

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 782**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04751850 .1**

96 Fecha de presentación: **10.05.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1620505**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2006**

54 Título: **Composición de resinas de polipropileno**

30 Prioridad:

08.05.2003 US 468915 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

28.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

28.12.2012

73 Titular/es:

**LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH
(100.0%)
Gottlieb-Daimler-Str. 8
68165 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

**MAIER, RALPH-DIETER;
GALIATSATOS, VASSILIOUS;
ROESSNER, DEAN ANTHONY y
SETTY, SUSAN PATRICIA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 393 782 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 resinas de polipropileno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de resinas de polipropileno y en particular a composiciones de resinas de polipropileno adecuadas para aplicaciones de hermetización por calor.

Antecedentes de la invención

10 Las películas de polipropileno ("PP") se usan extensamente como materiales de envasado, en especial de alimentos. El revestimiento, la estratificación o la extrusión conjunta de una película que sirve de sustrato, con una película producida con una resina que puede hermetizarse por calor, proporciona una película que puede hermetizarse por calor. Los materiales empleados tradicionalmente en aplicaciones de hermetización por calor son copolímeros al azar de polipropileno, isotácticos, con al menos una α -olefina de $C_2 - C_{20}$ más, distinta de propileno, producida usando catalizadores Ziegler/Natta ("ZN"), Con objeto de simplificar la descripción, a los copolímeros al azar de propileno y etileno se hará referencia como copolímeros al azar de C_3/C_2 , a los copolímeros al azar de propileno y 1-buteno se hará referencia como copolímeros al azar de C_3/C_4 y a las copolímeros al azar de propileno, etileno y 1-buteno se hará referencia como copolímeros al azar de $C_3/C_2/C_4$.

15 A los copolímeros al azar de propileno y una segunda α -olefina superior al etileno se hará referencia como copolímeros al azar de C_3/C_x-C_y , en cuya fórmula x indica la cantidad mínima de átomos de carbono de que puede estar comprendida dicha segunda α -olefina superior e y indica la cantidad máxima de átomos de carbono de que puede estar compuesta dicha segunda α -olefina superior. Por ejemplo, la expresión copolímeros al azar de C_3/C_4-C_8 comprende copolímeros al azar de C_3/C_4 , copolímeros al azar de C_3/C_5 , copolímeros al azar de C_3/C_6 , copolímeros al azar de C_3/C_7 y copolímeros al azar de C_3/C_8 . A los copolímeros al azar de propileno, etileno y una tercera α -olefina superior se hará referencia como copolímeros al azar de $C_3/C_2/C_x-C_y$, en cuya fórmula x indica la cantidad mínima de átomos de carbono de que puede estar compuesta dicha tercera α -olefina superior e y indica la cantidad máxima de átomos de carbono de que puede estar comprendida dicha tercera α -olefina superior. Por ejemplo, la expresión copolímeros al azar de $C_3/C_2/C_4-C_6$ comprende copolímeros al azar de $C_3/C_2/C_4$, copolímeros al azar de $C_3/C_2/C_5$ y copolímeros al azar de $C_3/C_2/C_6$.

20 Con objeto de cumplir su función como un buen agente de hermetización por calor, una resina debe tener una temperatura de iniciación del cierre ("SIT") baja. Asimismo, tanto material como sea posible debe permanecer sin fundir a temperaturas más altas con objeto de asegurar la integridad dimensional de la capa de hermetización situada sobre la capa que sirve de sustrato durante el tratamiento. Además, la presencia de niveles altos de material amorfo de peso molecular bajo soluble o que puede ser extraído por disolventes orgánicos tales como xileno y hexano, respectivamente, no debe ser demasiado alta con objeto de evitar la contaminación de los alimentos. Por otra parte, el caudal de la masa fundida (MFR) de una composición de una capa de hermetización no debe exceder de un valor crítico. De otro modo, no puede ser procesada para obtener una película o una capa de una película de dos o varias capas. Finalmente, la rigidez de una composición de una capa de hermetización, expresada habitualmente en términos del módulo E, debe ser tan alta como sea posible con objeto de dotar a la película de resistencia mecánica.

25 Los grados típicos de las capas de hermetización son copolímeros al azar de C_3/C_2 , C_3/C_4 y $C_3/C_2/C_4$. Una SIT baja está relacionada con que cantidades grandes del material de la capa de hermetización funda a temperaturas tan bajas como sea posible, pero superiores a la temperatura ambiente. En los copolímeros al azar de C_3/C_2 , C_3/C_4 y $C_3/C_2/C_4$, se consigue una SIT baja haciendo bajar el punto fusión mediante la introducción de comonómeros en la cadena principal del PP. Con objeto de retener la cristalinidad a las temperaturas típicas de procesamiento de las películas, una parte tan grande como sea posible debe permanecer sin fundir a temperaturas tan altas como sea posible. Como se sabe en la técnica, los requisitos mutuamente exclusivos de SIT baja y cantidades grandes de material sin fundir a temperaturas altas, solamente puede ser optimizado mediante la producción de mezclas de dos o más copolímeros al azar. Típicamente, uno de los componentes tiene un punto de fusión relativamente alto y un grado de cristalinidad relativamente alto, mientras que el otro componente posee un punto de fusión más bajo, un menor grado de cristalinidad y un nivel relativamente elevado de componentes indeseados, solubles/o que pueden ser extraídos. Estos componentes solubles o que pueden ser extraídos tienen consistencia amorfa y peso molecular bajo. Típicamente, el componente con el punto de fusión superior es un copolímero al azar de C_3/C_2 , C_3/C_4 ó $C_3/C_2/C_4$, y el componente con el punto de fusión inferior es o bien un copolímero al azar de C_3/C_2 , C_3/C_4 o bien un copolímero al azar de $C_3/C_2/C_4$, con la excepción de que no se emplean, típicamente, mezclas de dos copolímeros al azar de C_3/C_2 diferentes, es decir, cuando el primer copolímero al azar de C_3/C_2 manifiesta un punto de fusión más alto y el segundo copolímero al azar de C_3/C_2 manifiesta un punto de fusión más bajo, debido a que los copolímeros al azar de C_3/C_2 contienen niveles elevados de componente solubles o que pueden ser extraídos en comparación con los copolímeros al azar de C_3/C_4 ó $C_3/C_2/C_4$, y el uso de dos componentes con niveles relativamente elevados de componentes solubles o que pueden ser extraídos podría conducir a composiciones con niveles exorbitantemente altos de materiales solubles o que pueden ser extraídos.

El documento EP 263 718-B1 se refiere a composiciones de baja cristalinidad de copolímeros al azar de propileno que comprenden mezclas de copolímeros de $C_3/C_2/C_4-C_{20}$ y C_3/C_4-C_{20} . Los niveles de componentes solubles en xileno y que pueden ser extraídos con n-hexano, de estas composiciones, necesitan mejora.

5 El documento EP 483 523-B1 se refiere a composiciones basadas en copolímeros de propileno cristalinos que comprenden mezclas de copolímeros al azar de C_3/C_4-C_6 y $C_3/C_2/C_4-C_8$ o mezclas de copolímeros al azar de C_3/C_4-C_8 y C_3/C_2 . El equilibrio del nivel de componentes que pueden ser extraídos, en particular componentes que pueden ser extraídos con hexano, y la SIT de estas composiciones, no es satisfactorio. Además, las composiciones con SIT baja necesitan cantidades de $\geq 35\%$ de la fracción de cristalinidad baja. Esto limita a procesos especiales la producción a gran escala de tales composiciones, según se describe en el documento EP 483 523-B1 y en la publicación de P. Giusti, L. Lazzeri, N. Barbani, L. Lelli, S. DePetris y M.G. Gascone en Macromol, Symp. 78, 285-297 (1994).

15 El documento EP 560 326-B1 se refiere a composiciones semicristalinas de poliolefinas que comprenden mezclas de copolímeros al azar de C_3/C_4-C_{10} y C_3/C_4-C_{10} . El equilibrio entre SIT y el nivel de materiales solubles así como la turbiedad de estas composiciones, necesitan mejora. Además, las composiciones de SIT baja necesitan cantidades de $\geq 35\%$ de la fracción de cristalinidad baja. Esto limita a procesos especiales la producción a gran escala de tales composiciones, como se ha descrito antes.

20 El documento EP 674 991-B1 se refiere a composiciones cristalinas de polímeros de propileno que comprenden copolímeros al azar de C_3/C_2 y $C_3/C_2/C_4-C_8$. El nivel de componentes que pueden ser extraídos con hexano y la SIT de estas composiciones necesitan mejora. Además, las composiciones con SIT baja necesitan cantidades de $\geq 35\%$ de la fracción de cristalinidad baja. Esto limita a procesos especiales la producción a gran escala de tales composiciones, según se ha descrito antes.

25 El documento EP 780 432-B1 se refiere a composiciones basadas en polímeros de propileno que comprenden mezclas de copolímeros al azar de $C_3/C_2/C_4$ y $C_3/C_2/C_4$ ó mezclas de copolímeros al azar de C_3/C_4 y $C_3/C_2/C_4$. El equilibrio entre SIT y el nivel de componentes que pueden ser extraídos con hexano de estas composiciones, necesita mejora.

El documento EP 881 239-B1 se refiere a copolímeros al azar de $C_3/C_2/C_4$. Estos grados necesitan mejora de la SIT.

El documento WO 98/58971 se refiere a la producción de películas de copolímeros al azar de $C_3/C_2/C_4-C_6$. Estos copolímeros al azar necesitan mejora de la SIT.

30 El documento WO 00/11076 se refiere a composiciones cristalinas de copolímeros de propileno que comprenden mezclas de copolímeros al azar de C_3/C_2 o C_3/C_4-C_8 o $C_3/C_2/C_4-C_8$ con copolímeros al azar de C_3/C_4-C_8 o $C_3/C_2/C_4-C_8$. Estas composiciones necesitan mejora del nivel de componentes que pueden ser extraídos, en especial de componentes que pueden ser extraídos con hexano. Por otra parte, las resinas obtenidas según el procedimiento de polimerización de WO 00/11076 necesitan ser sometidas a un tratamiento de peroxidación con objeto de hacer descender hasta el nivel deseado la cantidad de componentes que pueden ser extraídos. Esto hace que el procedimiento para su producción sea más caro que los procesos que no requieren una etapa de tratamiento peroxidado.

35 El documento WO 02/44251 se refiera al uso de composiciones de polímeros que comprenden copolímeros al azar de $C_3/C_2/C_4-C_8$ para la producción de películas. Dado que estas composiciones están dirigidas a películas con un equilibrio mejorado de propiedades mecánicas, la SIT no es competitiva con la SIT de composiciones de hermetización baja. También, el equilibrio entre el módulo de tensión y el nivel de componentes solubles necesita mejora. El documento WO-A-02/32985 describe espumas preparadas a partir de composiciones de copolímeros de propileno.

45 Si bien la gran mayoría de composiciones de capas de hermetización se basa en catalizadores ZN, se han descrito algunas composiciones que están basadas en catalizadores metalocénicos. Con objeto de simplificar la descripción, las expresiones "producidas usando catalizadores metalocénicos" o "basadas en catalizadores metalocénicos" estarán representadas en la exposición que sigue mediante la expresión "basada en metaloceno". Para una buena composición de una capa de hermetización basada en metaloceno, se aplican los mismos principios que para una composición basada en ZN: los requisitos mutuamente exclusivos de SIT baja y cantidades grandes de material sin fundir a temperaturas altas, solamente pueden ser optimizados mediante la producción de mezclas de dos o más copolímeros al azar. Es sabido en la técnica que los copolímeros basados en metaloceno contienen niveles más bajos de componentes solubles que sus análogos basados en ZN. No obstante, la introducción de fracciones de materiales amorfos de peso molecular bajo en las composiciones de capas de hermetización basadas en metaloceno, en el estado actual de la técnica, que comprenden dos o más componentes, ha sido inevitable y todavía es demasiado alta en lo que respecta a aplicaciones de envasado de alimentos.

55 En la solicitud de patente de EE.UU. 2002/0176974-A1, se describen películas de polímeros de cierre por calor que comprenden una capa de película formada a partir de un copolímero al azar de C_3/C_2 isotáctico basado en metaloceno. Estas películas necesitan mejora en la SIT.

En el documento EP 982 328-B1, se describen composiciones de resinas de polipropileno que comprenden un componente de polipropileno y un componente de copolímero al azar de C₃/C₂. La finalidad principal de estas composiciones es su uso como hermetizantes en sentido más amplio, por ejemplo, como agentes que mejoran el cierre por calor. Sin embargo, son inadecuadas para actuar como capa de hermetización que está sola (como parte de una película moldeada de dos o más capas o de una película orientada biaxialmente) debido a su elevado MFR y altos niveles de componentes que pueden ser extraídos. Además, tales composiciones contienen desde 50 a 99% en peso de los copolímeros al azar de C₃/C₂. Esto limita a procesos especiales la producción a gran escala de tales composiciones, según se ha descrito anteriormente en esta memoria o en el documento EP 982 328-B1.

Un objeto de la invención es eliminar las desventajas del estado actual de la técnica haciendo disponibles composiciones de resinas de polipropileno adecuadas para aplicaciones de hermetización por calor y que tengan a SIT comparables, niveles de componentes que pueden ser extraídos con hexano más bajos que los de las composiciones de polipropileno del estado actual de la técnica o que tengan, a niveles comparables de componentes que pueden ser extraídos con hexano, SITs más bajas que las de las composiciones de polipropileno del estado de la técnica o que tengan una combinación de SIT más baja y niveles de componentes que pueden ser extraídos inferiores a los de las composiciones de polipropileno del estado actual de la técnica,

El objeto de la invención se consigue mediante composiciones de polipropileno que ponen de manifiesto fracciones solubles en xileno con peso molecular muy alto, y mediante composiciones de polipropileno que comprenden fracciones de cristalinidad ultrabaja, así como también un procedimiento de preparación de las composiciones de polipropileno.

