todas las moléculas dividido por el número de moléculas. A su vez, el peso molecular medio en peso (M_w) es el primer momento de una representación del peso de polímero en cada intervalo de pesos moleculares con respecto al peso molecular.

[0027] El peso molecular medio en número (M_n) y el peso molecular medio en peso (M_w) así como la distribución de pesos moleculares (MWD) se determinan mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) usando un instrumento Waters Alliance GPCV 2000 con viscosímetro en línea. La temperatura del horno es 140 °C. Como disolvente se usa triclorobenceno (ISO 16014).

[0028] Por consiguiente, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de la invención tenga un peso molecular medio en peso (M_w) de entre 100 y 700 kg/mol, más preferentemente entre 150 y 500 kg/mol.

[0029] El peso molecular medio en número (M_n) de la composición de copolímero de propileno (P) está preferentemente en el intervalo de entre 20 y 200 kg/mol, más preferentemente entre 30 y 150 kg/mol.

5 [0030] Además, se aprecia que la distribución de pesos moleculares (MWD) medida de acuerdo con la ISO 16014 no sea mayor que 4,5, más preferentemente no mayor que 4,0, por ejemplo no mayor que 3,5. Así, la distribución de pesos moleculares (MWD) de la composición de copolímero de propileno (P) está preferentemente entre 1,5 y 4,5, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 1,5 y 4,0, por ejemplo entre 2,0 y 3,5.

10 [0031] Adicionalmente se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de la invención esté caracterizada además por bajas cantidades de los denominados extraíbles. Los extraíbles no son deseables en el campo del envasado de elementos o en el campo del envasado de productos médicos. No obstante, la composición de copolímero de propileno (P) será adecuada para dichas aplicaciones. Así, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de esta invención se caracterice preferentemente por cantidades bastante bajas de
15 solubles en xileno en frío (XCS) y/o solubles en hexano en caliente (HHS).

[0032] La fracción soluble en xileno en frío (XCS), medida de acuerdo con la ISO 6427, contiene cadenas poliméricas de baja estereorregularidad, y es una indicación de la cantidad de áreas no cristalinas. Por consiguiente, la composición de copolímero de propileno (P) se caracteriza preferentemente por un contenido bastante bajo de
20 solubles en xileno en frío (XCS) por debajo del 3,5% en peso, más preferentemente por debajo del 3,3% en peso, aún más preferentemente igual a o por debajo del 3,0% en peso, todavía más preferentemente por debajo del 2,0% en peso, por ejemplo por debajo del 1,5% en peso. Así, se valora en particular que la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención tenga un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo de entre el 0,3 y el 3,5% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 3,3% en peso, aún más
25 preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 1,5% en peso.

[0033] La cantidad de soluble en xileno en frío (XCS) indica adicionalmente que la composición de copolímero de propileno (P) preferentemente está exenta de cualquier componente polimérico elastomérico, como un caucho de etileno propileno. En otras palabras, la composición de copolímero de propileno (P) no será un polipropileno heterofásico, es decir, un sistema que consta de una matriz de polipropileno en la cual está dispersa una fase elastomérica. Dichos sistemas se caracterizan por un contenido de solubles en xileno en frío bastante alto. Por consiguiente, en una realización preferida, la composición de copolímero de propileno (P) comprende el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) como los únicos componentes poliméricos.

35 [0034] De modo similar a los solubles en xileno en frío (XCS), los solubles en hexano en caliente (HHS), medidos de acuerdo con la FDA 177.1520, indican aquella parte de un polímero que tiene una isotacticidad y una cristalinidad bajas y la cual es soluble en hexano a 50 °C.

40 [0035] Por consiguiente, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de la invención tenga solubles en hexano en caliente (HHS), medidos de acuerdo con la FDA 177.1520, no mayores que el 2,5% en peso, más preferentemente no mayores que el 2,0% en peso, por ejemplo no mayores que el 1,5% en peso.

[0036] Otro aspecto de la presente invención es que la composición de copolímero de propileno (P) tenga un punto de fusión bastante alto. Por consiguiente, se valora que la composición de copolímero de propileno (P) según esta
45 invención tenga una temperatura de fusión (T_m) medida de acuerdo con la ISO 11357-3, de por lo menos 140,0 °C, más preferentemente de por lo menos 145,0 °C. Así, se valora en particular que la temperatura de fusión (T_m), medida de acuerdo con la ISO 11357-3, del polipropileno esté en el intervalo de entre 140 y 160 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 145 y 155 °C.

50 [0037] Adicionalmente, se valora que la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención tenga una temperatura de cristalización (T_c), medida de acuerdo con la ISO 11357-3, de por lo menos 90 °C, más preferentemente de por lo menos 95 °C. Por consiguiente, el polipropileno tiene preferentemente una temperatura de cristalización (T_c), medida de acuerdo con la ISO 11357-3, en el intervalo de entre 90 y 115 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 95 y 112 °C.

55 [0038] Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición de copolímero de propileno (P) de la invención resultará especialmente adecuada para la industria del envasado. Por consiguiente, se desean buenas propiedades de sellado, por ejemplo una temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico bastante baja, y en particular un amplio intervalo de termosellado. Por consiguiente, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) presente
60 un intervalo de termosellado de por lo menos 13 °C, más preferentemente de por lo menos 15 °C, aún más preferentemente de por lo menos 18 °C, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 13 y 35 °C, aún todavía más preferentemente en el intervalo de entre 18 y 30 °C. El intervalo de termosellado se define como la diferencia de la temperatura final del sellado (SET) térmico [°C] y la temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico [°C], [(SET) – (SIT)]. Además, se valora que la temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico no sea mayor que 120
65 °C, más preferentemente no mayor que 115 °C, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 90 y 120 °C, aún más preferentemente en el intervalo de entre 95 y 115 °C.

[0039] Tal como se ha mencionado anteriormente, no solamente la temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico será bastante baja sino que también la temperatura de fusión (T_m) será bastante alta. Por consiguiente, la diferencia entre la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico será bastante alta. Así, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) cumpla la ecuación (I), más preferentemente la ecuación (Ia),

$$T_m - \text{SIT} \geq 28 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{I})$$

$$T_m - \text{SIT} \geq 32 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{Ia})$$

en donde

T_m es la temperatura de fusión dada en grados centígrados [$^\circ\text{C}$] de la composición de copolímero de propileno (P),

SIT es la temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico, dada en grados centígrados [$^\circ\text{C}$], de la composición de copolímero de propileno (P).

[0040] Tal como se ha expuesto anteriormente, en una realización preferida la composición de copolímero de propileno (P) comprende, preferentemente consta de, dos fracciones, a saber el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B). Además, el polipropileno (A) es preferentemente la fracción pobre en comonómeros mientras que el copolímero de propileno (B) es la fracción rica en comonómeros.

[0041] Así, se valora que el polipropileno (A) tenga un contenido de comonómeros no mayor que el 1,0% en peso. Por consiguiente, el polipropileno (A) puede ser un copolímero de propileno (C-A) o un homopolímero de propileno (H-A), siendo este último el preferido.

[0042] La expresión homopolímero usada en la presente invención se prefiere a un polipropileno que consta de por lo menos el 99,5% en peso, más preferentemente de por lo menos el 99,8% en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida, en el homopolímero de propileno son detectables solamente unidades de propileno.

[0043] En caso de que el polipropileno (A) sea un copolímero de propileno (C-A), el contenido de comonómeros está en el intervalo de entre el 0,2 y el 1,0% en peso, preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 1,0% en peso. Más preferentemente, el copolímero de propileno (C-A) es copolímero de propileno aleatorio. Los comonómeros del copolímero de propileno (C-A) son α -olefinas C_5 a C_{12} , más preferentemente los comonómeros del copolímero de propileno (C-A) se seleccionan del grupo de α -olefina C_5 , α -olefina C_6 , α -olefina C_7 , α -olefina C_8 , α -olefina C_9 , α -olefina C_{10} , α -olefina C_{11} , una α -olefina C_{12} , todavía más preferentemente los comonómeros del copolímero de propileno (C-A) son 1-hexeno y/o 1-octeno. El copolímero de propileno (C-A) puede contener más de un tipo de comonómero. Así, el copolímero de propileno (C-A) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonómeros diferentes. No obstante, se prefiere que el copolímero de propileno (C-A) contenga solamente un tipo de comonómero. Preferentemente, el copolímero de propileno (C-A) comprende – aparte de propileno – solamente 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida, el comonómero del copolímero de propileno (C-A) es solamente 1-hexeno.