Sumario de la invención

Se proporciona una composición de resinas de polipropileno particularmente adecuada para aplicaciones de hermetización por calor- Esta composición comprende mezclas de copolímeros al azar de propileno con una o más α -olefinas no propileno que tienen desde 2 a 20 átomos de carbono, en la que el primer componente de la mezcla representa 95-60% del peso de la composición y posee un punto de fusión más alto que el punto de fusión del segundo componente de la mezcla, que representa 5% a 40% del peso de la composición.

Al mismo nivel o a niveles más bajos de componentes que pueden ser extraídos con hexano, la SIT de la composición de la invención es hasta 10°C más baja que la SIT de los grados de las capas de hermetización del estado actual de la técnica, obtenidas en un solo reactor, producidas utilizando un reactor de operación en fase gaseosa agitado verticalmente. Esto hace que la presente invención ponga de manifiesto el mejor equilibrio entre SIT y el nivel de componentes que pueden ser extraídos con hexano en comparación con la técnica anterior.. Además, a pesar de la baja SIT, las películas o las capas de películas fabricadas partiendo de la composición de la presente invención, manifiestan excelentes propiedades mecánicas, en particular una alta rigidez.

La composición de la invención proporciona un mejor equilibrio entre la SIT, el nivel de componentes solubles y las propiedades mecánicas en comparación con la técnica anterior. Por otra parte, solo hasta el 40% en peso del material de cristalinidad inferior ha de ser producido en un segundo reactor o una segunda etapa de polimerización. Sobre todo, la cantidad de comonomero que ha de ser incorporada en la fracción de cristalinidad baja de la composición, es significativamente menor que la de la técnica anterior de SIT comparable. Esto constituye una ventaja importante para el proceso en fase gaseosa realizado agitando verticalmente en el que la producción de composiciones con las propiedades de las de la invención todavía no había sido posible. Otra ventaja importante es la naturaleza de los componentes solubles: mientras que en la técnica anterior los componentes solubles eran de baja masa molar, los componentes solubles de la invención tienen alto peso molecular. Esto significa que a niveles relativamente altos de componentes solubles en xileno, los componentes que pueden ser extraídos, de importancia alimentaria según FDA, son extraordinariamente bajos. Otra ventaja de la presente invención es el hecho de que sus composiciones comprenden fracciones de cristalinidad ultrabaja, no presente en las composiciones de la técnica anterior. Estas composiciones de cristalinidad ultrabaja proporcionan un excelente comportamiento de hermetización por calor.

En comparación con el documento EP 263 718-B1, los niveles de componentes solubles en xileno y de componentes que pueden ser extraídos con hexano de las composiciones de la presente invención, son más bajos. Comparados con los de las composiciones descritas en el documento EP 483 523-B1, los niveles de componentes que pueden ser extraídos con hexano de las composiciones de la presente invención, son más bajos. Además, mientras que en las composiciones del documento EP 483 523-B1 se requiere entre 35 y 70% en peso del componente de cristalinidad baja, en las composiciones de la presente invención la cantidad de material de bajo punto de fusión está solamente entre 5 y 40 % en peso. La cantidad de material de cristalinidad baja requerida en la composición de la presente invención es menor comparada con las de los documentos EP 560 326-B1 y EP 674 991-B1 en las que se requieren entre 40 y 80% en peso del material de cristalinidad baja. Por otra parte, comparado con las composiciones de EP 560 326-B1, el equilibrio entre la SIT y el nivel de componentes que pueden ser extraídos, es mejor en la presente invención, y comparado con los de el documento EP 674 991-B1 los niveles de componentes que pueden ser extraídos y las SITs son inferiores en las composiciones de la presente invención. En comparación con el documento WO 00/11076 en que es necesario que esté presente entre 20 y 80% en peso del componente de cristalinidad baja, y en que, además, ha de emplearse una etapa de degradación

peroxídica con objeto de obtener valores bajos de componentes que pueden ser extraídos y de la SIT, en las composiciones de la presente invención la cantidad de componente de punto de fusión bajo es 40% en peso como máximo y no se necesita etapa de degradación peroxídica. Esto facilita enormemente la producción de la composición de la presente invención. Además, las composiciones de la presente invención ponen de manifiesto niveles de materiales que pueden ser extraídos menores que los de las composiciones descritas en el documento WO 00/11076. Comparada con la del documento EP 780 432-B1, la cantidad de comonomero que ha de ser incorporada en el copolímero al azar producido en el primer reactor, es significativamente más baja en la presente invención. Por tanto, los problemas de la producción tales como el ensuciamiento del reactor, son mucho menos probables. Aún más, en las composiciones de la presente invención, los valores de la SIT son significativamente menores a cantidad igual o más baja de componentes solubles. En comparación con las de los copolímeros descritos en los documentos EP 881 239-B1 y WO 98/58971, la SIT de la presente invención es significativamente más baja al mismo nivel o inferior de componente que pueden ser extraídos. Comparado con las de EP 982 328-B1, las composiciones de la presente invención pueden ser usadas como el único componente de una capa de hermetización en una película moldeada de una sola capa o de varias capas u orientada biaxialmente, debido a su MFR bastante bajo y a los niveles inferiores de componentes que pueden ser extraídos.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

La invención se refiere a composiciones de copolímeros al azar de propileno con al menos una α -olefina de C_2 - C_{20} más, distinta de propileno, particularmente adecuadas, entre otras cosas, para fabricar películas o capas de películas utilizando un procedimiento de fabricación de películas, en particular procedimientos de fabricación de películas moldeadas y películas orientadas biaxialmente. Las películas o capas de películas de la presente invención ponen de manifiesto una proporción muy baja de componentes que pueden ser extraídos, una temperatura de iniciación del cierre muy baja, y un buen equilibrio entre rigidez, dureza y transparencia. Las películas de polímeros empleadas para envasado y envoltura (particularmente en la industria alimentaria) son, generalmente, películas de varias capas que tienen, por ejemplo, una capa de polipropileno (homopolímero o copolímero) y al menos una capa de hermetización. La mezcla de copolímeros de polipropileno descrita en esta memoria se emplea ventajosamente como capa de hermetización de tales películas. Para la finalidad de la presente invención, las α -olefinas de C_2 - C_{20} no propileno, son etileno o α -olefinas lineales o ramificadas de 4 a 20 átomos de carbono. Se da preferencia al etileno y las α -olefinas lineales. Son ejemplos particulares pero no limitativos, etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. La composición de copolímeros consiste en de 60 por ciento en peso hasta 95 por ciento en peso de un primer copolímero al azar de propileno y al menos una α -olefina de C_2 - C_{20} no propileno y de 5 por ciento en peso a 40 por ciento en peso de un segundo copolímero al azar de propileno y al menos una α -olefina de C_2 - C_{20} no propileno.

Es habitual añadir a la composición de polipropileno antes de su uso cantidades acostumbradas de aditivos convencionales tales como estabilizantes, lubricantes, agentes de desmoldar, cargas, agentes de nucleación, antiestáticos, plastificantes, colorantes, pigmentos o materiales ignifugantes. Estos aditivos se incorporan habitualmente en el polímero durante la etapa de peletización del producto de polimerización obtenido en forma pulverulenta. Los estabilizantes habituales con antioxidantes tales como fenoles con impedimento estérico, estabilizantes del proceso, tales como fosfitos o fosfonitos, captadores de ácidos tales como el estearato cálcico, el estearato de cinc o la dihidrotalcita, aminas con impedimento estérico, o estabilizantes de la radiación UV. La nueva composición de polipropileno comprende, en general, cantidades de hasta 2% en peso de uno o más de los estabilizantes. Son ejemplos de lubricantes y agentes de desmoldar adecuados, los ácidos grasos, las sales de calcio o de cinc de los ácidos grasos, las amidas grasas y las ceras de poliolefinas de peso molecular bajo, y estos agentes se utilizan habitualmente en concentraciones de hasta 2 en peso. Son ejemplos de agentes de nucleación adecuados aditivos inorgánicos tales como talco, sílice o caolín, sales de ácidos mono- o policarboxílicos tales como benzoato sódico, terc-butilbenzoato de aluminio, o norbornanodicarboxilato disódico, dibencilidenosorbitol o sus derivados sustituidos con grupos alquilos de C_1 - C_8 , tales como bis(p-metil-bencilideno)sorbitol) ó bis(3,4-dimetilbencilideno)sorbitol, sales de diésteres de ácido fosfórico, tales como 2,2'-metileno-bis(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato sódico, amidas de ácidos dicarboxílicos tales como N,N'-diclohexilnaftalinadicarboxamida y agentes de nucleación a base de colofonia. El contenido de agentes de nucleación en la composición de polímero de propileno es, generalmente, de hasta 5% en peso. Los aditivos de este tipo están, generalmente, disponibles en el comercio y figuran descritos, por ejemplo, en *Plastics Additives Handbook*, 5ª Edición, Hanse Publishers, Munich, 2000, Zweifel (compilador).

Una realización de la invención se refiere a composiciones de copolímeros al azar de propileno con al menos una α -olefina de C_2 - C_{20} más, distinta de propileno. El primer copolímero al azar se caracteriza porque su contenido de propileno es desde más de 90 a 99,5 por ciento en peso y porque contiene al menos una α -olefina de C_2 - C_{20} más. Las α -olefinas de C_2 - C_{20} preferidas son etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Las α -olefinas de C_2 - C_{20} particularmente preferidas son el etileno y el 1-buteno. Los primeros copolímeros al azar preferidos son los copolímeros al azar de C_3/C_4 , copolímeros al azar de C_3/C_2 y copolímeros al azar de $C_3/C_2/C_4$, y los primeros copolímeros al azar particularmente preferidos son los copolímeros al azar de C_3/C_2 . El primer copolímero al azar se caracteriza, además, porque su punto de fusión es desde más de 116°C y hasta 145°C, y porque su MFR es desde más de 2 g/10 min hasta 12 g/10 min. El primer copolímero al azar se caracteriza, además, por ser producido por medio de un catalizador metalocénico.

El segundo copolímero al azar está caracterizado porque su contenido en propileno es desde más de 85 hasta 97 por ciento en peso y porque contiene al menos una α -olefina de C_2 - C_{20} más, y porque el contenido de propileno del segundo copolímero al azar es siempre inferior al contenido de propileno del primer copolímero al azar. Las α -olefinas de C_2 - C_{20} preferidas son etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Las α -olefinas de C_2 - C_{20} particularmente preferidas son el etileno y el 1-buteno. Los segundos copolímeros al azar preferidos son los copolímeros al azar de C_3/C_4 , los copolímeros al azar de C_3/C_2 y los copolímeros al azar de $C_3/C_2/C_4$, y los segundos copolímeros al azar particularmente preferidos son los copolímeros al azar de C_3/C_2 . El segundo copolímero al azar está caracterizado, por otra parte, por tener un punto de fusión desde 70°C hasta no más que 116°C. El segundo copolímero al azar está caracterizado, además, por tener una entalpía de fusión desde 10 J/g hasta no más que 75 J/g, resultando dicha entalpía de fusión de la fusión de cristales de los copolímeros al azar de polipropileno. El segundo copolímero al azar está caracterizado, también, porque su MFR es desde más de 2 g/10 min hasta 12 g/10 min. El segundo copolímero al azar se caracteriza, además, por ser producido por medio de un catalizador metalocénico.

La composición contiene una fracción soluble en xileno a 20°C, La fracción soluble en xileno está caracterizada porque su peso molecular es mayor que 100 kg/ml y porque su viscosidad intrínseca es mayor que 1,0 dl/g. Preferiblemente, el peso molecular de las composiciones de la fracción soluble en xileno es mayor que 150 kg/ml y su viscosidad intrínseca es mayor que 1,3 dl/g. Más preferiblemente, el peso molecular de las composiciones de la fracción soluble en xileno es mayor que 200 kg/ml y su viscosidad intrínseca es mayor que 1,6 dl/g. Lo más preferible, el peso molecular de las composiciones de la fracción soluble en xileno es mayor que 300 kg/ml y su viscosidad intrínseca es mayor que 2,0 dl/g. La composición se caracteriza, además, por contener desde 3 a 30 por ciento en peso de fracciones de cristalinidad ultrabaja, definiéndose dichas fracciones de cristalinidad ultrabaja como la diferencia entre la cantidad de componentes solubles en xileno determinada a 20°C y un tiempo de asentamiento de 2 horas y la cantidad de componentes solubles en xileno determinada a 20°C y un tiempo de asentamiento de 5 días. La composición se caracteriza, además, porque su MFR es desde más de 2 g/10 min hasta 12 g/10 min.

Una segunda realización de la invención se refiere a composiciones de copolímeros al azar de C_3/C_2 particularmente adecuadas, entre otras cosas, para la fabricación de películas o de capas de películas con muy baja SIT, alta cristalinidad y muy baja cantidad de componentes que pueden ser extraídos con hexano, según normas de la FDA. El primer copolímero al azar de C_3/C_2 está caracterizado porque su contenido de propileno es desde más de 90 hasta 99,5 por ciento en peso. El primer copolímero al azar de C_3/C_2 está caracterizado, por otra parte, porque su punto de fusión es desde más de 116°C y hasta 145°C, y porque el caudal de la masa fundida (MFR 230/2.16) es desde más de 2 g/10 min hasta 12 g/10 min. El primer copolímero al azar de C_3/C_2 está caracterizado, además, por ser producido por medio de un catalizador metalocénico.

El segundo copolímero al azar de C_3/C_2 se caracteriza porque su contenido de propileno es desde más de 85 hasta 97 por ciento en peso, y porque el contenido de propileno del segundo copolímero al azar es siempre inferior al contenido de propileno del primer copolímero al azar. El segundo copolímero al azar de C_3/C_2 se caracteriza, además, por tener un punto de fusión desde 70°C hasta no más que 116°C. El segundo copolímero al azar está caracterizado, además, por tener una entalpía de fusión desde 10 J/g hasta no más que 75 J/g, resultando dicha entalpía de fusión de la fusión de cristales de copolímeros al azar de polipropileno. El segundo copolímero al azar de C_3/C_2 se caracteriza, además, porque su MFR es desde más de 2 g/10 min hasta 12 g/10 min. El segundo copolímero al azar de C_3/C_2 está caracterizado, además, por ser producido por medio de un catalizador metalocénico.

La composición contiene una fracción soluble en xileno a 20°C. La fracción soluble en xileno está caracterizada porque su peso molecular es mayor que 100 kg/mol y su viscosidad intrínseca es mayor que 1,0 dl/g. Preferiblemente, el peso molecular de la fracción soluble en xileno de las composiciones es mayor que 150 kg/mol, y su viscosidad intrínseca es mayor que 1,3 dl/g. Más preferiblemente, el peso molecular de la fracción soluble en xileno de las composiciones es mayor que 200 kg/ml y su viscosidad intrínseca es mayor que 1,6 dl/g. Lo más preferible, el peso molecular de la fracción soluble en xileno de las composiciones es mayor que 300 kg/ml y su viscosidad intrínseca es mayor que 2,0 dl/g. La composición se caracteriza, por otra parte, porque su MFR es desde más de 2g/10 min hasta 12 g/10 min. La composición se caracteriza, además, por contener desde 3 a 30 por ciento en peso de fracciones de cristalinidad ultrabaja, definiéndose dichas fracciones de cristalinidad ultrabaja como la diferencia entre la cantidad de componentes solubles en xileno determinada a 20°C y 2 horas de tiempo de asentamiento, y la cantidad de componentes solubles en xileno determinada a 20°C y 5 días de tiempo asentamiento. La composición está caracterizada, también, porque el contenido total de C_2 de la composición está comprendido entre 0% en peso y 7% en peso, a 20°C.

Las presentes composiciones de polipropileno comprenden, preferiblemente, un componente de cristalinidad alta y un componente de cristalinidad baja, caracterizadas por la cantidad del componente de cristalinidad baja nucleado por el componente de cristalinidad baja, expresadas ambas por:

- (i) la diferencia entre

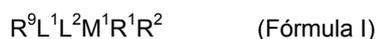
(a) la cantidad de componentes solubles en xileno calculada proporcionalmente partiendo de los componentes solubles en xileno, determinada individualmente para los dos componentes de la mezcla, según la razón de mezcla y

(b) la cantidad de componentes solubles en xileno realmente medida en la mezcla, y

- 5 (II) por la razón de dicha diferencia respecto a la cantidad (Ia) de componentes solubles en xileno calculada proporcionalmente a partir de los dos componentes de la mezcla, según la razón de mezcla.

Todavía otra realización de la presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización de las composiciones de la presente invención. Para los fines de la presente invención, el término "polimerización" se refiere tanto a homopolimerización como a copolimerización.

- 10 La polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador metalocénico. Para los fines de la presente invención, los catalizadores metalocénicos son cualquiera de los sistemas catalíticos que comprenden al menos un compuesto metalocénico (A), y los compuestos metalocénicos (A) de esta memoria son cualquiera de los compuestos complejos de metales de los grupos de transición de la Tabla Periódica con ligandos orgánicos. Los catalizadores metalocénicos comprenden, además, un compuesto (B) que forma el ion metaloceno y, si se desea, un material de soporte pasivado, y, si se desea, al menos otro componente aditivo (C), Catalizadores adecuados para la polimerización de las composiciones de la presente invención están descritos en el documento US 2003/0149199-A1. Como compuestos metalocénicos (A) del sistema catalítico de la presente invención, se hace uso de al menos un compuesto de la fórmula I que sigue.



- 20 en cuya fórmula los sustituyentes tienen los significados siguientes:

M^1 es un metal del Grupo IVb de la Tabla Periódica de los Elementos; preferiblemente M^1 es circonio o hafnio y más preferiblemente, M^1 es circonio.,

- 25 L^1 y L^2 son idénticos o diferentes y son, cada uno, un radical hidrocarbonado mononuclear o polinuclear o (a) heteroátomo(s) que contienen radical(es) hidrocarbonados, por ejemplo, ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, azurenilo, fluorenilo, azapentalenilo, tiapentalenilo u oxapentalenilo, sustituidos, que pueden formar una estructura sandwich con el átomo central M^1 .

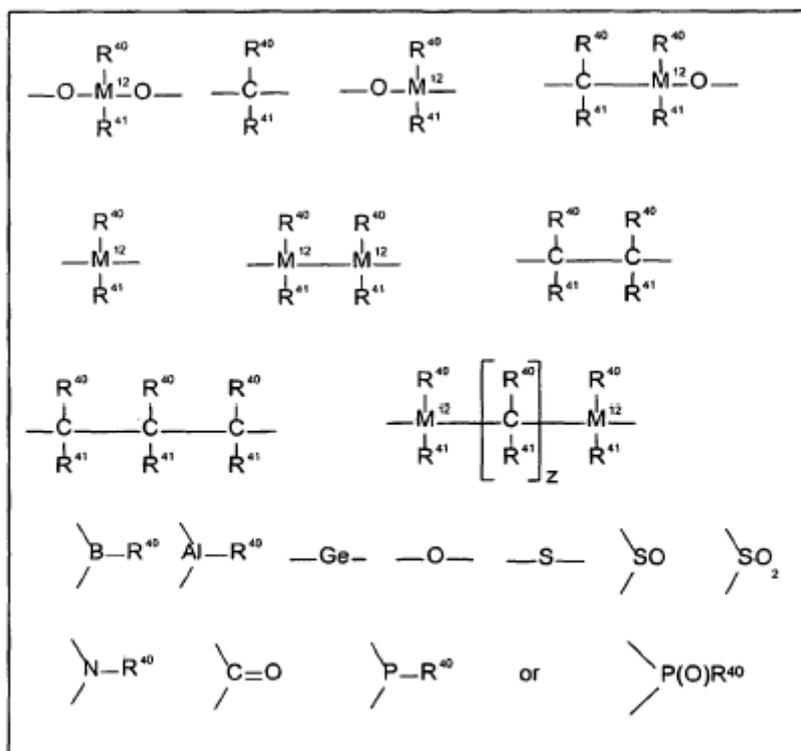
- 30 Preferiblemente, L^1 es un ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, azurenilo, fluorenilo, azapentalenilo, tiapentalenilo u oxapentalenilo, sustituido, que puede formar una estructura sandwich con el átomo central M^1 , y L^2 es un indenilo, tetrahidroindenilo, azurenilo, fluorenilo, azapentalenilo, tiapentalenilo u oxapentalenilo, sustituido, que puede formar una estructura sandwich con el átomo central M^1 .

Más preferiblemente, L^1 y L^2 son idénticos o diferentes y son, cada uno, un indenilo, azurenilo, fluorenilo, azapentalenilo, tiapentalenilo u oxapentalenilo, sustituido, que puede formar una estructura sandwich con el átomo central M^1 .

- 35 R^1 y R^2 son idéntico o diferentes y son, cada uno, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de halógeno o un grupo NR_2^{32} , en el que R^{32} es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a 14 átomos de carbono, o R^1 y R^2 juntos pueden formar uno o más sistemas de anillos.

- 40 Preferiblemente R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a 10 átomos de carbono o un átomo de halógeno, o R^1 y R^2 , juntos, pueden formar uno o más sistemas de anillos. Más preferiblemente, R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son metilo, cloro o fenolato.

R^2 es un puente entre los ligandos L^1 y L^2

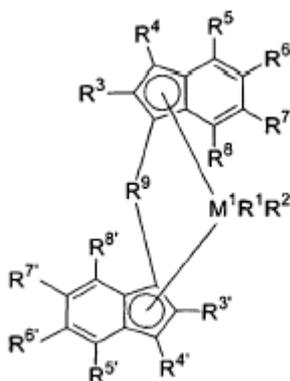


5 R^{40} , R^{41} pueden ser idénticos o diferentes, incluso cuando tienen el mismo índice y son, cada uno, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo de C_1-C_{40} tal como un grupo alquilo de C_1-C_{20} , un grupo fluoroalquilo de C_1-C_{10} , un grupo alcoxi de C_1-C_{10} , un grupo arilo de C_6-C_{14} , un grupo fluoroarilo de C_6-C_{10} , un grupo ariloxi de C_6-C_{10} , un grupo alquenilo de C_2-C_{10} , un grupo arilalquilo de C_7-C_{40} , un grupo alquilarilo de C_7-C_{40} o un grupo arilalquenilo de C_8-C_{40} , en los que R^{40} y R^{41} pueden, cada uno, junto con los átomos que los conectan, formar uno o más anillos, y 2 es un número entero desde cero a 18.

M^{12} es silicio, germanio o estaño, y

10 R^9 puede enlazar también una a otra dos unidades de la fórmula II. Preferiblemente, la unidad puente R^9 es $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ ó $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ en cuyas fórmulas R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y son, cada uno, hidrógeno o un grupo hidrocarbonado de C_1-C_{20} , en particular un grupo alquilo de C_1-C_{10} ó arilo de C_6-C_{14} . Más preferiblemente, R^9 es $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}C=$ ó $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, en cuyas fórmulas R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y son, cada uno, fenilo o metilo.

15 Mas preferido, un compuesto metalocénico (A) del sistema catalítico utilizado para la polimerización de la composición de la presente invención hace uso de al menos un compuesto de la fórmula II que figura a continuación.



(Fórmula II)

en cuya fórmula los sustituyentes y los índices tienen los significados que siguen:

M¹ es un metal del Grupo IVB de la Tabla Periódica de los Elementos; preferiblemente M¹ es circonio o hafnio, y más preferiblemente, M¹ es circonio.

R¹ y R². y la unidad puente R⁹ tienen los significados anteriormente expuestos con respecto a la fórmula I.

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁹ y también R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son idénticos o diferentes y son, cada uno, un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, cíclico o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a 40 átomos de carbono, o un grupo arilalqueno de 8 a 40 átomos de carbono, o un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o sin sustituir. Los grupos hidrocarbonados pueden contener uno o más heteroátomos tales como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno tales como F, Cl o Br y/o dos radicales adyacentes R⁵, R⁶ ó R⁵, R⁶, ó R⁶, R⁷ ó R⁶, R⁷ ó R⁷, R⁸ ó R⁷, R⁸, en cada uno de los casos, pueden formar un sistema de anillos hidrocarbonados o R⁵ y R⁵ son idénticos o diferentes y son, cada uno, un grupo arilo de 6 a 40 átomos de carbono, sustituido o sin sustituir,

Más preferiblemente, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ y también R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸, son idénticos o diferentes y son, cada uno, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilsililo o arilsililo, sustituido o sin sustituir, un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo, sustituido o sin sustituir, de 6 a 40 átomos de carbono, cuyos grupos pueden contener uno o más heteroátomos tales como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno tales como F, Cl o Br, y/o los dos radicales adyacentes R⁵, R⁶ y R⁵, R⁶ pueden formar un sistema de anillos hidrocarbonados o R⁵ y R⁵ son idénticos o diferentes y son, cada uno, un grupo arilo sustituido o sin sustituir de 6 a 40 átomos de carbono.

Lo más preferible, R⁴ y también R⁴ son hidrógeno, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸, y también R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son idénticos o diferentes y son, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a 10 átomos de carbono, aproximadamente, o un grupo arilo sustituido o sin sustituir de 6 a 40 átomos de carbono, aproximadamente, y/o los dos radicales adyacentes R⁵, R⁶ y R⁵, R⁶, respectivamente, juntos pueden formar un sistema de anillos o R⁵, R⁶ pueden formar un sistema de anillos y R⁵ es un grupo arilo sustituido o sin sustituir de 6 a 40 átomos de carbono, tal como fenilo, p-isopropilfenilo, p-terc-butilfenilo, p-sec-butilfenilo, p-ciclohexil-fenilo, p-trimetilsililfenilo, p-adamantilfenilo, p-(CF₃)fenilo, m,m'-dimetilfenilo, naftilo, o R⁵, R⁶ pueden formar un sistema de anillos y R⁵ es un grupo arilo sustituido o sin sustituir de 6 a 40 átomos de carbono tal como fenilo, p-isopropilfenilo, p-terc-butilfenilo, p-sec-butilfenilo, p-ciclohexilfenilo, p-trimetilsililfenilo, p-adamantilfenilo, p-(CF₃)fenilo, m,m'-dimetilfenilo, o naftilo, o R⁵ y R⁵ son idénticos o diferentes y son, cada uno, un grupo arilo sustituido o sin sustituir de 6 a 40 átomos de carbono, tal como fenilo, p-isopropilfenilo, p-terc-butilfenilo, p-sec-butilfenilo, p-ciclohexilfenilo, p-trimetilsililfenilo, p-adamantilfenilo, p-(CF₃)fenilo, m,m'-dimetilfenilo o naftilo.

R³ es un grupo hidrocarbonado, ni cíclico ni ramificado en la posición α , por ejemplo un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo sustituido con arilo, de 7 a 40 átomos de carbono, o un grupo alqueno sustituido con arilo, de 8 a 40 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbonados pueden contener uno o más heteroátomos tales como Si, B, Al, O, S, N o P. y/o pueden contener átomos de halógeno tales como F, Cl o Br.