[0044] Así, el copolímero de propileno (C-A), en una realización preferida, es un copolímero de propileno solamente de propileno y 1-hexeno, en donde el contenido de 1-hexeno está en el intervalo de entre el 0,2 y el 1,0% en peso, preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 1,0% en peso.

[0045] El copolímero de propileno (B) tiene preferentemente un contenido de comonómeros mayor que el polipropileno (A). Por consiguiente, el copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómeros de entre el 4,0% en peso y el 20,0% en peso, preferentemente entre el 4,0 y el 10,0% en peso.

[0046] Más preferentemente, el copolímero de propileno (B) es un copolímero de propileno aleatorio.

[0047] Los comonómeros del copolímero de propileno (B) son α -olefinas C_5 a C_{12} , más preferentemente los comonómeros del copolímero de propileno (B) se seleccionan del grupo de α -olefina C_5 , α -olefina C_6 , α -olefina C_7 , α -olefina C_8 , α -olefina C_9 , α -olefina C_{10} , α -olefina C_{11} , una α -olefina C_{12} , todavía más preferentemente los comonómeros del copolímero de propileno (B) son 1-hexeno y/o 1-octeno. El copolímero de propileno (B) puede contener más de un tipo de comonómero. Así, el copolímero de propileno (B) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonómeros diferentes. No obstante, se prefiere que el copolímero de propileno (B) contenga solamente un tipo de comonómero. Preferentemente, el copolímero de propileno (B) comprende – aparte de propileno – solamente 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida, el comonómero del copolímero de propileno (B) es solamente 1-hexeno.

[0048] Así, el copolímero de propileno (B) es, en una realización preferida, un copolímero de propileno solamente de propileno y 1-hexeno, en donde el contenido de 1-hexeno está en el intervalo de entre el 4,0 y el 10,0% en peso.

5 [0049] En particular se prefiere que los comonómeros del copolímero de propileno (C-A) y del copolímero de propileno (B) sean los mismos. Por consiguiente, en una realización preferida, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención comprende, preferentemente solamente comprende, un copolímero de propileno (C-A) y un copolímero de propileno (B), en ambos polímeros el comonómero es solamente 1-hexeno.

10 [0050] En una realización especialmente preferida, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención comprende, preferentemente solamente comprende, un homopolímero de propileno (H-A) y un copolímero de propileno (B), en donde los comonómeros del copolímero de propileno (B) se seleccionan del grupo consistente en α -olefina C₅, α -olefina C₆, α -olefina C₇, α -olefina C₈, α -olefina C₉, α -olefina C₁₀, α -olefina C₁₁, una α -olefina C₁₂, preferentemente los comonómeros del copolímero de propileno (B) son 1-hexeno y/o 1-octeno, más preferentemente el comonómero del copolímero de propileno (B) es 1-hexeno solamente.

15 [0051] Tal como se ha mencionado anteriormente, el polipropileno (A) es la fracción molecular alta, mientras que el copolímero de propileno (B) es la fracción de bajo peso molecular. Por lo tanto, el polipropileno (A) tiene preferentemente un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) por debajo del 2,0% en peso, más preferentemente por debajo del 1,5% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 0,3 y el 2,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 1,5% en peso. En particular se prefiere que el polipropileno (A) tenga un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) menor en comparación con la composición de copolímero de propileno (P).

20 [0052] La composición de copolímero de propileno (P) puede contener aditivos conocidos en la técnica, como antioxidantes, agentes nucleantes, agentes de deslizamiento y agentes antiestáticos. La fracción polimérica, preferentemente la suma de las fracciones del polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), es por lo menos del 90% en peso, más preferentemente por lo menos el 95% en peso, todavía más preferentemente por lo menos el 98% en peso, por ejemplo, por lo menos el 99% en peso.

25 [0053] La composición de copolímero de propileno (P) se puede obtener en particular, preferentemente se obtiene, mediante un proceso según se define de forma detallada posteriormente.

30 [0054] Además, la invención se refiere al uso de la presente composición de copolímero de propileno (P) como película, por ejemplo una película fundida moldeada, una película por extrusión-soplado o una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP). La composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención también se puede usar como recubrimiento de un sustrato recubierto por extrusión.

35 [0055] Por consiguiente, la invención se refiere también a una capa pelicular, preferentemente a una capa de sellado de una película fundida moldeada, de una película de extrusión-soplado o de una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), comprendiendo dicha capa pelicular (capa de sellado) por lo menos un 70% en peso, más preferentemente por lo menos un 90% en peso, por ejemplo por lo menos un 95% en peso, de la composición de copolímero de propileno (P) según la presente invención. En una realización especialmente preferida, la capa pelicular (capa de sellado) consta de la composición de copolímero de propileno (P) según se ha definido en la presente.

40 [0056] Además, la presente invención se refiere a un sustrato recubierto por extrusión que comprende un recubrimiento, comprendiendo dicho recubrimiento por lo menos un 70% en peso, más preferentemente por lo menos un 90% en peso, por ejemplo por lo menos un 95% en peso, de la composición de copolímero de propileno (P) según la presente invención. En una realización especialmente preferida, el recubrimiento del sustrato recubierto por extrusión consta de la composición de copolímero de propileno (P) según se ha definido en la presente. El sustrato puede ser, por ejemplo, papel, cartón, género y hojas metálicas.

45 [0057] Adicionalmente, la presente invención se refiere a la preparación de la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención. Por consiguiente, el proceso para la preparación de una composición de copolímero de propileno (P) según se ha definido anteriormente es un proceso de polimerización secuencial que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie, en donde dicho proceso comprende las etapas de

50 (A) polimerizar en un primer reactor (R-1), que es un reactor de suspensión (*slurry*) (SR), preferentemente un reactor de bucle (LR), propileno y opcionalmente por lo menos una α -olefina C₅ a C₁₂, preferentemente 1-hexeno, obteniendo un polipropileno (A) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 8 a 10,

55 (B) transferir dicho polipropileno (A) y comonómeros sin reaccionar del primer reactor a un segundo reactor (R-2) que es un reactor de fase gaseosa (GPR-1),

(C) alimentar a dicho segundo reactor (R-2) propileno y por lo menos una α -olefina C₄ a C₁₀,

60 (D) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicho polipropileno

(A) propileno y por lo menos una α -olefina C_5 a C_{12} obteniendo un copolímero de propileno

(B) según se define en la reivindicación 1 ó 10, dicho polipropileno (A) y dicho copolímero de propileno (B) forman la composición de copolímero de propileno (P) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,

en donde además

en el primer reactor (R-1) y segundo reactor (R-2) la polimerización tiene lugar en presencia de un sistema catalizador sólido (SCS), comprendiendo dicho sistema catalizador sólido (SCS)

(i) un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en donde

"M" es circonio (Zr) o hafnio (Hf),

cada "X" es independientemente un σ -ligando aniónico monovalente,

cada "Cp'" es un ligando orgánico de tipo ciclopentadienilo seleccionado independientemente del grupo consistente en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido, y fluorenilo sustituido o no sustituido, coordinándose dichos ligandos orgánicos al metal de transición (M),

"R" es un grupo puente bivalente que enlaza dichos ligandos orgánicos (Cp'),

"n" es 1 ó 2, preferentemente 1, y

(ii) opcionalmente un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), preferentemente un cocatalizador (Co) que comprende un compuesto de A1.

[0058] En relación con la definición de la composición de copolímero de propileno (P), el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), se hace referencia a las definiciones proporcionadas anteriormente.

[0059] La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que la composición de copolímero de propileno (P) se produce en por lo menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, un aspecto decisivo del presente proceso es la preparación de la composición de copolímero de propileno (P) en dos reactores diferentes. De este modo, el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor (R-1) y un segundo reactor (R-2). En una realización específica, el presente proceso consta de los dos reactores de polimerización (R-1) y (R-2). La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en caso de que el proceso conste de dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso total comprenda, por ejemplo, una etapa de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. La expresión "consta de" es únicamente una formulación cerrada teniendo en cuenta los reactores de polimerización principal.

[0060] El primer reactor (R-1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque agitado, discontinuo, sencillo, o continuo, o reactor de bucle que funcionen en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende por lo menos un 60% (peso/peso), preferentemente un 100% de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (en masa) (LR).

[0061] El segundo reactor (R-2) y cualquier reactor subsiguiente son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualesquiera reactores mezclados mecánicamente o de lecho fluido. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de los gases de por lo menos 0,2 m/segundo. Así, se valora que el reactor de fase gaseosa sea un reactor de tipo lecho fluidificado preferentemente con un agitador mecánico.