R³ es un grupo cíclico o ramificado en la posición α , por ejemplo un grupo alquilo de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a 40 átomos de carbono, o un grupo arilalqueno de 8 a 40 átomos de carbono. Los grupos pueden contener uno o más heteroátomos tales como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógenos tales como F, Cl o Br.

Preferiblemente, R³ es un grupo alquilo lineal de 1 a 10 átomos de carbono, aproximadamente, o un grupo alqueno de 2 a 10 átomos de carbono que puede estar halogenado.

R³ es un grupo alquilo, cíclico o ramificado, en la posición α , de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono.

Más preferiblemente, R³ es metilo, etilo, n-propilo, o n-hexilo, y R³ es isopropilo, isobutilo, n-butilo, sec-butilo, ciclobutilo, 1-metilbutilo, 1-etilbutilo, 1-metilpentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopent-2-enilo, ciclopent-3-enilo, ciclohex-2-enilo, ciclohex-3-enilo o p-metilciclohexilo.

Son ejemplos no limitativos de los compuestos metalocénicos de la presente invención particularmente preferidos, los compuestos que siguen.

Dicloruro de dimetilsilandiil(2-metil-4-(para-terc-butilfenil)-indenil)(2-isopropil-4-(para-terc-butilfenil)-indenil)-circonio,

dicloruro de dimetilsilandiil(2-etil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil) circonio,

dicloruro de dimetilsilandiil(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)(2-isopropil-4-fenilindenil) circonio,

dicloruro de dimetilsilandiil(2-metil-4-fenil)-1-indenil)(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)-1-indenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilandiil(2-etil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)(2-isopropil-4-fenil)-indenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilandiil(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)(2-metil-4,5-benzoindenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsilandiil(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)(2-isopropil-4-(1-naftil)-indenil)circonio,
 5 dicloruro de dimetilsilandiil(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)(2-metil-4-(1-naftil)-indenil)circonio.

Los catalizadores comprenden también al menos un compuesto (B) que forma iones metallocenio como cocatalizador.

Son ejemplos de compuesto (B) que forma iones metallocenio, ácidos de Lewis fuertes neutros, compuestos iónicos con cationes de ácidos de Lewis y compuestos iónicos con ácidos de Brønsted como cationes

10 Ácidos de Lewis fuertes neutros. preferidos son compuestos de la fórmula general (III)



en cuya fórmula:

M^2 es un elemento del grupo 3 principal de la Tabla Periódica, en particular B, Al o Ga, preferiblemente B, y

15 X^1 , X^2 y X^3 son hidrógeno, alquilo de C_1 - C_{10} , arilo de C_6 - C_{15} , alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo o haloarilo con, en cada caso, de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo, y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo, o flúor, cloro, bromo o yodo, en particular haloarilo, preferiblemente pentafluorofenilo.

Se da preferencia a compuestos de la fórmula general (III), en la que X^1 , X^2 y X^3 son idénticos, preferiblemente tris(pentafluorofenil)borano.

Compuestos iónicos adecuados con cationes de ácidos de Lewis son compuestos de la fórmula general (IV)



en la que

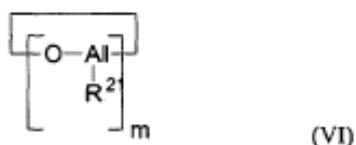
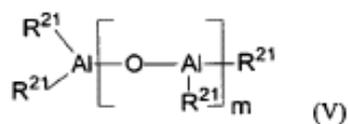
25 Y es un elemento de los grupo principales 1 a 6 o del subgrupo primero a octavo de la Tabla Periódica, Q_1 a Q_z son radicales con una carga negativa única tal como alquilo de C_1 - C_{28} , arilo de C_6 - C_{15} , alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo, halorarilo con, en cada caso, de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo y desde 1 a 28 átomos de carbono en el radical alquilo, cicloalquilo de C_3 - C_{10} , que puede estar sin sustituir o estar sustituido con grupos alquilo de C_1 - C_{10} o son halógeno, alcoxi de C_1 - C_{28} , ariloxi de C_6 - C_{15} , sililo o mercaptilo, a es un número entero desde 1 a 6, z es un número entero desde 0 a 5, y d es la diferencia a-z y es mayor o igual que 1.

30 Son cationes particularmente adecuados los cationes carbonio, los cationes oxonio y los cationes sulfonio, y también complejos catiónicos de metales de transición. Deben mencionarse en particular el catión trifenilmetilo, el catión plata y el catión 1,1'-dimetilferrocenilo. Estos, preferiblemente, poseen iones contrarios no coordinantes, en particular compuestos de boro, como también se ha citado en el documento WO 91/09882, preferiblemente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

35 Compuestos iónicos con ácidos de Brønsted como cationes y preferiblemente, asimismo, iones contrarios no coordinantes, se mencionan en el documento WO 91/09882 y son cationes preferidos el N,N-dimetilanilinio y el N,N-dimetilciclohexilamonio.

La cantidad de ácidos de Lewis fuertes neutros, de compuestos iónicos con cationes de ácidos de Lewis o de compuestos iónicos con ácidos de Brønsted como cationes es, preferiblemente, de 0,1 a 10 equivalentes, basado en el complejo metallocénico (A).

40 Son compuestos (B) que forman iones metallocenio, particularmente adecuados, compuestos de aluminóxano de cadena abierta o cíclicos de las fórmulas generales (V) ó (VI).



en cuyas fórmulas R^{21} es alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, preferiblemente metilo o etilo, y m es un número entero desde 5 a 30, preferiblemente desde 10 a 25.

5 Estos compuestos de aluminoxano oligoméricos se preparan, en general, haciendo reaccionar con agua una solución de trialquil-aluminio, según se describe entre otros documentos en el EP-A 284 708 y en la patente de EE.UU. No. 4.794.096.

10 Los compuestos de aluminoxano oligoméricos obtenidos de este modo son generalmente mezclas de diferentes moléculas de cadena larga, lineales y/o cíclicas, y m , por consiguiente, ha de ser considerado como un valor medio. Los compuestos de aluminoxano pueden estar presentes también en mezcla con otros compuestos alquil-metálicos, preferiblemente con compuestos de alquil-aluminio.

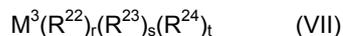
Se ha comprobado que es ventajoso usar cantidades de los complejos metalocénicos (A) y de los compuestos oligoméricos de aluminoxano de las fórmulas generales (V) o (VI) que proporcionan una razón atómica de aluminio procedente de los compuestos oligoméricos de aluminoxano, a metal de transición procedente de los complejos metalocénicos situada en el intervalo desde 10:1,1 a 10⁶:1, en particular desde 10:1,1 a 10⁴:1.

15 Es posible, además, que el componente (B) empleado sea ariloxialuminoxanos según se ha descrito en la patente de EE.UU. No. 5.391.793, aminoaluminoxanos según se ha descrito en la patente de EE.UU. No. 5.371.200, hidroclouros de aminoaluminoxanos como se describe en el documento EP-A 633 264, siloxialuminoxanos como se describe en el documento EP-A 621 279, o mezclas de estos compuestos, en lugar de los compuestos de aluminoxano de las fórmulas generales (V) o (VI)..

20 Otros compuestos (B) que forman iones metalocenio, adecuados, son los 40 compuestos de boro-aluminio descritos en el documento WO 99/96414, por ejemplo el di[bis(pentafluorofenilboroxi)]metilalano. Los compuestos de boro-aluminio utilizados pueden también haber sido depositados sobre un soporte orgánico o inorgánico.

25 El compuesto metalocénico (A) así como también los compuestos (B) que forman iones metalocenio, pueden ser usados en solución, haciéndose referencia particular a soluciones en hidrocarburos aromáticos de 6 a 20 átomos de carbono, en particular xilenos y tolueno.

Los catalizadores metalocénicos adecuados pueden comprender también, como componente adicional (C), un compuesto metálico de la fórmula general (VII)



en la que

30 M^3 es un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un metal del grupo 3 principal de la Tabla Periódica, es decir, boro, aluminio, galio, indio o talio,

R^{22} es hidrógeno, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{15}$, o alquilarilo o arilalquilo que tiene, en cada caso, de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo,

35 R^{23} y R^{24} son hidrógeno, halógeno, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{15}$, o alquilarilo, arilalquilo o alcoxi que tiene, en cada caso, de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo, r es un número entero desde 1 a 3 y s y t son números enteros desde 0 a 2, y el total de $r+s+t$ corresponde a la valencia de M^3 .

Entre los compuestos metálicos de la fórmula general (VII) se da preferencia a aquellos en los que M^3 es litio, magnesio o aluminio, y R^{23} y R^{24} son alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$.

40 Los compuestos metálicos de la fórmula (VII) particularmente preferidos son n-butil-litio, n-butil-n-octilmagnesio, n-butil-n-heptilmagnesio, tri-n-hexil-aluminio, tri-isobutil-aluminio, tri-etil-aluminio y tri-metil-aluminio.

Si se usa un complejo metálico (C), éste se encuentra preferiblemente presente en el sistema catalítico en una cantidad que proporciona una razón molar de M^3 procedente de la fórmula (VII) a metal de transición M^1 procedente de la fórmula (II), desde 800:1a 1:1., en particular desde 500:1a 50:1.

Los complejos metalocénicos (A) pueden ser utilizados también sobre un material de soporte.

- 5 Los materiales de soporte utilizados son, de preferencia, soportes finamente divididos que tienen, en general, un diámetro de partícula en el intervalo desde 1a 300 μm , en particular desde 20 a 90 μm . Son ejemplos de materiales de soporte adecuados óxidos inorgánicos de silicio, de aluminio, de titanio o de uno de los metales del grupo 1 o del grupo 2, principales, de la Tabla Periódica o mezclas de estos óxidos, entre los que, además de alúmina y óxido de magnesio y de filosilicatos, se da preferencia en particular al gel de sílice.
- 10 El soporte puede ser sometido también a tratamiento con calor, por ejemplo, para retirar el agua adsorbida, y el tratamiento de este tipo se lleva a cabo, habitualmente, a una temperatura desde 80 a 200°C, de preferencia desde 100 a 150°C, o el soporte puede ser calcinado a temperaturas de hasta 1000°C, de preferencia hasta 600°C. El soporte puede ser tratado también químicamente, en general usando agentes de desecación convencionales, tales como compuestos alquil-metálicos, preferiblemente compuestos de alquil-aluminio, clorosilanos o SiCl_4 .
- 15 Otros soportes adecuados son poliolefinas en partículas finas, tales como polipropileno en partículas finas.

Los constituyentes de la composición de polipropileno de la presente invención o la composición completa de polipropileno, pueden prepararse por polimerización de propileno y al menos una α -olefina de C_2 - C_{20} más, no propileno, en presencia de un sistema catalítico adecuado y, opcionalmente, hidrógeno, como medio de regular el peso molecular y/o aumentar la actividad de polimerización.

- 20 La polimerización se lleva a cabo, generalmente, a temperaturas desde 20 a 150°C y presiones desde 0,1 a 10 MPa, con tiempos de permanencia medios desde 0,5 a 5 horas, preferiblemente a temperaturas desde 60 a 90°C y presiones desde 2 a 5 MPa, con tiempos de permanencia medios desde 0,5 a 3 horas. La polimerización puede ser llevada a cabo en una o más etapas, de un modo conocido, en masa, en suspensión o en fase gaseosa, en los reactores empleados habitualmente para polimerizar propileno. La polimerización puede llevarse a cabo de modo discontinuo, por tandas o, preferiblemente, de modo continuo.
- 25

Por ejemplo, es posible polimerizar por separado dos o más polímeros de partida, mezclarlos después usando un equipo de mezcla adecuado, tal como extrusoras de tornillos, o plastificadores de paquete de discos, amasadoras o molinos de rodillos. Sin embargo, es preferible para las composiciones de polímeros de propileno, que no sean polimerizadas por separado. Un método preferido es realizar la polimerización en presencia de un catalizador adecuado en una serie de reactores diferentes, por ejemplo, en una cascada de reactores de al menos dos reactores diferentes, con condiciones en los reactores suficientemente diferentes para obtener la composición final deseada. Es particularmente preferido un procedimiento que emplea una cascada de reactores constituida por dos reactores en los que la polimerización en ambos reactores se lleva a cabo en fase gaseosa.

- 30

Ejemplos

- 35 Los Ejemplos 1-25 indicados seguidamente ilustran la invención. Los Ejemplos Comparativos 26-35 se presentan con fines de comparación y no ilustran la invención.

Se realizaron los procedimientos operatorios experimentales que siguen:

1. Polimerización

- 40 Se empleó para la polimerización un autoclave de acero inoxidable de 5 litros, provisto de un medidor del flujo de masa Micromotion MM-010 para introducir propileno líquido con un caudal máximo de 82.000 g/h, un medidor de flujo Brooks 5850-S para introducir etileno con un caudal máximo de 20 sl/min, un medidor de flujo de masa Brooks Quantun para introducir 1-buteno con un caudal máximo de 3.000 g/h, un medidor de flujo Brooks 5850-S para introducir hidrógeno con un caudal máximo de 0,365 g/h y un agitador de hojas acoplado a un inductor magnético Dynamag MM-D60 PPI. Los márgenes de error de los medidores del flujo de masas y de los caudales son $\pm 0,5\%$.
- 45

2. Preparación de las mezclas

- 50 Todas las mezclas de los Ejemplos 7-15 y de los Ejemplos Comparativos 30 y 31, fueron preparadas mezclando en seco 700 g de un componente de autoclave de punto de fusión alto, 300 g de un componente de autoclave de punto de fusión bajo, 0,5 g del antioxidante primario Irganox 1010[®], 1 g del antioxidante secundario Irgafos 168[®] y 0,3 g de DHT 4A, un compuesto estabilizante fijador de ácidos. Hebras de las mezclas respectivas fueron obtenidas por extrusión y sometidas a peletización empleando una extrusora de un solo tornillo a una temperatura de la masa fundida de 230°C

Todas las mezclas de los Ejemplos Comparativos 40-42 fueron preparadas mezclando en seco 7 g de un componente de autoclave de punto de fusión alto, 3 g de un componente de autoclave de punto de fusión, bajo, 0,005 g del antioxidante primario Irganox 1010[®], 0,01 g del antioxidante secundario Irgafos 168[®] y 0,003 g del compuesto DHT 4A, un compuesto estabilizante fijador de ácidos. Hebras de las mezclas respectivas fueron obtenidas por extrusión y sometidas a peletización usando una extrusora Thermo Haake Rheomex CTW5 en modo sincrónico a una temperatura de la masa fundida de 230°C,

3. Producción de películas moldeadas

Todas las películas fueron producidas empleando una temperatura de la masa fundida de 230°C utilizando una extrusora de un solo tornillo con una matriz plana de 150 mm y una abertura de 0,5 mm. Todas las películas tenían un grosor fijado como objetivo de 50,8 µm. La velocidad de la línea se fijó en 3,25 m/min.

4. Determinación de propiedades de las resinas

a) Los contenidos de C2 y C4 de las muestras fueron determinados por espectroscopía IR basada en calibraciones realizadas por espectroscopía de RMN de ¹³C. Los valores indicados están en % en peso.

b) Los puntos de fusión y los grados de cristalinidad de las muestras fueron determinados a partir de medidas de DSC. La masa típica de una muestra era, aproximadamente, 4 mg. Las muestras fueron calentadas desde la temperatura ambiente hasta 220°C, con una velocidad de calentamiento de 20°C/min y recocidas a 220°C durante 5 min. Después fueron enfriadas a -50°C con una velocidad de enfriamiento de 20°C/min y mantenidas a -50°C durante 5 minutos. Después fueron calentadas a 220°C con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Todos los datos de los resultados obtenidos fueron evaluados partiendo de esta segunda operación de calentamiento.

c) Los caudales de la masa fundida (MFR) de las muestras fueron determinados a una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 kg, según la norma ASTM D 1238.

5. Determinación de componentes solubles en xileno

a) Se empleó el procedimiento operatorio estándar que sigue: una muestra de 250 mg se colocó en un vial de 40 ml tapado con séptum, con 25 ml de xileno y una pequeña barra de agitación. Se calentó el vial en un bloque de calentamiento/agitación, a 130°C durante una hora. Al cabo de este tiempo todo el material de la muestra se había disuelto. Seguidamente, la solución se enfrió en aire a 60°C. Luego se colocó en un baño de agua a 20°C durante 1 hora. Después de esto, se dejó permanecer durante otras 2 horas a 20°C. Después de este procedimiento operatorio los componentes insolubles en xileno habían precipitado desde la solución mientras que los componentes solubles en xileno ("XS") estaban disueltos todavía en el fluido sobrenadante 100 µl del fluido sobrenadante fueron analizados utilizando la técnica Viscotek FIPA (Análisis de Polímeros por Inyección de Flujo)/GPC (Cromatografía de penetrabilidad). Los tantos por ciento en peso de los componentes solubles en xileno se calculan con relación a una solución estándar de poliestireno. La solución estándar de poliestireno se preparó disolviendo 10 mg de poliestireno de peso molecular conocido, en 10 ml de THF. Se usó un punto de calibración único. El peso molecular medio ponderal (Pm) y la viscosidad intrínseca (VI) estuvieron disponibles mediante el uso, respectivamente, de detectores de difusión luminosa y de viscosidad. Las especificaciones que siguen fueron usadas para la operación del dispositivo:

Detector: TDA Modelo 301

Disolvente: THF

Columna: Viscogel FIPA-100H (10 cm x 7,8 mm de diámetro interior)

Temperatura : 50°C

Volumen de inyección. 100 µl

Caudal 1 ml/min.

A la cantidad de componentes solubles en xileno, determinada según este procedimiento operatorio, se hace referencia como "XS_{2h}".

6. La determinación de componentes solubles en xileno después de un tiempo de asentamiento de 5 días se efectuó llevando a cabo el procedimiento operatorio que sigue:

Se sometió una muestra al mismo procedimiento experimental con la excepción de que se dejó asentar la muestra durante otros 5 días en lugar de otras 2 horas. A la cantidad de componentes solubles en xileno determinada según este procedimiento operatorio, se hace referencia como "XS_{5d}".

7. Fraccionamiento de elución con subida de temperatura (TREF)

5 La separación del polímero de propileno con respecto a la cristalinidad se llevo a cabo mediante fraccionamiento de elución con subida de temperatura (TREF). Para esta finalidad, 5 g de cada una de las composiciones se disolvieron en 400 ml de xileno hirviendo y la solución se enfrió luego linealmente hasta la temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de 10°C/h, precipitándose la mayor parte del polímero por cristalización.

10 La suspensión de cristales se hizo pasar a un aparato de extracción de 500 ml regulado con un termostato, que se corresponde con el descrito por W. Holtrup en Makromol. Chem. 178 2335 (1977), y se calentó hasta la primera temperatura de elución. Los cristales de polipropileno fueron extraídos a esta temperatura durante 20 minutos mezclando vigorosamente. Después de esto, se descargó la solución de polímero mientras que los cristales de polímero permanecieron en el extractor. El polímero disuelto se precipitó con acetona fría (temperatura < 0°C) y el precipitado se filtró y secó durante 10 horas a 60°C y un vacío de 2,5 kPa.

20 Después de la descarga, el extractor se calentó hasta la próxima temperatura de elución y se añadieron 400 ml de xileno a la misma temperatura. La extracción se llevó a cabo una vez de nuevo durante 20 minutos mezclando vigorosamente, se descargó la solución de polímero, se precipitó el polímero disuelto con acetona fría y se filtró y secó el precipitado según se ha descrito antes.

25 Estas etapas fueron llevadas a cabo a una temperatura desde 40°C hasta 107°C con la opción de detener el programa de fraccionamiento tan pronto como la totalidad del polímero se hubo disuelto. Después, se limpió el extractor extrayendo cualesquiera posibles residuos de polímero a 135°C durante 30 minutos.. En todos los casos la conclusión del fraccionamiento vino ilustrada por el hecho de encontrar en esta fracción de limpieza un máximo de 0,1% en peso, recuperado por precipitación de la fracción de limpieza y basado en la cantidad total del polímero sometida al procedimiento operatorio de fraccionamiento. Se determinó la suma de las fracciones de polímero recuperadas en intervalos de temperaturas desde 40°C hasta 50°C, 51°C hasta 60°C, 61°C hasta 92°C y >92°C. El rendimiento es la suma de todas las fracciones basado en la cantidad total de polímero sometida al procedimiento operatorio de fraccionamiento. Como resultado de las combinaciones de los métodos de determinación de los componentes solubles en xileno después de un tiempo de asentamiento prolongado y del TREF, se indican 5 fracciones. "XS" (componentes solubles en xileno después de un tiempo de asentamiento prolongado) fracción "50°C" (suma de todas las fracciones de TREF hasta 50°C menos XS), fracción "60°C" (suma de todas las fracciones del TREF desde >50°C hasta 60°C), fracción "92°C" (suma de todas las fracciones desde >60°C hasta 92°C) y fracción >92°C (suma de todas las fracciones desde >92°C hasta 107°C).

8. La determinación de propiedades de las películas fue realizada según el Módulo Secante de 1% (ASTM E111-97) usando un comprobador Sintech 1S.

40 El módulo secante está relacionado típicamente con la rigidez de una película. La muestra de ensayo consistía en una película de una sola capa, de 2,5 x 30 cm. La muestra se cargó después (en el sentido de la máquina) en mordazas de sujeción neumáticas ((aproximadamente 552 kPa) y se operó sobre el comprobador. Una distancia de 25 cm separa las mordazas de sujeción una de otra. La cruceta se desplaza con una velocidad de 2,5 cm/min y recorre una distancia total de 0,5 cm.

45 9. Medida del brillo Gloss20/Gloss45 (ASTM D-2457-90) (medidor de brillo Gardner y medidor de microbrillo)

50 Gloss20 y Gloss45 son ensayos ópticos realizados sobre la superficie exterior de una muestra de la película de 10 x 10 cm. Las muestras fueron ensayadas sobre una superficie negra con una reflectancia superficial menor que 1 unidad de brillo. Las cifras "20" y "45" después de la palabra "Gloss" aluden al ángulo en el que la fuente de luz ilumina la muestra de película. El dispositivo manifiesta la cantidad de luz reflejada devuelta al sensor de luz situado sobre el otro lado del dispositivo en unidades de brillo. Se usó el medidor de brillo Gardner para medir el brillo a 45 grados y el comprobador de microbrillo Gardner para determinar el brillo de 20 grados. 6 muestras fueron ensayadas para cada película. El brillo se expresa en unidades de brillo.

55 10. Determinación del tanto por ciento de claridad óptica según la norma ASTM 1003.61 empleando un aparato Gardner Haze-Guard Plus

Muestras de las películas fueron colocadas firmemente contra la puerta especificada del dispositivo y la luz procedente de la fuente luminosa se hizo pasar a través de ella a un sensor situado sobre el otro lado

de la película. El sensor devuelve los valores de la claridad óptica en tantos por ciento. Cuanto mayor es el número más turbia es la muestra de película. Las muestras del ensayo de determinación de la claridad óptica tenían un tamaño de 10 x 10 cm. 6 muestras fueron ensayadas para cada película.

11. Determinación de la Resistencia del Cierre según la norma ASTM F88-99 usando un Hermetizador por calor de Sencorp Systems, modelo 12ASL/1.

La resistencia del cierre es una medida cuantitativa para usar en la validación de un proceso, y el control y la aptitud de un proceso. El número de muestras de ensayo fue escogido para permitir una determinación adecuada de un comportamiento representativo. El material fue cortado en tiras en el sentido de la máquina y se hizo un cierre a través de la tira y después se tiró con las lengüetas largas del aparato de ensayo. Este método de ensayo mide la fuerza máxima que se requiere para separar una tira del material de ensayo que contiene el cierre. También identifica el modo de fallo de la muestra.

Se prepararon para realizar el ensayo muestras herméticamente cerradas, cortándolas a las dimensiones siguientes. La anchura de la muestra fue 2,54 cm. La longitud de la muestra fue 7,5 a 10 cm. El cierre fue ensayado a una velocidad de separación de las mordazas de 25 a 30 cm por minuto. Para cada ciclo, se registró la fuerza máxima encontrada a medida que la muestra era sometida a tensión hasta el fallo y se identificó el modo de fallo de la muestra. El primer punto de temperatura de la curva está, típicamente, en aproximadamente la temperatura de iniciación del cierre. El punto final de la curva de calor-cierre ocurre cuando el aumento de niveles de temperatura ocasiona la rotura o el desgarro de material en el borde de cierre al que se alude comúnmente como cierre por fusión. El tiempo de residencia fue 0,5 segundos. La presión de hermetización más comúnmente empleada fue 276 kPa.

12. Determinación de componentes que pueden ser extraídos con hexano desde películas moldeadas. los componentes que pueden ser extraídos con hexano fueron determinados según la norma FDA 177.1520 sometiendo 2 g de la respectiva película de un grosor de 50 μm a un procedimiento operatorio de extracción en un autoclave a 50°C durante 2 horas. Después de la extracción el hexano fue separado por evaporación y el residuo seco fue pesado.

Ejemplo 1

Este ejemplo demuestra la preparación de un catalizador metalocénico de polimerización de olefinas.

70 mg (0,091 mmol) de dicloruro de rac-dimetisilanodiil(2-metil-4-(para-terc-butilfenil)-indenil)(2-isopropil-4-(para-terc-butilfenil)irconio, se disolvieron a temperatura ambiente en 4,3 cm^3 de una solución de metilaluminoxano en el seno de tolueno (Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA, 4,75 M, 30% en peso). La solución se diluyó con 3,7 cm^3 de tolueno y se agitó durante 1 hora a 25°C sin exponerla a la luz. La solución se añadió por porciones a 4 g de SiO_2 (calidad MS 948, W. R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, MD, volumen de poros 1,6 ml/g, calcinado a 600°C) mientras se agitaba. Después de la adición la solución se agitó durante otros 10 minutos. La razón del volumen de solución al volumen total del material de soporte fue 1,25. El lote se secó dentro de 4 horas a 40°C y 0,1 Pa. Se obtuvo 5,5 g de un polvo que fluía libremente. Según el análisis elemental el contenido de Zr era 0,13% en peso y el contenido de Al era 9,5% en peso.

Ejemplo 2

Este ejemplo demuestra la reacción de polimerización para formar copolímeros para mezclar formando la mezcla de polímeros de la invención.

Un autoclave se purgó tres veces con nitrógeno. El agitador se ajustó a 175 rpm. A temperatura ambiente se añadieron 0,0003 g de hidrógeno y 30 g de etileno. Como fijador, se introdujo en el autoclave una solución de triisobutil-aluminio en el seno de n-heptano (25% en peso), con 1000 g de propileno, y se agitó durante 1 minuto a 175 rpm. Después se introdujeron 250 mg del catalizador del Ejemplo 1 con más propileno, obteniendo en el reactor una carga total de monómeros (propileno y etileno) de 2000 g. Dentro de 5 minutos la temperatura de la mezcla de monómeros se llevó a la temperatura de polimerización de 60°C. La polimerización se llevó a cabo durante 30 minutos (tiempo de operación). La polimerización se detuvo por desgasificación. Se obtuvo 900 g de polímero. Se sacó el polímero del autoclave y se secó durante la noche a temperatura ambiente y presión atmosférica. El procedimiento operatorio total se repitió 3 veces hasta producir un total de 2,7 kg de polímero.