[0062] La condición (temperatura, presión, tiempo de reacción, alimentación de monómero) en cada reactor depende del producto deseado, lo cual se sitúa dentro de los conocimientos de un experto en la materia. Como ya se ha indicado anteriormente, el primer reactor (R-1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R-2) es preferentemente un reactor de fase gaseosa (GPR-1). Los reactores subsiguientes – si estuvieran presentes – son también preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR).

[0063] Un proceso preferido de múltiples etapas es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en el documento EP 0 887 379 ó en el documento WO 92/12182.

5 **[0064]** Se pueden producir polímeros multimodales de acuerdo con varios procesos que se describen, por ejemplo, en los documentos WO 92/12182, EP 0 887 379, y WO 98/58976. El contenido de estos documentos se incluye en la presente a título de referencia.

10 **[0065]** Preferentemente, en el presente proceso para producir composición de copolímero de propileno (P) según se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R-1), es decir, el reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), de la etapa (A) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de entre 40 °C y 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, entre 70 y 90 °C,
- 15 - la presión está dentro del intervalo de entre 20 bares y 80 bares, preferentemente entre 40 bares y 70 bares,
- se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí.

20 **[0066]** Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (A) se transfiere al segundo reactor (R-2), es decir, reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la etapa (C), con lo cual las condiciones de la etapa (C) son preferentemente las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de entre 50 °C y 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de entre 5 bares y 50 bares, preferentemente entre 15 bares y 40 bares,
- 25 - se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí.

25 **[0067]** El tiempo de residencia puede variar en ambas zonas de reactor.

30 **[0068]** En una realización del proceso para producir composición de copolímero de propileno (P), el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo, bucle, está en el intervalo de entre 0,1 y 2,5 horas, por ejemplo entre 0,2 y 1,5 horas, y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa estará generalmente entre 0,2 y 6,0 horas, por ejemplo entre 0,5 y 4,0 horas.

35 **[0069]** Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida, en condiciones supercríticas en el primer reactor (R-1), es decir, en el reactor de suspensión (SR), por ejemplo en el reactor de bucle (LR), y/o, como modo condensado, en el reactor de fase gaseosa (GPR-1).

[0070] Las condiciones en los otros reactores de fase gaseosa (GPR), si estuvieran presentes, son similares al segundo reactor (R-2).

40 **[0071]** El presente proceso también puede abarcar una pre-polimerización previa a la polimerización del primer reactor (R-1). La pre-polimerización se puede llevar a cabo en el primer reactor (R-1), aunque se prefiere que la pre-polimerización tenga lugar en un reactor aparte, denominado reactor de pre-polimerización.

45 **[0072]** En una realización específica, el sistema catalizador sólido (SCS) tiene una porosidad, medida de acuerdo con la ASTM 4641, menor que 1,40 ml/g y/o un área superficial, medida de acuerdo con la ASTM D 3663, menor que 25 m²/g.

50 **[0073]** Preferentemente, el sistema catalizador sólido (SCS) tiene un área superficial menor que 15 m²/g, aún todavía menor que 10 m²/g y, de la forma más preferente, menor que 5 m²/g, que es el límite de medición más bajo. El área superficial según esta invención se mide de acuerdo con la ASTM D 3663 (N₂).

55 **[0074]** De manera alternativa o adicional, se valora que el sistema catalizador sólido (SCS) tenga una porosidad menor que 1,30 ml/g y, más preferentemente, menor que 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido de acuerdo con la ASTM 4641 (N₂). En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado de acuerdo con la ASTM 4641 (N₂).

60 **[0075]** Además, el sistema catalizador sólido (SCS) típicamente tiene un tamaño medio de las partículas no mayor que 500 μm, es decir, preferentemente en el intervalo de entre 2 y 500 μm, más preferentemente entre 5 y 200 μm. En particular, se prefiere que el tamaño medio de las partículas esté por debajo de 70 μm. Un intervalo preferido para el tamaño medio de las partículas es entre 5 y 70 μm, o incluso entre 10 y 60 μm.

[0076] Tal como se ha expuesto anteriormente, el metal de transición (M) es circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferentemente circonio (Zr).

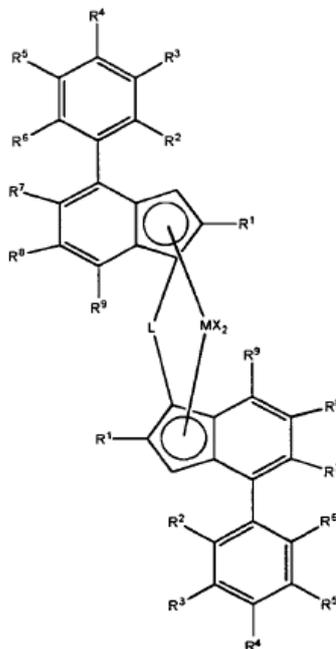
[0077] El término "σ-ligando" se interpreta en toda la descripción según una manera conocida, es decir, un grupo enlazado al metal a través de un enlace sigma. De este modo, los ligandos aniónicos "X" pueden ser independientemente halógeno o se pueden seleccionar del grupo consistente en el grupo R', OR', SiR'₃, OSiR'₃, OSO₂CF₃, OCOR', SR', NR'₂ ó PR'₂ en donde R' es independientemente hidrógeno, un alquilo C₁ a C₂₀, alqueno C₂ a C₂₀, alquino C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, arilalqueno C₈ a C₂₀, cíclico o acíclico, lineal o ramificado, en el cual el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos pertenecientes a los grupos 14 a 16. En una realización preferida, los ligandos iónicos "X" son idénticos y uno de entre halógeno, por ejemplo, Cl, o metilo o bencilo.

[0078] Un ligando aniónico monovalente preferido es halógeno, en particular cloro (Cl).

[0079] El(los) ligando(s) de tipo ciclopentadienilo sustituido puede(n) tener uno o más sustituyente(s) que se selecciona(n) del grupo consistente en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C₁ a C₂₀, alqueno C₂ a C₂₀, alquino C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₂₀, por ejemplo cicloalquilo C₅ a C₂₀ sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilo C₁ a C₂₀ sustituido con cicloalquilo C₅ a C₂₀ en donde el residuo de cicloalquilo se sustituye por alquilo C₁ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en la fracción anular, heteroarilo C₆ a C₂₀, haloalquilo C₁ a C₂₀, -SiR''₃, -SR'', -PR''₂ ó -NR''₂, cada R'' es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C₁ a C₂₀, alqueno C₁ a C₂₀, alquino C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, o arilo C₆ a C₂₀) o, por ejemplo, en el caso de -NR''₂, los dos sustituyentes R'' pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco ó seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.

[0080] Además, "R" de la fórmula (I) es preferentemente un puente de entre 1 y 4 átomos, de manera que dichos son independientemente átomo(s) de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), con lo cual cada uno de los átomos del puente puede ser portador independientemente de sustituyentes, tales como hidrocarbilo C₁ a C₂₀, tri(alquilo C₁ a C₂₀)sililo, tri(alquilo C₁ a C₂₀)siloxi y, más preferentemente, "R" es un puente de un átomo como, por ejemplo, -SiR'''₂, en donde cada R''' es independientemente alquilo C₁ a C₂₀, alqueno C₂ a C₂₀, alquino C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo o arilalquilo, o residuo de tri(alquilo C₁ a C₂₀)sililo, tal como trimetilsilil-, o los dos R''' pueden ser parte de un sistema anular que incluye el átomo puente de Si.

[0081] En una realización preferida, el compuesto de metal de transición tiene la fórmula (II)



en donde

M es circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferentemente circonio (Zr),

X son ligandos con un enlace σ con el metal "M", preferentemente aquellos que se han definido anteriormente para la fórmula (I), preferentemente cloro (Cl) o metilo (CH₃), prefiriéndose especialmente el primero,

R¹ son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo consistente en alquilo C₁ a C₂₀ saturado lineal, alquilo C₁ a C₂₀ insaturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁ a C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, y arilalquilo

- 5 C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferentemente son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y son hidrocarbilo ramificado o lineal C_1 a C_{10} , más preferentemente son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y son alquilo ramificado o lineal C_1 a C_6 ,
- 10 R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 - C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 - C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 - C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} , alquilarilo C_7 - C_{20} , y arilalquilo C_7 - C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferentemente son iguales o diferentes entre sí y son hidrocarbilo ramificado o lineal C_1 a C_{10} , más preferentemente son iguales o diferentes entre sí y son alquilo ramificado o lineal C_1 a C_6 ,
- 15 R^7 y R^8 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} , arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR^{10}_3 , GeR^{10}_3 , OR^{10} , SR^{10} y NR^{10}_2 , en donde
- 20 R^{10} se selecciona del grupo consistente en alquilo C_1 - C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} , y arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),
- 25 y/o R^7 y R^8 siendo opcionalmente parte de un sistema anular de carbonos C_4 a C_{20} junto con los carbonos de indenilo a los cuales están unidos, preferentemente un anillo C_5 , opcionalmente un átomo de carbono se puede sustituir por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,
- 30 R^9 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} , arilalquilo C_7 a C_{20} , OR^{10} , y SR^{10} ,
- 35 preferentemente R^9 son iguales o diferentes entre sí y son H o CH_3 , en donde R^{10} es tal como se ha definido anteriormente,
- 40 L es un grupo bivalente que puentea los dos ligandos de indenilo, siendo preferentemente una unidad de C_2 R^{11}_4 o un SiR^{11}_2 ó GeR^{11}_2 , en donde,
- 45 R^{11} se selecciona del grupo consistente en H, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} o arilalquilo C_7 a C_{20} que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),
- preferentemente $Si(CH_3)_2$, $SiCH_3C_6H_{11}$, o $SiPh_2$,
- en donde C_6H_{11} es ciclohexilo.
- 50 **[0082]** Preferentemente, el compuesto de metal de transición de fórmula (II) tiene simetría C_2 o pseudosimetría C_2 . En relación con la definición de simetría, se hace referencia a *Chemical Reviews*, 2000, vol. 100, n.º 4. 1263, de Resconi et al., y las referencias citadas en la presente.
- 55 **[0083]** Preferentemente, los residuos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo consistente en alquilo C_1 a C_{10} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{10} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{10} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{10} insaturado ramificado y arilalquilo C_7 a C_{12} . Aún más preferentemente, los residuos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo consistente en alquilo C_1 a C_6 saturado lineal, alquilo C_1 a C_6 insaturado lineal, alquilo C_1 a C_6 saturado ramificado, alquilo C_1 a C_6 insaturado ramificado y arilalquilo C_7 a C_{10} . Aún más preferentemente, los residuos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo consistente en hidrocarbilo C_1 a C_4 lineal o ramificado, tal, como, por ejemplo, metilo o etilo.
- 60 **[0084]** Preferentemente, los residuos R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí y alquilo C_1 a C_4 saturado lineal o alquilo C_1 a C_4 saturado ramificado. Todavía más preferentemente, los residuos R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo consistente en metilo, etilo, iso-propilo y tert-butilo.

[0085] Preferentemente, R^7 y R^8 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre hidrógeno y metilo, o forman parte de un anillo de 5 metilenos que incluye los dos carbonos del anillo de indenilo a los cuales están unidos. En otra realización preferida, R^7 se selecciona de entre OCH_3 y OC_2H_5 , y R^8 es tert-butilo.

5 **[0086]** En una realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-metil(ciclohexil)silanodiil bis(2-metil-4-(4-tert-butilfenil)indenil)circonio.

[0087] En una segunda realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-fenil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)circonio.

10 **[0088]** En una tercera realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-tert-butilindenil)circonio.

15 **[0089]** Otro requisito es que el sistema catalizador sólido (SCS) según esta invención debe comprender un cocatalizador (Co) que comprenda un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, el cocatalizador (Co) comprende un compuesto de Al.

[0090] Son ejemplos de dicho cocatalizador (Co) compuestos de organo aluminio, tales como compuestos de aluminoxano.

20 **[0091]** Dichos compuestos de Al, preferentemente aluminoxanos, se pueden usar como el único compuesto del cocatalizador (Co) o junto con otro(s) compuesto(s) del cocatalizador. Así, además de o de forma adicional a los compuestos de Al, es decir, los aluminoxanos, se pueden usar otros compuestos de cocatalizador formadores de complejos catiónicos, como compuestos de boro. Dichos cocatalizadores están disponibles comercialmente o se pueden preparar de acuerdo con la bibliografía de la técnica anterior. No obstante, preferentemente, en la fabricación del sistema catalizador sólido, se utilizan únicamente compuestos de Al como cocatalizador (Co).

[0092] En particular, los cocatalizadores (Co) preferidos son los aluminoxanos, en particular los alquilaluminoxanos C1 a C10, de la forma más particular metilaluminoxano (MAO).

30 **[0093]** Preferentemente, el compuesto de organo-circonio de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema catalizador sólido (SCS) representan por lo menos el 70% en peso, más preferentemente por lo menos el 80% en peso, todavía más preferentemente por lo menos el 90% en peso, aún todavía más preferentemente por lo menos el 95% en peso del sistema catalizador sólido. Así, se valora que el sistema catalizador sólido esté caracterizado por el hecho de que sea autosustentado, es decir, que no comprenda ningún material de soporte catalíticamente inerte, como, por ejemplo, sílice, alúmina o $MgCl_2$ ó material polimérico poroso, que por otro lado se usa comúnmente en sistemas catalizadores heterogéneos, es decir, el catalizador no se sustenta sobre un material de soporte o portador externo. Como consecuencia de ello, el sistema catalizador sólido (SCS) es autosustentado y presenta un área superficial bastante baja.

40 **[0094]** En una realización, el sistema catalizador metalocénico sólido (SCS) se obtiene mediante la tecnología de solidificación en emulsión, cuyos principios básicos se describen en el documento WO 03/051934. Por la presente, este documento se incluye en su totalidad a título de referencia.

45 **[0095]** Por tanto, el sistema catalizador sólido (SCS) está preferentemente en forma de partículas de catalizador sólidas, obtenibles mediante un proceso que comprende las etapas de:

- 50 a) preparar una solución de uno o más componentes de catalizador;
 b) dispersar dicha solución en un segundo disolvente para formar una solución en la cual dicho o dichos componentes del catalizador están presentes en las gotitas de la fase dispersa,
 c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotitas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

55 **[0096]** Para formar dicha solución se usa preferentemente un primer disolvente, más preferentemente un primer disolvente orgánico. Todavía más preferentemente, el disolvente orgánico se selecciona del grupo consistente en un alcano lineal, alcano cíclico, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

60 **[0097]** Por otra parte, el segundo disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte con respecto a componentes del catalizador. El segundo disolvente podría ser inmiscible con respecto a la solución de los componentes del catalizador por lo menos en las condiciones (como temperatura) durante la etapa de dispersión. La expresión "inmiscible con la solución del catalizador" significa que el segundo disolvente (fase continua) es totalmente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir, no es totalmente miscible con la solución de fase dispersa.

65 **[0098]** Preferentemente, el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, todavía más preferentemente el disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semi-, altamente- o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. En particular se prefiere que dicho disolvente

inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferentemente C₃-C₃₀ perfluoroalcanos, -alquenos o -cicloalcanos, más preferentemente C₄-C₁₀ perfluoro-alcanos, -alquenos o -cicloalcanos, de forma particularmente preferente perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro(metilciclohexano) o perfluoro(1,3-dimetilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

[0099] Además, se prefiere que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersa sea un sistema bi- o multifásico tal como se conoce en la técnica. Para formar y estabilizar la emulsión se puede usar un emulsionante. Después de la formación del sistema de la emulsión, dicho catalizador se forma in situ a partir de componentes del catalizador en dicha solución.

[0100] En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto negativo sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser, por ejemplo, un surfactante basado en hidrocarburos opcionalmente interrumpidos con (un) heteroátomo(s), preferentemente hidrocarburos halogenados que tengan opcionalmente un grupo funcional, preferentemente hidrocarburos semi-, altamente- o perfluorados tal como es sabido en la técnica. Alternativamente, el agente emulsionante se puede preparar durante la preparación de la emulsión, por ejemplo, haciendo reaccionar un precursor de surfactante con un compuesto de la solución del catalizador. Dicho precursor del surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado con por lo menos un grupo funcional, por ejemplo, un alcohol C₁-n (adecuadamente C₄-30 ó C₅-15) altamente fluorado (por ejemplo heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxido (por ejemplo, propinóxido) o éster de acrilato que reaccione, por ejemplo, con un componente de cocatalizador, tal como aluminóxano para formar el surfactante "real".