Ejemplos 3-6

Se repitió el Ejemplo 2 con la excepción de que se cargaron al reactor cantidades diferentes de hidrógeno, etileno y propileno. Las condiciones exactas de la reacción están expuestas en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo No.	Carga de C ₃ [g]	Carga de C ₂ [g]	Carga de H ₂ [g]	Carga de catalizador [mg]	Temp. de operación [°C]	Tiempo de operación [min]	Número total de operaciones	Masa total de polímero
2	1970	30	0,0003	250	60	30	3	2700
3	1945	55	0.0005	200	60	30	4	2800
4	1925	75	0,0004	150-200	60	30	5	2100
5	1825	175	0,0175	35-70	60	15	7	1100
6	1770	230	0,04	35-110	60	15	6	900

El MFR de las resinas de los Ejemplos 2 a 6 se determinó partiendo del polvo según se ha descrito antes. Los contenidos de C₂, puntos de fusión y componentes solubles en xileno de los Ejemplos 5 y 6 fueron determinados partiendo del polvo. Los resultados se indican en la Tabla 2.

5

Tabla 2

Ejemplo No.	MFR [g/10 min]	Contenido de C ₂ [% en peso]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	XS _{2h} [% en peso]	XS _{5d} [% en peso]
2	5,1	Determinados partiendo de pelets extrudidos				
3	5,7					
4	5,2					
5	3,7	8,6	100,1	54,3	>90	23,4
6	4,2	9,6	87,6	45,3	>90	75,7

Ejemplos 7-15

Se prepararon compuestos de las resinas producidas de los Ejemplos 2 a 6, y se sometieron a extrusión y peletización. Las resinas de los Ejemplos 2, 3 y 4 representan el componente de punto de fusión alto empleado en la mezcla de polímeros de la invención. Las resinas de los Ejemplos 5 y 6 representan el componente de punto de fusión relativamente bajo empleado en la mezcla de polímeros de la invención. Los Ejemplos 7, 8 y 9 son componente de un solo polímeros y no mezclas de polímeros. Los Ejemplos 10 a 15 incluyen un componente de polímero de punto de fusión relativamente alto y un componente de polímero de punto de fusión relativamente bajo, e ilustran mezclas de polímeros según la invención

10

15

Ejemplo 7: 1000 g de la resina del Ejemplo 2 + 0,5 g de Irganox 1010 + 1,0 g de Irgafos 168 + 0,3 g de DHT 4A.

Ejemplo 8: 1000 g de la resina del Ejemplo 3 + 0,5 g de Irganox 1010 + 1,0 g de Irgafos 168 + 0,3 g de DHT 4A

Ejemplo 9 700 g de la resina del Ejemplo 4 + 0,35 g de Irganox 1010 + 0,7 g de Irgafos 168 + 0,21 g de DHT 4A

20

Ejemplo 10: 700 g de la resina del Ejemplo 2 + 300 g de la resina del Ejemplo 5 + 0,5 g de Irganox 1010 + 1,0 g de Irgafos 168 + 0,3 g de DHT 4A

Ejemplo 11: 700 g de la resina del Ejemplo 2 + 300 g de la resina del Ejemplo 6 + 0,5 g de Irganox 1010 + 1,0 g de Irgafos 168 + 0,3 g de DHT 4A

Ejemplo 12: 700 g de la resina del Ejemplo 3 + 300 g de la resina del Ejemplo 5 + 0,5 g de Irganox 1010 + 1,0 g de Irgafos 168 + 0,3 g de DHT 4A

25

Ejemplo 13: 700 g de la resina del Ejemplo 3 + 300 g de la resina del Ejemplo 6 + 0,5 g de Irganox 1010 + 1,0 g de Irgafos 168 + 0,3 g de DHT 4A

ES 2 393 782 T3

Ejemplo 14: 700 g de la resina del Ejemplo 4 + 300 g de la resina del Ejemplo 5 +0,5 g de Irganox 1010 + 1,0 de Irgafos 168 + 0,3 g de DHT 4A

Ejemplo 15: 700 g de la resina del Ejemplo 4 + 300 g de la resina del Ejemplo 6 +0,5 g de Irganox 1010 + 1,0 de Irgafos 168 + 0,3 g de DHT 4A.

- 5 Los MFR, los contenidos de C₂, los puntos de fusión y los componentes solubles en xileno de las resinas de los Ejemplos 7 a 15, fueron determinados partiendo de los pelets descritos anteriormente. Los resultados están expuestos en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	MFR [g/10 min]	Contenido de C ₂ [% en peso]	T _m [°C]	□H _m [J/g]	X _{S2h} [% en peso]	X _{S5d} [% en peso]	X _{S2h} -X _{S5d} [% en peso]	$\frac{(X_{S2h}-X_{S5d})}{X_{S2h}}$	P _m de X _{S5d} [kg/mol]	VI de X _{S5d} [dl/g]
7	3,4	<1	144,1	97,9	0,2	0,2	0	0	31,7	0,30
8	4,4	2,1	133,3	85,0	0,3	0,3	0	0	64,1	0,41
9	3,5	2,7	128,3	80,5	0,5	0,4	0,1	0,2	68,3	0,51
10	3,5	2,6	140,5	83,9	16,3	13,9	2,3	0,14	352,0	2,35
11	3,5	3,1	141,1	82,1	19,0	14,7	4,3	0,23	342,3	2,39
12	3,9	3,8	130,0	73,1	17,2	3,6	13,6	0,79	409,2	2,48
13	4,0	4,5	130,0	69,1	20,5	14,9	5,6	0,27	330,1	2,22
14	3,2	4,6	124,8	70,2	15,2	4,3	10,9	0,72	329,0	2,23
15	3,4	5,0	125,4	70,0	21,3	3,9	17,4	0,82	348,6	2,27

Las resinas de los Ejemplos 5, 6, 7, 8, 9, 11, 14 y 15 fueron analizadas por TREF según se ha descrito anteriormente. Los resultados, en términos de población de fracciones, pueden leerse en la Tabla 4

Tabla 4

Ejemplo	X _{S_{sd}} [% en peso]	50°C [% en peso]	60°C [% en peso]	92°C [% en peso]	>92°C [% en peso]	Rendimiento [% en peso]
5	23,3	65,5	7,1	0,5	0	96,4
6	75,4	19,4	0,7	0	0	95,5
7	0,2	0,2	1,1	89,8	7,1	98,4
8	0,3	0,9	1,7	93,4	0	96,3
9	0,4	1,3	2,6	92,6	0	96,9
11	14,7	8,3	2,5	71,4	0	96,9
14	4,3	35,1	3,9	56,1	0	99,4
15	3,9	25,1	1,9	69,0	0	99,9

5 Ejemplo 16-24

Se fabricaron películas partiendo de los pelets de los Ejemplos 7-12 según se ha descrito anteriormente. Se prepararon las películas que siguen.

Ejemplo 16: Película del Ejemplo 7

Ejemplo 17: Película del Ejemplo 8

10 Ejemplo 18: Película del Ejemplo 9

Ejemplo 19: Película del Ejemplo 10

Ejemplo 20: Película del Ejemplo 11

Ejemplo 21: Película del Ejemplo 12

Ejemplo 22: Película del Ejemplo 13

15 Ejemplo 23: Película del Ejemplo 14

Ejemplo 24: Película del Ejemplo 15

Los módulos secantes, los componentes que pueden ser extraídos con hexano, y las temperaturas de iniciación del cierre de las películas de los Ejemplos 16 a 24, se determinaron según se ha descrito anteriormente. Los resultados están indicados en la Tabla 5.

20

Tabla 5

Ejemplo	Módulo secante [MPa]	Componentes que pueden ser extraídos con hexano [% en peso]	SIT [°C]
16	740	0,2	121
17	560	0,3	110
18	510	0,3	110
19	470	0,5	116
20	460	0,9	116
21	420	0,8	110
22	380	1,4	110
23	410	1,0	99
24	340	2,5	93

Los datos de los resultados de la resistencia del cierre que depende de la temperatura, de los Ejemplos 16 a 24, se indican en la Tabla 6.

Tabla 6

Resistencia del cierre (N) en función de la temperatura (°C)										
Ejemplo	88°C	93°C	99°C	105°C	110°C	116°C	121°C	127°C	132°C	137°C
16	0	0	0	0	0	0	3,56	7,12	26,70	34,71
17	0	0	0	0	0,89	7,56	27,14	24,92	-	-
18	0	0	0	0	4,90	22,70	23,14	-	-	-
19	0	0	0	0	0	4,00	4,90	13,35	27,14	
20	0	0	0	0	0	2,67	5,34	11,57	29,37	-
21	0	0	0	0	4,45	8,01	24,03	-	-	-
22	0	0	0	0	2,22	6,68	20,92	-	-	-
23	0	0	1,78	3,12	6,23	29,82	-	--	-	-
24	0	1,34	2,22	2,67	4,00	29,82	-	-	-	-

Ejemplo Comparativo 25

5 Este Ejemplo Comparativo demuestra la preparación de un catalizador Ziegler-Natta. Preparación de un sólido que contiene Ti

10 A una suspensión de 57 kg de gel de sílice (Sylopol® 2229, Grace Davison) en una mezcla de 342 litros de etilbenceno y 171 litros de heptano, se añadieron 542 litros de una solución al 20% en peso de n-butyl-n-octilmagnesio en heptano, a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a 95°C durante 30 minutos y seguidamente se enfrió a 20°C, después de lo cual se introdujeron 55,5 kg de cloruro de hidrógeno gaseoso. Al cabo de 120 minutos, el producto de reacción se mezcló con 54,6 kg de etanol, agitando continuamente. Después de 30 minutos de agitación se añadieron 536 kg de tetracloruro de titanio y 122 kg de ftalato de dibutilo y se agitó a 100°C durante 60 minutos. El sólido obtenido de este modo se filtró y lavó varias veces con etilbenceno. El producto sólido obtenido de este modo se sometió a extracción durante 180 minutos a 125°C con una solución al 10% en volumen de tetracloruro de titanio en el seno de etilbenceno. El producto sólido se separó después del líquido de extracción por filtración y se lavó con heptano hasta que los líquidos de loción contuvieron solamente 0,3% en peso de tetracloruro de titanio.

15 El componente sólido que contiene titanio, contenía 4,2% en peso de Ti, 8,5% en peso de Mg y 33,0% en peso de Cl.

Ejemplo Comparativo 26

20 Este ejemplo ilustra la polimerización de componentes de polímeros para preparar una mezcla que no es conforme a la presente invención.

25 El autoclave se purgó tres veces con nitrógeno. Se ajustó la velocidad del agitador a 175 rpm. A temperatura ambiente, se añadieron 0,3 g de hidrógeno, 5 g de etileno y 500 g de 1-buteno. Se introdujo en el autoclave una mezcla de 15 cm³ de una solución de trietil-aluminio en el seno de n-heptano (25% en peso) y 5 cm³ de una solución de bis-ciclopentil-dimetoxisilano (0,1 M en n-heptano), con 1000 g de propileno, y se agitó durante 1 minuto a 175 rpm. Después se introdujo con más propileno 30 mg del catalizador del Ejemplo Comparativo 25, obteniendo una carga total de monómero (propileno + etileno + 1-buteno) al reactor de 2000 g. En el espacio de 5 minutos la temperatura de la mezcla de monómeros se llevó a la temperatura de polimerización de 75°C. La polimerización se llevó a cabo durante 15 minutos. Se hizo cesar la polimerización mediante desgasificación. Se obtuvo 470 gramos de polímero. Se retiró el polímero del autoclave y se secó durante la noche a temperatura ambiente y presión atmosférica. El procedimiento operatorio total se repitió 3 veces hasta producir un total de 2,6 kg de polímero.

Ejemplo Comparativo 27

35 Se repitió el Ejemplo Comparativo 26 con la excepción de que se cargaron al reactor cantidades diferentes de hidrógeno, etileno, 1-buteno y propileno, y de que la polimerización se llevó a cabo a diferentes temperaturas. Las condiciones exactas de las reacciones están indicadas en la Tabla 7. Los grumos que se habían formado durante el proceso de polimerización fueron destruidos moliendo el lote de polímero en un molino usando hielo seco con objeto de mantener quebradizo el material.

Tabla 7

Ejemplo Comp. No.	Carga de C ₃ [g]	Carga de C ₂ [g]	Carga de C ₄ [g]	Carga de H ₂ [g]	Carga de catalizador [mg]	Temp. de operación [°C]	Tiempo de operación [min]	Número total de operaciones	Masa total de polímero
26	1495	5	500	0,4	30	65	15	3	2360
27	1500	40	400	0,72	30	40	15	5	610

Ejemplo Comparativo 28

5 En un reactor con agitación vertical para realizar reacciones en fase gaseosa, de un volumen efectivo de 200 l, se produjo un terpolímero de propileno/etileno/1-buteno en presencia de hidrógeno como regulador del peso molecular. El reactor contenía un lecho de agitado de polímero finamente dividido. Propileno, etileno y 1-buteno gaseosos fueron polimerizados de modo continuo bajo una temperatura de 70°C y una presión de 2 MPa. La razón de las presiones parciales de propileno a etileno fue 56:1 y la razón de las presiones parciales de 1-buteno a etileno fue 5:1. La polimerización se llevó a cabo con un tiempo de permanencia de 1,5 horas con 2,2 g por hora del catalizador del Ejemplo Comparativo 25, cargándose al reactor 90 mmol por hora de trietil-aluminio y 9 mmol por hora de isobutil-isopropil-dimetoxisilano. Se obtuvo un terpolímero de propileno/etileno/1-buteno con un MFR de 1 g/10 minutos. El terpolímero fue degradado peroxídicamente hasta un MFR de 5 g/10 minutos y sometido a peletización. Como estabilizantes se añadieron 500 ppm de Irganox 1010, 1000 ppm de Irgafos 68 y 300 ppm de DHT 4A. Datos analíticos adicionales se dan en la Tabla 8.