[0101] En principio, se puede usar cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotitas dispersas. Según una realización preferible, la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por ello, la emulsión se somete a un cambio de temperatura gradual de hasta 10 °C/minuto, preferentemente de 0,5 a 6 °C/minuto y más preferentemente de 1 a 5 °C/minuto. Todavía más preferentemente, la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40 °C, preferentemente más 50 °C en menos de 10 segundos, preferentemente en menos de 6 segundos.

[0102] Para obtener detalles, realizaciones y ejemplos adicionales del sistema de fase continua y dispersa, el método de formación de la emulsión, el agente emulsionante y los métodos de solidificación, se hace referencia, por ejemplo, a la solicitud de patente internacional WO 03/051934 antes citada.

[0103] La totalidad o parte de las etapas de preparación se pueden realizar de una manera continua. Se hace referencia al documento WO 2006/069733 que describe principios de dichos métodos de preparación continuos o semicontinuos de los tipos de catalizador sólido, preparados a través del método de emulsión/solidificación.

[0104] Los componentes de catalizador antes descritos se preparan de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 01/48034.

[0105] Por otra parte, la presente invención se refiere a la fabricación de los sustratos recubiertos por extrusión mediante recubrimiento por extrusión convencional de la composición de copolímero de propileno (P) tal como se define en el presente documento.

[0106] La película según esta invención se puede obtener de una manera convencional, por ejemplo, mediante tecnología de películas fundidas moldeadas o tecnología de películas por extrusión-soplado. En caso de que la película se estire, es decir, una película de polipropileno orientado biaxialmente, la misma se produce preferentemente de la manera siguiente: en primer lugar, se prepara una película fundida moldeada mediante extrusión de composición de copolímero de propileno (P) en forma de pellets. Las películas fundidas moldeadas preparadas pueden tener típicamente un espesor de entre 50 y 100µm tal como se usan para un posterior estirado de la película. Posteriormente, se puede preparar una pila de películas fundidas moldeadas a partir de una serie de láminas de película fundida moldeada con el fin de lograr un espesor específico de la pila, por ejemplo, entre y 700 y 1.000 µm. La temperatura de estiramiento se ajusta típicamente a una temperatura ligeramente por debajo del punto de fusión, por ejemplo, entre 2 y 4 °C por debajo de punto de fusión, y la película se estira con una relación de estiramiento específica en la dirección de la máquina y la dirección transversal.

[0107] El proceso de recubrimiento por extrusión se puede llevar a cabo usando técnicas de recubrimiento por extrusión convencionales. Por ello, la composición de copolímero de propileno (P) obtenida a partir del proceso de polimerización antes definido se alimenta, típicamente en forma de pellets, que opcionalmente contienen aditivos, a un dispositivo de extrusión. Desde la extrusora, la masa fundida polimérica se hace pasar preferentemente a través de una matriz plana hacia el sustrato a recubrir. Debido a la distancia entre el labio de la matriz y el estrechamiento, el plástico fundido se oxida en el aire durante un periodo breve, lo cual conduce habitualmente a una adherencia mejorada entre el recubrimiento y el sustrato. El sustrato recubierto se enfría en un rodillo de refrigeración, tras lo cual se hace pasar a unos recortadores de bordes y se enrolla. La anchura de la línea puede variar entre, por ejemplo, 500 y 1.500 mm, por ejemplo, entre 800 y 1.100 mm, con una velocidad de línea de hasta 1.000 m/minuto, por ejemplo entre 300 y 800 m/minuto. La temperatura de la masa fundida polimérica está típicamente entre 275 y

330 °C. La composición de copolímero de propileno (P) de la invención se puede extruir sobre el sustrato en forma de un recubrimiento monocapa o como una capa en coextrusión. En cualquiera de estos casos, es posible usar la composición de copolímero de propileno (P) como tal o mezclar la composición de copolímero de propileno (P) con otros polímeros. La mezcla se puede producir en un tratamiento post-reactor o justo antes de la extrusión en el proceso de recubrimiento. No obstante, se prefiere que solamente la composición de copolímero de propileno (P), según se define en la presente invención, se recubra por extrusión. En un recubrimiento por extrusión multicapa, las otras capas pueden comprender cualquier resina polimérica que presente las propiedades y la procesabilidad deseadas. Entre los ejemplos de dichos polímeros se incluyen: capa barrera PA (poliamida) y etileno-acetato de vinilo (EVA); copolímeros polares de etileno, tales como copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) o copolímeros de etileno y un monómero de acrilato; capas adhesivas, por ejemplo, ionómeros, copolímeros de etileno y acrilato de etilo, etcétera; HDPA para la rigidez; resinas de LDPE producidas en un proceso de alta presión; resinas de LLDPE producidas mediante polimerización de comonómeros de etileno y alfa-olefina en presencia de un catalizador Ziegler, de cromo o metalocénico; y resinas de MDPE.

[0108] Así, la presente invención se refiere preferentemente a sustratos recubiertos por extrusión que comprenden un sustrato y por lo menos una capa de la composición de copolímero de propileno (P) aplicada como recubrimiento por extrusión sobre dicho sustrato tal como se define en esta invención.

[0109] Además, la presente invención trata también sobre el uso del artículo de la invención como material de envasado, en particular como material de envasado para productos alimenticios y/o médicos.

[0110] A continuación, la presente invención se describe por medio de ejemplos.

Ejemplos

A. Métodos de medición

[0111] 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.

Cuantificación de microestructuras por espectroscopia de NMR

[0112] Para cuantificar la isotacticidad, la regio-regularidad y el contenido de comonómeros de los polímeros se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) cuantitativa.

[0113] Se grabaron espectros de NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en el estado fundido usando un espectrómetro de NMR Bruker Advance III 500, que funcionaba respectivamente a 500,13 y 125,76 MHz para ^1H y ^{13}C . Todos los espectros se grabaron usando un cabezal de sonda de giro al ángulo mágico (MAS) de 7 mm, optimizada para ^{13}C , a 180 °C, usando gas nitrógeno para todos los componentes neumáticos. Un rotor de MAS de circonia de diámetro exterior de 7 mm se llenó con aproximadamente 200 mg de material y se hizo girar a 4 kHz. Se usó excitación de un solo impulso, normalizada, utilizando el NOE con retardos de recirculación cortos (según se describe en *Macromolecules* 2004, 37,813, de Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., y en *Macromol. Chem. Phys.* 2006,207,382, de Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M.) y el esquema de desacoplamiento de RS-HEPT (según se describe en *J. Mag. Resn.* 2005,176,239, de Filip, X., Tripon, C., Filip, C., y en *Mag. Res. in Chem.*2007,45,S1,S198, de Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S.P.). Se adquirió un total de 1.024 (1k) transitorios por espectros.

[0114] Se procesaron espectros de NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa, los mismos se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos están referidos internamente a la péntada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

[0115] La distribución de la tacticidad se cuantificó a través de integración de la región de metilo en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, corrigiendo cualquier señal no relacionada con las estereo-secuencias de propeno insertadas primarias (1,2), según se describe en *Prog. Polym. Sci.* 2001,26,443, de Busico, V., Cipullo, R., y en *Macromolecules* 1997, 30,6251, de Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L.

[0116] Se observaron señales características correspondientes a regio-defectos (Chem. Rev. 2000,100,1253, de Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F.). La influencia de los regio-defectos sobre la cuantificación de la distribución de la tacticidad se corrigió mediante su extracción de integrales de regio-defectos representativas con respecto a integrales específicas de las estereo-secuencias.