15 Ejemplo Comparativo 29

20 Se preparó un terpolímero de propileno/etileno/1-buteno en una cascada de dos reactores con agitación vertical para realizar reacciones en fase gaseosa, conectados en serie y que tenían un volumen efectivo de 200 l cada uno, en presencia de hidrógeno como regulador del peso molecular. Ambos reactores contenían un lecho sólido, agitado, de polímero finamente dividido. Propileno, etileno y 1-buteno gaseosos fueron polimerizados continuamente en el primer reactor a una temperatura de 80°C y una presión de 2,1 MPa. La razón de las presiones parciales de propileno a etileno fue 60:1 y la razón de las presiones parciales de 1-buteno a etileno fue 5:1. La polimerización se llevó a cabo con un tiempo de permanencia de 1,5 horas con 2,5 g por hora del catalizador del Ejemplo Comparativo 25, cargándose al reactor 90 mmol por hora de trietil-aluminio y 9 mmol por hora de isobutil-isopropil-dimetoxisilano. El terpolímero de propileno/etileno/1-buteno obtenido después del final de la polimerización en fase gaseosa se hizo pasar después al segundo reactor de reacción en fase gaseosa junto con los componentes catalíticos todavía activos. Allí, propileno, etileno y 1-buteno gaseosos fueron copolimerizados de modo continuo con el terpolímero de la primera etapa a una temperatura de 80°C y una presión de 1,4 MPa, utilizando isopropanol como regulador. La razón de las presiones parciales de propileno a etileno fue 34:1, y la razón de las presiones parciales de 1-buteno a etileno fue 3:1. Se obtuvo un terpolímero de propileno/etileno/1-buteno con un MFR de 1 g/10 min. Este terpolímero fue degradado peroxídicamente hasta un MFR de 5 g/10 minutos y sometido a peletización. Como estabilizantes se añadieron 500 ppm de Irganox 1010, 1000 ppm de Irgafos 68 y 300 ppm de DHT 4A. Otros datos de resultados analíticos se dan en la Tabla 8.

Tabla 8

Ejemplo Comp. No.	MFR [g/10 min]	Contenido de C ₂ [% en peso]	Contenido de C ₄ [% en peso]	Tm [°C]	XS _{2h} [% en peso]	XS _{5d} [% en peso]	Pm de XS _{5d} [kg/mol]	VI de XS _{5f} [dl/g]
26	4,2	1,1	8,0	134,0	3,2	n.d.	n.d.	n.d.
27	5,9	4,6	9,1	116,0	38,9	n.d.	n.d.	n.d.
28	5,0	2,2	7,7	129,7	5,4	5,3	98,2	0,85
29	5,0	2,2	7,4	130,8	8,8	8,6	n.d.	n.d.

35 Ejemplos Comparativos 30 a 31

Se prepararon compuestos de las resinas producidas de los Ejemplos Comparativos 26 a 27, y se sometieron a extrusión y peletización

Ejemplo Comparativo 30: 1000 g de la resina del Ejemplo Comparativo 26 + 0,5 de Irganox 1010 + 1,0 g de Irgafos 168 + 0,3 g de DHT 4A.

40 Ejemplo Comparativo 31: 700 g de la resina del Ejemplo Comparativo 26 + 300 g de la resina del Ejemplo Comparativo 27 + 0,5 g de Irganox 1010 + 1,0 g de Irgafos 168 + 0,3 g de DHT 4A.

La resina del Ejemplo Comparativo 31 tenía un MFR de 4,7 g/10 minutos, un punto de fusión de 133,0°C, un XS_{2h} de 13,9% en peso y un XS_{5d} de 10,2% en peso. El Pm de XS_{5d} era 83,6 kg/mol y la VI era 0,74 dl/g.

ES 2 393 782 T3

Las resinas de los Ejemplos Comparativos 28, 29 y 31 fueron analizadas para determinar su TREF según se ha descrito anteriormente. Los resultados, en términos de población de fracciones, se exponen en la Tabla 9.

Tabla 9

Ejemplo Comparativo No.	X _{S_{5d}} [% en peso]	50°C [% en peso]	60°C [% en peso]	92°C [% en peso]	>92°C [% en peso]	Rendimiento [% en peso]
28	5,3	15,9	13,6	62,9	0	97,7
29	8,6	15,9	12,6	59,9	0	97,0
31	10,2	21,5	5,1	58,8	0,4	96,0

5 Ejemplos Comparativos 32 a 35

Se fabricaron películas a partir de los pelets de los Ejemplos Comparativos 28 a 31 según se ha descrito anteriormente. Se prepararon las películas siguientes:

Ejemplo Comparativo 32: Película de la resina del Ejemplo Comparativo 28

Ejemplo Comparativo 33: Película de la resina del Ejemplo Comparativo 29.

10 Ejemplo Comparativo 34: Película de la resina del Ejemplo Comparativo 30

Ejemplo Comparativo 35: Película de la resina del Ejemplo Comparativo 31.

Los módulos secantes, los componentes que pueden ser extraídos con hexano y las temperaturas de iniciación del cierre de las películas de los Ejemplos Comparativos 32 a 35, se determinaron según se ha descrito anteriormente. Los resultados están expuestos en la Tabla 10

15

Tabla 10

Ejemplo No.	Módulo secante [MPa]	Componentes que pueden ser extraídos con hexano [% en peso]	SIT {°C}
32	420	2,5	105
33	420	3,2	105
34	440	n.d.	121
35	390	4,4	104

Los datos de la resistencia del cierre dependiente de la temperatura, de los Ejemplos 32 a 35, se exponen en la Tabla 11 y en la Tabla 12.

Tabla 11

Resistencia del cierre (N) en función de la temperatura (°C)			
Ejemplo	100°C	105°C	110°C
32	0	3,12	12,02
33	0	2,22	11,12

Tabla 12

Resistencia del cierre (N) en función de la temperatura (°C)												
Ejemplo	101 °C	104 °C	105 °C	107 °C	110 °C	113 °C	116 °C	118 °C	121 °C	124 °C	127 °C	129 °C
34	0	0	0	0	0	0	0	0	4,90	9,34	12,46	20,92
35	0	3,12	2,67	7,56	-	-	-	-	-	-	-	-

Ejemplo Comparativo 36

Se repitió el Ejemplo 1 con la excepción de que en lugar del dicloruro de rac-dimetilsilanodiil (2-metil-4-(para-terc-butilfenil)-indenil)(2-isopropil-4-(para-terc-butilfenil)irconio metalocénico, se usó el dicloruro de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-indenil)irconio metalocénico. Se obtuvo 5,3 g de un polvo que fluía fácilmente.

Ejemplo comparativos 37-39

Se repitió el Ejemplo 2, con la excepción de que en lugar del catalizador preparado en el Ejemplo 1, se utilizó el catalizador preparado en el Ejemplo Comparativo 36. No se usó hidrógeno en ninguna de las polimerizaciones, y la cantidades de propileno y etileno cargadas al reactor fueron diferentes. Las condiciones exactas de la reacción se indican en la Tabla 13.

Tabla 13

Ejemplo Comp. No.	Carga de C ₃ [g]	Carga de C ₂ [g]	Carga de H ₂ [g]	Carga de catalizador [mg]	Temperatura de operación [°C]	Tiempo de operación [min]	Número total de operaciones	Masa total de polímero
37	1990	10	-	125	60	15	1	90
38	1965	35	-	125	20	60	1	37
39	1965	35	-	150	20	60	1	36

Los caudales de la masa fundida (MFR) los contenidos de C₂, los puntos de fusión y la cantidad de componentes solubles en xileno de las resinas de los Ejemplos Comparativos 37 a 39, fueron determinados partiendo del polvo, según se ha descrito anteriormente. Los resultados están indicados en la Tabla 14

Tabla 14

Ejemplo comp. No.	MFR [g/10 min]	Contenido de C ₂ [% en peso]	T _m [°C]	XS _{2h} [% en peso]	XS _{5d} [% en peso]
37	55	1,7	128,7	0,9	0,8
38	220	11,7	102,4	66,8	57,2
39	230	12,3	97,6	73,3	64,8

Ejemplos comparativos 40 – 42

Se prepararon compuestos de las resinas producidas de los Ejemplos Comparativos 37 a 39, y se sometieron a extrusión y peletización. La resina del Ejemplo Comparativo 37 representa el componente de punto de fusión alto. Las resinas de los Ejemplos Comparativos 38 y 39 representan los componentes de punto de fusión relativamente bajo. El Ejemplo Comparativo 40 es un compuesto de un solo polímero y no una mezcla de polímeros. Los Ejemplos Comparativos 41 y 42 incluyen un componente del polímero de punto de fusión relativamente alto y un componente del polímero de punto de fusión relativamente bajo, e ilustra mezclas de polímeros catalizadas con metaloceno conocidas en la técnica.

Ejemplo Comparativo 40: 10 g de la resina del Ejemplo Comparativo 37 + 0,005 g de Irganox 1010 + 0,01 g de Irgafos 168 + 0,003 de DHT 4A.

Ejemplo Comparativo 41: 7 g de la resina del Ejemplo Comparativo 37 + 3 g de la resina del Ejemplo Comparativo 38 + 0,005 g de Irganox 1010 + 0,01 g de Irgafos 168 + 0,003 g de DHT 4A.

Ejemplo Comparativo 42: 7 g de la resina del Ejemplo Comparativo 37 + 3 g de la resina del Ejemplo Comparativo 39 + 0,005 g de Irganox 1010 + 0,01 g de Irgafos 168 + 0,003 g de DHT 4 A.

El caudal de la masa fundida (MFR), los contenidos de C₂, los puntos de fusión y la cantidad de componentes solubles en xileno de las resinas de los Ejemplos 7 a 15, fueron determinados partiendo de los pelets según se ha descrito antes. Los resultados están expuestos en la Tabla 15.

5

Tabla 15

Ejemplo Comp. No.	Contenido de C ₂ [% en peso]	Tm [°C]	XS _{2h} [% en peso]	XS _{5d} [% en peso]	XS _{2h} -XS _{5d} [% en peso]	$\frac{(XS_{2h})}{XS_{5d}}$ XS _{2h}	Pm de XS _{5d} [kg/mol]	VI de XS _{5d} [dl/g]
40	1,7	128,7	0,2	0,2	0	0	31,7	0,30
41	4,9	130,3	15,2	12,2	3,0	0,20	65,0	0,71
42	5,1	129,9	19,9	16,5	3,4	0,17	77,7	0,81

Con referencia, ahora, a los Ejemplos 10-15 de la Tabla 3, puede apreciarse que la fracción soluble en xileno de la mezcla de resinas de la invención, está caracterizada por un peso molecular (Pm) claramente superior a 300 kg/ml y una viscosidad intrínseca (VI) mayor que 2,00 g/dl.

10 En lo referente a la Tabla 5. la cantidad de componentes que pueden ser extraídos con hexano desde las películas de los Ejemplos 19-24, obtenidas, respectivamente, a partir de las mezclas de resinas de los Ejemplos 10-15, varía desde 0,5 a 2,5 % en peso. Las correspondientes temperaturas de iniciación del cierre no fueron superiores a 116°C y para las de los Ejemplos 23 y 24 eran inferiores a 100°C.

15 Por el contrario, la mezcla de polímeros del Ejemplo Comparativo 31, los componentes solubles en xileno tenían un peso molecular de 83,6 kg/mol solamente y una VI de 0,74 dl/g. La cantidad de componentes que podían ser extraídos con hexano desde la película del Ejemplo Comparativo 35 (obtenida partiendo de la mezcla de polímeros del Ejemplo Comparativo 31) era 4,4% en peso y la película tenía un valor de la SIT de 104°C (Tabla 10).

20 Asimismo, al contrario, las mezclas de polímeros de los Ejemplos Comparativos 41 y 42, los componentes solubles en xileno tenían pesos moleculares de solo 65,0 kg/mol y 77,7 kg/mol, respectivamente, y valores de VI de 0,71 dl/g y 0,81 dl/g, respectivamente. Puede apreciarse que la presente invención proporciona un material polimérico que posee un equilibrio de propiedades más ventajoso.

25 Si bien la descripción anterior contiene muchos aspectos específicos, estos aspectos específicos no han de ser considerados como limitaciones de la invención, sino simplemente como ejemplificaciones de sus realizaciones preferidas. Los expertos en la técnica podrán considerar muchas otras realizaciones dentro del alcance y del espíritu de la invención definidos por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1.- Una composición que comprende una mezcla de polímeros de:

a) un primer copolímero al azar de propileno y al menos una α -olefina de C_2 - C_{20} no propileno, teniendo dicho primer copolímero al azar un contenido de propileno superior a 90 hasta 99,5 por ciento en peso, un punto de fusión mayor que 116°C hasta 145°C, y que constituye desde 60 por ciento en peso a 95 por ciento en peso de la composición, y

b) un segundo copolímero al azar de propileno y al menos una α -olefina de C_2 - C_{20} no propileno, teniendo dicho segundo copolímero al azar un contenido de propileno superior a 85 hasta 97 por ciento en peso, pero no más que el contenido de propileno del primer copolímero al azar, un punto de fusión desde 70°C hasta no más que 116°C y que constituye desde 5 por ciento en peso hasta 40 por ciento en peso de la composición,

en la que dicha mezcla de polímeros incluye una fracción soluble en xileno a 20°C, teniendo la fracción soluble en xileno un peso molecular medio ponderal mayor que 100 kg/mol y una viscosidad intrínseca superior a 1,0 dl/g.