[0117] La isotacticidad se determinó en el nivel de las tríadas y se comunicó como el porcentaje de tríada isotáctica mm con respecto a todas las secuencias de tríadas:

$$\%mm = (mm / (mm +mr+rr))*100$$

[0118] Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-hexeno, y se calculó el contenido de 1-hexeno como el porcentaje molar de 1-hexeno en el polímero, H(% molar), según:

$$[H] = H_{tot} / (P_{gog} + H_{tot})$$

5
donde:

$$H_{tot} = I(\alpha B_4)/2 + 1(\alpha\alpha B_4)x2$$

10 donde I(αB_4) es la integral de los sitios de αB_4 a 44,1 ppm, que identifica el 1-hexeno aislado incorporado en secuencias PPHPP, e I($\alpha\alpha B_4$) es la integral de los sitios de $\alpha\alpha B_4$ a 41,6 ppm, que identifica el 1-hexeno incorporado consecutivamente en secuencias PPHHPP. P_{tot} = integral de todas las áreas de CH₃ en la región de metilo con corrección aplicada en relación con la subestimación de otras unidades de propeno que no se han tenido en cuenta en esta región y la sobreestimación debida a otros sitios hallados en esta región, y H(% molar) = 100x[H]

15 que a continuación se convierte en % peso usando la correlación

$$H(\% \text{ peso}) = (100xH\% \text{ molar}x84,16)/(H\% \text{ molar}x84,16+(100-H\% \text{ molar})x42,08)$$

20 **[0119]** A partir de la relación entre el contenido de hexeno presente en secuencias comonoméricas incorporadas aisladas (PPHPP) y consecutivas (PPHHPP) se sugiere una distribución estadística:

$$[HH] < [H]^2$$

25 **Mw, Mn, MWD**

[0120] Mw/Mn/MWD se miden mediante Cromatografía de Permeación en gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

30 **[0121]** El peso molecular medio en peso (Mw), el peso molecular promedio en número (Mn) y la distribución de pesos moleculares (MWD = Mw/Mn) se miden con un método basado en la ISO 16014-1:2003 y la ISO 16014-4:2003. Se usa un instrumento GPCV 2000 de Waters Alliance equipado con un detector de índices de refracción y un viscosímetro en línea, con 3 x columnas de gel de TSK (GMXL-HT) de Tosohaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L de 2,6-Di tert butil-4-metil-fenol) como disolvente a 145 °C y un caudal constante de 1 mL/minuto. Se inyectan 216,5 μ L de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibra usando una calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de entre 0,5 kg/mol y 11 500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno anchos bien caracterizados. Todas las muestras se preparan disolviendo entre 5 y 10 mg de polímero en 10 mL (a 160 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniéndolos durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

40 **Índice de fluidez (MFR)**

[0122] Los índices de fluidez se miden con una carga de 2,16 kg (MFR₂) a 230 °C. El índice de fluidez es aquella cantidad de polímero en gramos que extruye el aparato de ensayo normalizado a la ISO 1133, en 10 minutos, a una temperatura de 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

[0123] Cálculo del índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno (B):

$$MFR(B) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(P)) - w(A) \times \log(MFR(A))}{w(B)} \right]}$$

50
en donde

w(A) es la fracción en peso del polipropileno (A),

55 w(B) es la fracción en peso del copolímero de propileno (B),

MFR(A) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 minutos], medido de acuerdo con la ISO 1133, del polipropileno (A),

60 MFR(P) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 minutos], medido de acuerdo con la ISO 1133, de la composición de copolímero de propileno (P),

MFR(B) es el índice de fluidez calculado MFR₂ (230 °C) [en g/10 minutos] del copolímero de propileno (B).

Fracción soluble en xileno en frío (XCS % peso)

5 **[0124]** La fracción soluble en xileno en frío (XCS) se determina a 23 °C de acuerdo con la ISO 6427.

Solubles en hexano

Sección FDA 177.1520

10 **[0125]** Se adiciona 1 g de una película polimérica de 100µm de espesor a 400 ml de hexano a 50°C durante 2 horas mientras se agita con un refrigerante de reflujo.

[0126] Después de 2 horas, la mezcla se filtra inmediatamente con un papel de filtro n.º 41.

15 **[0127]** El precipitado se recoge en un recipiente de aluminio y el hexano residual se evapora en un baño de vapor bajo flujo de N₂.

[0128] La cantidad de solubles en hexano se determina mediante la fórmula

20
$$((\text{peso muestra} + \text{peso crisol}) - (\text{peso crisol})) / (\text{peso muestra}) \cdot 100.$$

[0129] Se miden la **temperatura de fusión T_m**, la **temperatura de cristalización T_c**, con calorimetría 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 endotérmicos y exotérmicos.

25 **[0130]** Se midieron también la entalpía de fusión y de cristalización (**H_m** y **H_c**) mediante el método DSC según la ISO 11357-3.

30 **Porosidad:** BET con gas N₂, ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000;

preparación de las muestras: a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

35 **Área superficial:** BET con gas N₂, ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000: preparación de las muestras a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

Módulo de tracción:

40 **[0131]** Los módulos de tracción en la dirección de la máquina y transversal se determinaron de acuerdo con la ISO 527-3 sobre películas con un espesor de 100 µm a una velocidad del travesaño de 1 mm/minuto.

45 **[0132]** Posteriormente, se determinó el alargamiento de rotura en la dirección de la máquina y transversal de acuerdo con la ISO 527-3 sobre las mismas muestras usando una velocidad del travesaño de 50 mm/minuto. La velocidad de la prueba se cambió después de una deformación del 0,25%. Se usó una muestra de tipo 2 de acuerdo con la ISO 527-3 en forma de tiras con una anchura de 15 mm y una longitud de 200 mm.

Técnica de Segregación Isotérmica por Pasos (SIST)

50 **[0133]** La cristalización isotérmica para el análisis SIST se realizó en un DSC TA820 Mettler sobre muestras de 3±0,5 mg a temperaturas decrecientes entre 200 °C y 105 °C.

- 55 (i) Las muestras se fundieron a 225 °C durante 5 minutos,
 (ii) a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 145 °C
 (iii) se mantuvieron durante 2 horas a 145 °C,
 (iv) a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 135 °C
 (v) se mantuvieron durante 2 horas a 135 °C,
 (vi) a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 125 °C
 (vii) se mantuvieron durante 2 horas a 125 °C,
 (viii) a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 115 °C
 60 (ix) se mantuvieron durante 2 horas a 115 °C,
 (x) a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 105 °C
 (xi) se mantuvieron durante 2 horas a 105 °C.

65 **[0134]** Después de la última etapa, la muestra se enfrió con 80 °C/minuto hasta -10 °C, y se obtuvo la curva de fusión calentando la muestra enfriada a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto hasta 200 °C. Todas las

mediciones se realizaron en una atmósfera de nitrógeno. La entalpía de fusión se registra en función de la temperatura y se evalúa a través de la medición de la entalpía de fusión de fracciones que se funden en intervalos de temperatura de entre 50 y 60 °C; entre 60 y 70 °C; entre 70 y 80 °C; entre 80 y 90 °C; entre 90 y 100 °C; entre 100 y 110 °C; entre 110 y 120 °C; entre 120 y 130 °C; entre 130 y 140 °C; entre 140 y 150 °C; entre 150 y 160 °C; entre 160 y 170 °C; entre 170 y 180 °C; entre 180 y 190 °C; entre 190 y 200 °C.

[0135] La curva de fusión del material cristalizado de esta manera se puede usar para calcular la distribución del espesor laminar de acuerdo con la ecuación de Thomson-Gibbs (Ec. 1).

$$T_m = T_0 \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_0 \cdot L} \right) \quad (1)$$

en la que $T_0 = 457\text{K}$, $\Delta H_0 = 134 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, $\sigma = 49,6 \times 10^{-3} \text{ J/m}^3$ y L es el espesor laminar.

Temperatura de inicio del sellado (SIT); temperatura final del sellado (SET), intervalo de sellado:

[0136] El método determina el intervalo de temperaturas de sellado (intervalo de sellado) de películas de polipropileno, en particular películas sopladas o películas fundidas moldeadas. 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.

[0137] 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 $> 3 \text{ N}$. El límite superior (temperatura final de sellado (SET)) se alcanza cuando las películas se pegan al dispositivo de sellado.

[0138] El intervalo de sellado se determina en una Máquina de Sellado Universal J&B Tipo 3000 con una película de $100 \mu\text{m}$ de espesor con los siguientes parámetros adicionales:

Anchura de la muestra:	25,4 mm
Presión de Sellado:	0,1 N/mm ²
Tiempo de sellado:	0,1 s
Tiempo de enfriamiento:	99 s
Velocidad de pelado:	10 mm/s
Temperatura de inicio:	80 °C
Temperatura final:	150 °C
Incrementos:	10 °C

[0139] La muestra se sella A con A en cada temperatura de la barra de sellado y se determina la resistencia (fuerza) de sellado en cada paso.

[0140] Se determina la temperatura en la que la resistencia de sellado alcanza 3 N.

Fuerza de pegajosidad en caliente (hot tack):

[0141] La fuerza de pegajosidad en caliente se determina en un Aparato para Ensayos de Pegajosidad en Caliente J&B con una película de $100 \mu\text{m}$ de espesor con los siguientes parámetros adicionales:

Anchura de la muestra:	25,4 mm
Presión de Sellado:	0,3 N/mm ²
Tiempo de Sellado:	0,5 s
Tiempo de enfriamiento:	99 s
Velocidad de Pelado:	200 mm/s
Temperatura inicial:	90 °C
Temperatura final:	140 °C
Incrementos:	10 °C

[0142] Se determina y se anota la máxima fuerza de pegajosidad en caliente, es decir, el máximo de un diagrama de fuerza/temperatura.

Energía de penetración total:

[0143] La resistencia al impacto de las películas se determina mediante el método "Dynatest" de acuerdo con la ISO 7725-2 sobre películas fundidas moldeadas monocapa con un espesor de $100 \mu\text{m}$. El valor "Wbreak" [J/mm] representa la energía de penetración total por mm de espesor que puede absorber una película antes de romperse. Cuanto mayor es este valor, más duro será el material.

B. Ejemplos

5 **[0144]** Los polímeros de la tabla 1 se han producido en una planta piloto de PP Borstar en un proceso de polimerización de dos etapas que comienza en un reactor de bucle de fase en masa seguida por una polimerización en un reactor de fase gaseosa, variando el peso molecular así como el contenido de etileno y hexeno mediante alimentaciones apropiadas de hidrógeno y comonómeros. El catalizador usado en el proceso de polimerización fue un catalizador metalocénico según se describe en el ejemplo 1 del documento EP 1 741 725 A1.

Tabla 1: preparación de los ejemplos

		CE 1	CE 2	CE 3	IE 1	IE 2	IE 3
Bucle							
MFR ₂	[g/10 min]	6,0	10,3	9,5	0,9	0,9	1,1
C6	[% peso]	0,0	2,2	2,9	0,0	0,0	0,0
C2	[% peso]	2,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
XCS	[% peso]	1,8	1,1	0,7	0,7	0,9	1,0
GPR							
MFR ₂	[g/10 min]	5,8	5,5	5,7	67,4	52,3	27,5
C6	[% peso]	0,0	6,9	9,3	5,2	6,9	7,6
C2	[% peso]	3,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
XCS	[% peso]	6,2	1,5	9,5	1,4	1,7	4,2
Proporción bucle/GPR	[%]	59/41	64/36	69/31	42/58	42/58	38/62
FINAL							
C6	[% peso]	0,0	3,9	4,9	3,0	4,0	4,7
C2	[% peso]	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
XCS	[% peso]	3,7	1,3	3,4	1,1	1,3	3,0
Hexano	[% peso]	1,5	0,8	1,0	0,8	1,0	1,2
MFR ₂	[g/10 min]	5,9	8,1	8,1	11,0	9,5	8,1
Mw	[kg/mol]	-	206	183	186	218	197
MWD	[-]	3,0	3,0	2,7	2,7	3,5	3,4
Tm	[°C]	135	134	131	147	148	148
Tc	[°C]	99	98	97	106	102	98
Bucle define el polipropileno (A) GPR define el copolímero de propileno (B) Final define el copolímero de propileno (P) C6 es el contenido de 1-hexeno C2 es el contenido de etileno							

Tabla 2: propiedades de los ejemplos

		CE 1	CE 2	CE 3	IE 1	IE 2	IE 3
FINAL							
TM (MD)	[MPa]	482	527	485	589	541	495
TM (TD)	[MPa]	497	525	483	582	531	503
SIT	[°C]	112	110	104	112	110	104
SET	[°C]	120	122	120	126	128	128
SET - SIT	[°C]	8	12	16	14	18	24
ST	[°C]	105	90	85	120	100	100
HTF	[N]	1,4	3,3	3,4	3,2	2,2	3,1
TPE	[J/mm]	16,0	14,7	16,6	8,3	8,7	12,0
TM (MD) es el módulo de tracción en la dirección de la máquina TM (TD) es el módulo de tracción en la dirección transversal SIT es la temperatura de inicio del sellado térmico SET es la temperatura final del sellado térmico SET – SIT es la diferencia de SET y SIT ST es la temperatura de sellado HTF es la fuerza de pegajosidad en caliente TPE es la energía de penetración total							

Tabla 3: datos de SIST del ejemplo comparativo 2

Intervalo de temperaturas	Intervalo de espesores laminares	delta H	Fracción en peso
[°C]	[nm]	[J/g]	[% peso]
61 - 100	2,0 - 2,9	12,09	16,73
111 - 120	3,0 - 3,8	7,26	10,04
121 - 130	3,9 - 4,6	14,55	20,13
131 - 140	4,7 - 5,6	28,08	38,85
141 - 150	5,7 - 7,4	10,30	14,25

Tabla 4: datos de SIST del ejemplo 2 de la invención

Intervalo de temperaturas	Intervalo de espesores laminares	delta H	Fracción en peso
[°C]	[nm]	[J/g]	[% peso]
61 - 100	2,0 -2,9	14,15	16,95
111 - 120	3,0-3,8	6,85	8,21
121 - 130	3,9 -4,6	8,00	9,58
131 - 140	4,7 -5,6	25,29	30,29
141 - 150	5,7 -7,4	29,19	34,97

REIVINDICACIONES

1. Composición de copolímero de propileno (P) que comprende
- 5 (a) un polipropileno (A) que tiene un contenido de comonómeros no mayor que el 1,0% en peso, los comonómeros son α -olefinas C₅ a C₁₂, y
(b) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonómeros de entre el 4,0 y el 20,0% en peso, los comonómeros son α -olefinas C₅ a C₁₂,
en donde además
- 10 (i) la composición de copolímero de propileno (P) tiene un contenido de comonómeros de por lo menos el 2,5% en peso, los comonómeros son α -olefinas C₅ a C₁₂,
(ii) la relación MFR (A)/MFR (P) está por debajo de 1,0
en donde
- 15 MFR (A) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 minutos] medido de acuerdo con la ISO 1133 del polipropileno (A),
MFR (P) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 minutos] medido de acuerdo con la ISO 1133 de la composición de copolímero de propileno (P), y
- 20 (iii) opcionalmente la relación de pesos del polipropileno (A) con respecto al copolímero de propileno (B) está en el intervalo de entre 30/70 y 70/30.
2. Composición de copolímero de propileno (P) según la reivindicación 1, en donde la composición de copolímero de propileno (P) comprende
- 25 (a) por lo menos un 20,0% en peso de una fracción cristalina que tiene un espesor laminar de por lo menos 5,7 nm, y
(b) por lo menos un 10,0% en peso de una fracción cristalina que tiene un espesor laminar por debajo de 3,0 nm,
dichas fracciones cristalinas se determinan mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).
3. Composición de copolímero de propileno (P)
- 35 (a) que tiene un contenido de comonómeros de entre el 2,5 y el 15,0% en peso, los comonómeros son α -olefinas C₅ a C₁₂,
(b) que comprende por lo menos un 20,0% en peso de una fracción cristalina que tiene un espesor laminar de por lo menos 5,7 nm, y
(c) que comprende por lo menos un 10,0% en peso de una fracción cristalina que tiene un espesor laminar por debajo de 3,0 nm,
dichas fracciones cristalinas se determinan mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).
4. Composición de copolímero de propileno (P) según la reivindicación 3, en donde la composición de copolímero de propileno (P) comprende
- 45 (a) un polipropileno (A) que tiene un contenido de comonómeros no mayor que el 1,0% en peso, los comonómeros son α -olefinas C₅ a C₁₂, y
(b) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonómeros de entre el 4,0 y el 20,0% en peso, los comonómeros son α -olefinas C₅ a C₁₂,
en donde además
- 50 (i) la relación MFR (A) / MFR (P) está por debajo de 1,0
en donde
- 55 MFR (A) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 minutos] medido de acuerdo con la ISO 1133 del polipropileno (A),
MFR (P) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 minutos] medido de acuerdo con la ISO 1133 de la composición de copolímero de propileno (P), y
- 60 (ii) opcionalmente la relación de pesos del polipropileno (A) con respecto al copolímero de propileno (B) está en el intervalo de entre 30/70 y 70/30.
5. Composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de copolímero de propileno (P) tiene
- 65

- (a) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 2,0 y 50,0 g/10 minutos, y/o
 (b) una temperatura de fusión T_m de por lo menos 140 °C,
 y/o
 (c) un contenido de solubles en xileno (XCS), determinado a 23 °C según la ISO 6427, por debajo del 3,5% en peso
 y/o
 (d) un contenido de solubles en hexano en caliente (HHS), determinado de acuerdo con la FDA 177.1520, no mayor del 2,5% en peso.
6. Composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de copolímero de propileno (P) comprende solamente una α -olefina seleccionada del grupo de α -olefina C_5 , α -olefina C_6 , α -olefina C_7 , α -olefina C_8 , α -olefina C_9 , α -olefina C_{10} , α -olefina C_{11} , y α -olefina C_{12} , preferentemente la composición de copolímero de propileno (P) es un copolímero de propileno 1-hexeno.
7. Composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de copolímero de propileno (P) tiene
- (a) una distribución del peso molecular (MWD), medida por cromatografía de permeación en gel (GPC), no mayor que 4,0,
 y/o
 (b) una temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico no mayor que 120 °C,
 y/o
 (c) un intervalo de termosellado de por lo menos 13 °C,
 y/o
 (d) cumple la ecuación (I)
- $$T_m - SIT \geq 28 \text{ °C} \quad (I)$$
- en donde
- SIT es la temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico, dada en grados centígrados [°C], de la composición de copolímero de propileno (P), y
 T_m es la temperatura de fusión, dada en grados centígrados [°C], de la composición de copolímero de propileno (P).
8. Composición de copolímero de propileno (P) según la reivindicación 1 ó 4, en la que el polipropileno (A)
- (a) es un homopolímero de propileno
 y/o
 (b) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, no mayor que 5,0 g/10 minutos,
 y/o
 (c) tiene un contenido de solubles en xileno (XCS) por debajo del 2,0% en peso.
9. Composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1, 2, 4 a 8, en la que el copolímero de propileno (B)
- (a) comprende, preferentemente solo comprende, 1-hexeno como comonomero,
 y/o
 (b) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, mayor que 10,0 g/10 minutos.
10. Composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1, 4, y 9, en la que el copolímero de propileno (B) es un copolímero de propileno aleatorio (B).
11. Composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de copolímero de polipropileno (P) se ha obtenido mediante un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15.
12. Película, preferentemente película orientada biaxialmente o película fundida moldeada, que comprende una composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11.
13. Sustrato recubierto por extrusión que comprende un recubrimiento, comprendiendo dicho recubrimiento una composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11.

14. Proceso para la preparación de una composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, en el que el proceso es un proceso de polimerización secuencial que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie, en donde dicho proceso comprende las etapas de

(A) polimerizar en un primer reactor (R-1), que es un reactor de suspensión (SR), preferentemente un reactor de bucle (LR), propileno y opcionalmente por lo menos una α -olefina C₅ a C₁₂, obteniendo un polipropileno (A) según se define en la reivindicación 1, 4 u 8,

(B) transferir dicho polipropileno (A) a un segundo reactor (R-2), que es un reactor de fase gaseosa (GPR-1),

(C) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicho primer polipropileno (A) propileno y por lo menos una α -olefina C₅ a C₁₂, obteniendo un copolímero de propileno (B) según se define en la reivindicación 1, 4 ó 9, formando dicho polipropileno (A) y dicho copolímero de propileno (B) la composición de copolímero de propileno (P) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,

en donde además

en el primer reactor (R-1) y el segundo reactor (R-2), la polimerización tiene lugar en presencia de un sistema catalizador sólido (SCS), comprendiendo dicho sistema catalizador sólido (SCS)

(i) compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en donde

“M” es circonio (Zr) o hafnio (Hf),

cada “X” es independientemente un σ -ligando aniónico monovalente,

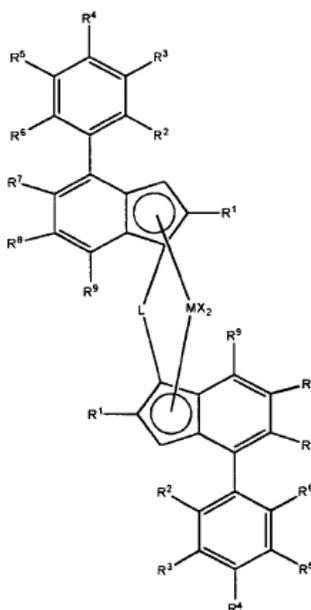
cada “Cp” es un ligando orgánico (L) seleccionado independientemente del grupo consistente en ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahydroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido, y fluorenilo sustituido, dichos ligandos orgánicos (L) coordinan al metal de transición (M),

“R” es un grupo puente que enlaza dichos ligandos orgánicos (L),

“n” es 1 ó 2, preferentemente 1, y

(ii) opcionalmente un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), preferentemente un cocatalizador (Co) que comprende un compuesto de Al.

15. Proceso según la reivindicación 14, en el que el compuesto de metal de transición de fórmula (I) es un compuesto de organo-circonio de fórmula (I')



en donde

M es circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferentemente circonio (Zr),

X son ligados con un enlace σ con el metal "M",

5 R^1 son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo consistente en alquilo C_1-C_{20} saturado lineal, alquilo C_1-C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1-C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1-C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} , y arilalquilo C_7-C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} saturado lineal, alquilo C_1-C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1-C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1-C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} , y arilalquilo C_7-C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), R^7 y R^8 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} saturado lineal, alquilo C_1-C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1-C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1-C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{10} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR^{10}_3 , GeR^{10}_3 , OR^{10} , SR^{10} y NR^{10}_2 , en donde

20 R^{10} se selecciona del grupo consistente en alquilo C_1-C_{20} saturado lineal, alquilo C_1-C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1-C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1-C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} , y arilalquilo C_7-C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), y/o siendo R^7 y R^8 opcionalmente parte de un sistema anular de carbonos C_4 a C_{20} junto con los carbonos de indenilo a los cuales están unidos, opcionalmente un átomo de carbono se puede sustituir por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

25 R^9 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} saturado lineal, alquilo C_1-C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1-C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1-C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} , OR^{10} , y SR^{10} , en donde

30 R^{10} es tal como se ha definido anteriormente,

L es un grupo bivalente que puentea los dos ligados de indenilo, siendo L preferentemente una unidad de C_2R_4 o un SiR_2 ó GeR_2 , en donde,

35 R se selecciona del grupo consistente en H, alquilo C_1-C_{20} saturado lineal, alquilo C_1-C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1-C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1-C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} o arilalquilo C_7-C_{20} que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC).

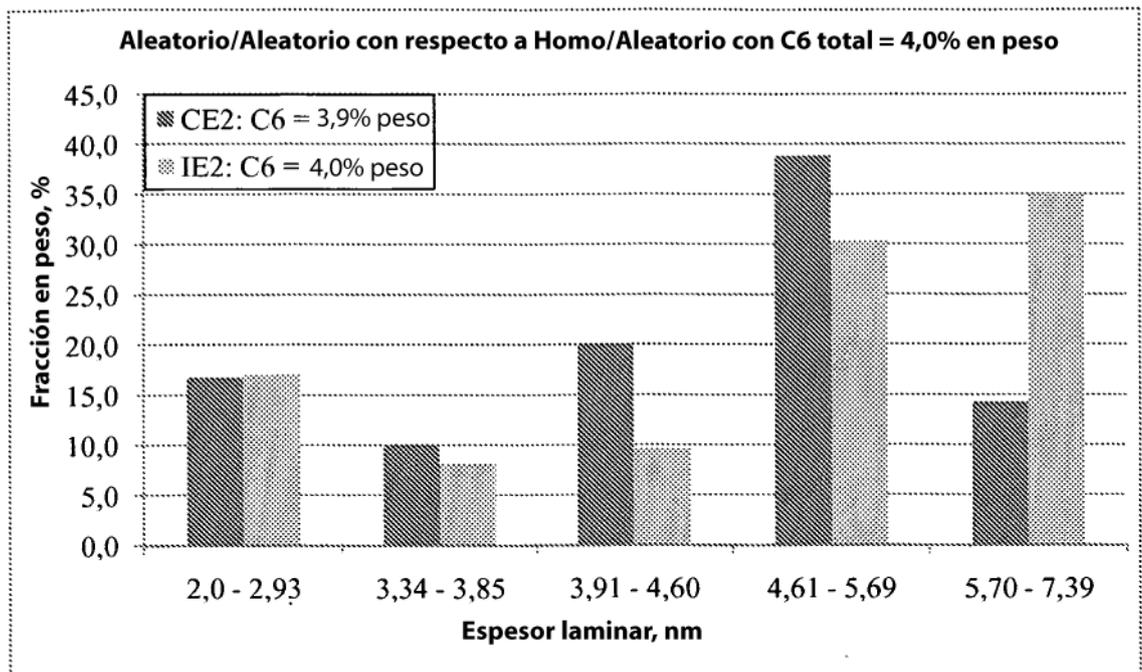


Figura 1: SIST del ejemplo comparativo 2 (CE 2) y el ejemplo de la invención 2 (IE 2)