2.- La composición según la reivindicación 1, que comprende una de las características (i)-(ix) siguientes:

(i) en la que dicha fracción soluble en xileno tiene un peso molecular medio ponderal superior a 150 kg/ml; o,

(ii) en la que dicha fracción soluble en xileno tiene un peso molecular medio ponderal superior a 200 kg/ml; o,

(iii) en la que dicha fracción soluble en xileno tiene un peso molecular medio ponderal superior a 300 kg/ml; o,

(iv) en la que dicha fracción soluble en xileno tiene una viscosidad intrínseca superior a 1,3 dl/g; o,

(v) en la que dicha fracción soluble en xileno tiene una viscosidad intrínseca superior a 1,6 dl/g; o,

(vi) en la que dicha fracción soluble en xileno tiene una viscosidad intrínseca superior a 2,0 dl/g; o,

(vii) en la que la mezcla de polímeros incluye desde 3 a 30 por ciento en peso de fracciones de cristalinidad ultrabaja, definiéndose dichas fracciones de cristalinidad ultrabaja como la diferencia entre la cantidad de componentes solubles en xileno determinada a 20°C y un tiempo de asentamiento de 2 horas, y la cantidad de componentes solubles en xileno determinada a 20°C y un tiempo de asentamiento de 5 días; o,

(viii) que tiene un caudal de la masa fundida, a 230°C y 2,16 kg, superior a 2 hasta 15 g/10 min; o

(ix) en la que ambos copolímeros al azar de la mezcla de polímeros han sido preparados por medio de un catalizador metalocénico.

3.- Una película que tiene al menos una capa fabricada a partir de la composición según la reivindicación 1.

4.- La película según la reivindicación 3, en la que la cantidad de la fracción de la capa de la película que puede ser extraída con hexano, comprende no más de 3.0 por ciento en peso

5.- La composición según la reivindicación 1, en la que la α -olefina no propileno es etileno.

6.- La composición según la reivindicación 5, que comprende una de las características (i)-(ix) siguientes:

(i) en la que dicha fracción soluble en xileno tiene un peso molecular medio ponderal superior a 150 kg/ml; o,

(ii) en la que dicha fracción soluble en xileno tiene un peso molecular medio ponderal superior a 200 kg/ml; o,

(iii) en la que dicha fracción soluble en xileno tiene un peso molecular medio ponderal superior a 300 kg/ml; o,

(iv) en la que dicha fracción soluble en xileno tiene una viscosidad intrínseca superior a 1,3 dl/g; o,

(v) en la que dicha fracción soluble en xileno tiene una viscosidad intrínseca superior a 1,6 dl/g; o,

(vi) en la que dicha fracción soluble en xileno tiene una viscosidad intrínseca superior a 2,0 dl/g; o,

(vii) en la que la mezcla de polímeros incluye desde 3 a 30 por ciento en peso de fracciones de cristalinidad ultrabaja, definiéndose dichas fracciones de cristalinidad ultrabaja como la diferencia entre la cantidad de componentes solubles en xileno determinada a 20°C y un tiempo de asentamiento de 2 horas, y la cantidad de componentes solubles en xileno determinada a 20°C y un tiempo de asentamiento de 5 días; o,

(viii) que tiene un caudal de la masa fundida, a 230°C y 2,16 kg, entre 2 y 15 g/10 min; o

(ix) en la que ambos copolímeros al azar de la mezcla de polímeros han sido preparados por medio de un catalizador metalocénico.

7.- Una película que tiene al menos una capa fabricada a partir de la composición según la reivindicación 5.

8.- La película según la reivindicación 7, en la que la cantidad de la fracción de la capa de la película que puede ser extraída con hexano comprende no más de 3,0 por ciento en peso

5 9.- Una composición que comprende una mezcla de polímeros de

a) un primer copolímero al azar de propileno y al menos una α -olefina no propileno, teniendo dicho primer copolímero al azar un contenido de propileno de entre 90 y 99,5 por ciento en peso, y un punto de fusión de entre 116°C y 145°C y que constituye desde 60 por ciento en peso a 95 por ciento en peso de la composición, y

10 b) un segundo copolímero al azar de propileno y al menos una α -olefina no propileno, teniendo dicho segundo copolímero al azar un contenido de propileno de entre 85 y 97 por ciento en peso, un punto de fusión entre 70°C y 116°C y que constituye desde 5 por ciento en peso a 40 por ciento en peso de la composición,

15 en la que dicha mezcla de polímeros incluye una fracción soluble en xileno a 20°C, teniendo la fracción soluble en xileno un peso molecular medio ponderal mayor que 100 kg/mol y una viscosidad intrínseca superior a 1,0 dl/g,

en la que la cristalización del segundo copolímero al azar atribuible a nucleación por el primer copolímero al azar es conforme a la razón de I:II,

en la que :

I es la diferencia entre (i) y (ii),

20 en la que

(i) es la cantidad de componentes solubles en xileno calculada proporcionalmente con respecto a la composición de la mezcla, partiendo de los componentes solubles en xileno de los dos componentes de la mezcla determinados individualmente , y

(ii) es la cantidad de componentes solubles en xileno medida realmente en la mezcla, y

25 II es la cantidad de componentes solubles en xileno, calculada proporcionalmente con respecto a la composición de la mezcla , partiendo de los componentes solubles en xileno de los dos componentes de la mezcla, determinados individualmente.

10.- Un procedimiento de preparación de una composición de un copolímero de polipropileno , que comprende:

a) proporcionar un catalizador que comprende un compuesto metalocénico que tiene la fórmula

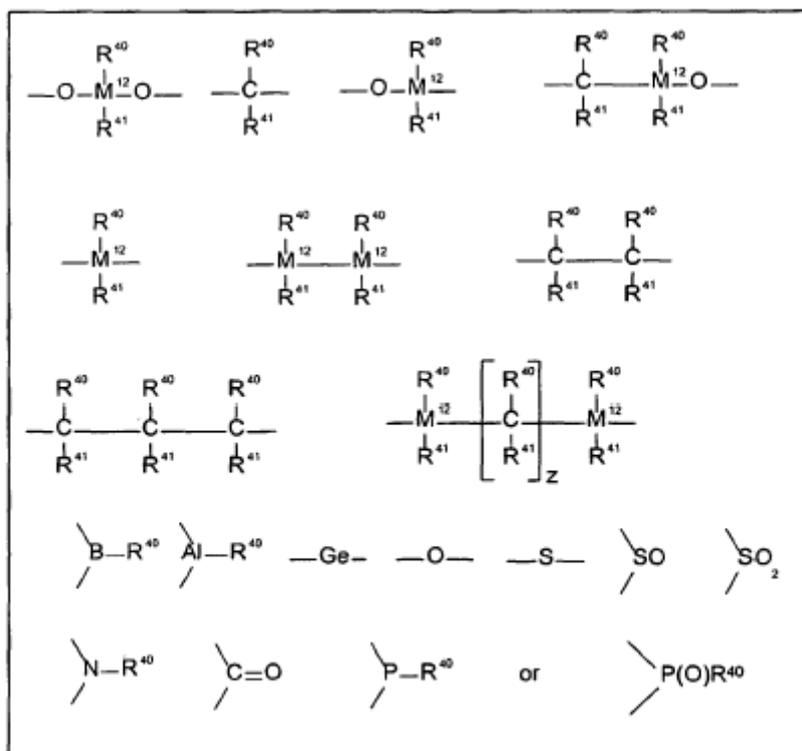
30



35 en la que M^1 es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica de los Elementos, L^1 y L^2 son idénticos o diferentes y son, cada uno, un radical hidrocarbonado que contiene uno o varios átomos de carbono, o (a) radicales hidrocarbonados que contienen heteroátomos, que forman una estructura sandwich con el átomo central M^1 ;

40 R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son, cada uno, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de halógeno o un grupo NR_2^{32} . en el que R^{32} es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a 14 átomos de carbono, o R^1 y R^2 , juntos, pueden formar uno o más sistemas de anillos;

R^9 es un puente entre los ligandos L^1 y L^2 seleccionado entre los grupos



en cuyas fórmulas R^{40} y R^{41} pueden ser idénticos o diferentes, incluso cuando tienen el mismo índice, y son, cada uno, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo de C_1 - C_{40} tal como un grupo alquilo de C_1 - C_{20} , un grupo fluoroalquilo de C_1 - C_{10} , un grupo alcoxi de C_1 - C_{10} , un grupo arilo de C_6 - C_{14} , un grupo fluoroarilo de C_6 - C_{10} , un grupo ariloxi de C_6 - C_{10} , un grupo alquenilo de C_2 - C_{10} , un grupo arilalquilo de C_7 - C_{40} , un grupo alquilarilo de C_7 - C_{40} o un grupo arilalquenilo de C_8 - C_{40} , en las que R^{40} y R^{41} pueden formar, cada uno, junto con los átomos que les conectan, uno o más anillos, y z es un número entero desde cero a 18,

M^{12} es silicio, germanio o estaño, y

R^9 puede enlazar también dos unidades de la fórmula II, una a otra;

b) proporcionar una primera mezcla de monómeros de propileno y al menos una α -olefina de C_2 - C_{20} no propileno, en cantidades tales que el copolímero producido de ella tiene una razón de entre 90 y 99,5 % en peso de unidades de propileno a entre 0,5 % en peso y 10 % en peso de las unidades de α -olefina no propileno;

c) polimerizar la primera mezcla de monómeros en presencia del catalizador metalocénico en condiciones de reacción de polimerización para formar un primer copolímero al azar que tiene un punto de fusión entre 116°C y 145°C,

d) proporcionar una segunda mezcla de monómeros de propileno y al menos una α -olefina de C_2 - C_{20} no propileno, en cantidades tales que el copolímero producido de ella tiene una razón de entre 85 y 97% en peso de unidades de propileno a entre 3% en peso y 15% en peso de la α -olefina no propileno:

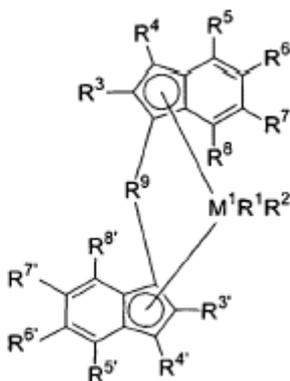
e) polimerizar la segunda mezcla de monómeros en presencia del catalizador metalocénico en condiciones de reacción de polimerización para formar un segundo copolímero al azar que tiene un punto de fusión entre 70°C y 116°C; y

f) mezclar el primer copolímero al azar y el segundo copolímero al azar para proporcionar una composición de copolímeros de polipropileno que incluye 60% en peso del primer copolímero al azar y de 5% en peso a 40% en peso del segundo copolímero al azar, basado en el peso total de la composición.

en el que dicha composición de copolímeros de polipropileno incluye una fracción soluble en xileno a 20°C, teniendo la fracción soluble en xileno un peso molecular medio ponderal de más de 100 kg/ml y una viscosidad intrínseca superior a 1,0 dl/g.

11.- El procedimiento según la reivindicación 10, que comprende una de las características (i)-(iv) siguientes

(i) en el que el catalizador comprende un compuesto metalocénico que tiene la fórmula



(Fórmula II)

5 en la que M^1 es circonio o hafnio;

10 R^1 , R^2 y la unidad puente R^9 tienen los significados expuestos anteriormente con respecto a la fórmula I, R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , así como R^4' , R^5' , R^6' , R^7' y R^8' son idénticos o diferentes y son, cada uno, un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, cíclico o ramificado, con o sin heteroátomos, seleccionado entre un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a 40 átomos de carbono, un grupo arilalqueno de 8 a 40 átomos de carbono, un grupo arilsililo o arilsililo sustituido o sin sustituir, y/o dos radicales adyacentes R^5 , R^6 ó R^5' , R^6' , o R^6 , R^7 , o R^6' , R^7' , o R^7 , R^8 , o R^7' , R^8' , en cada caso, pueden formar un sistema de anillos hidrocarbonados, o R^5 y R^5' son idénticos o diferentes y son, cada uno, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, de 6 a 40 átomos de carbono, o

15 (ii) en el que las etapas de polimerización (c) y (e) se llevan a cabo utilizando una cascada de reactores compuesta por lo menos por dos reactores en serie; o

(iii) que utiliza hidrógeno en las etapas de polimerización (c) y/o (e) como regulador del peso molecular; o

(iv) en el que el compuesto metalocénico está seleccionado entre el grupo que consiste en dicloruro de dimetilsilandiil(2-metil-4-(para-terc-butilfenil)-indenil)(2-isopropil-4-(para-terc-butilfenil)-indenil)circonio,

20 dicloruro de dimetilsilandiil(2-etil-4-(4'-terc-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-fenil)-indenil)circonio,

dicloruro de dimetilsilandiil(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)(2-isopropil-4-fenil)-indenil)circonio.

dicloruro de dimetilsilandiil(2-metil-4-fenil)-1-indenil)(2-isopropil-4(4'-terc-butilfenil)-1-indenil)circonio,

dicloruro de dimetilsilandiil(2-etil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)(2-isopropil-4-fenil)-indenil)circonio,

dicloruro de dimetilsilandiil(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)(2-metil-4,5-benzo-indenil)circonio,

25 dicloruro de dimetilsilandiil(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)(2-isopropil-4-(1-naftil)-indenil)circonio, y

dicloruro de dimetilsilandiil(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)(2-metil-4-(1-naftil)-indenil)circonio.

12.- El procedimiento según la reivindicación 11, parte (ii), en el que la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa.