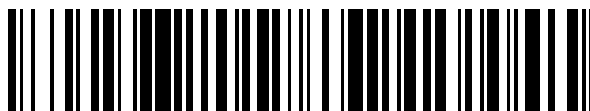


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 333**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

C09D 123/14 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2011** **E 11154317 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014** **EP 2487203**

54 Título: **Copolímero de propileno sellador**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.01.2015

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:

REICHELT, KRISTIN;
RESONI, LUIGI y
PAAVILAINEN, JUHA

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 527 333 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

Copolímero de propileno sellador

5 **[0001]** La presente invención está dirigida a una nueva composición de copolímeros de propileno, a su fabricación y a su uso.

10 **[0002]** Los polipropilenos son adecuados para muchas aplicaciones. Por ejemplo el polipropileno es aplicable en sectores en los que las propiedades de sellado desempeñan un papel importante, tal como sucede en el caso de la industria del envasado de comestibles. Independientemente del tipo de polímero, un polímero debe reunir óptimamente todas las propiedades finales deseadas y además debe ser fácilmente procesable, es decir que debe resistir los esfuerzos. Sin embargo, las propiedades finales y las propiedades de procesamiento a menudo se comportan de manera conflictiva.

15 **[0003]** En muchos casos, el cierre hermético que se forma entre las superficies a sellar es puesto bajo carga mientras está todavía caliente. Esto significa que las propiedades de adhesividad en caliente del polipropileno son cruciales para asegurar que se forme un fuerte sellado incluso antes del enfriamiento. Pero no tan sólo debería ser bastante alta la resistencia de adhesividad en caliente, sino que también debería ser bastante baja la temperatura de iniciación del termosellado. Trabajando a una temperatura más baja se tiene la ventaja de que el artículo a sellar no se ve expuesto a una alta temperatura. Hay también ventajas económicas, puesto que las temperaturas más bajas son naturalmente más
20 baratas de generar y mantener. Además, todos los productos de extrusión tienen una ventana dentro de la cual puede producirse el sellado, es decir, en la cual la película o la capa (de sellado) de la película se funde parcialmente. Tradicionalmente esta ventana de sellado ha venido siendo bastante estrecha, lo cual significa que es crítico el control de la temperatura durante el proceso de termosellado. En consecuencia, se valoraría una ancha ventana de sellado, porque en tal caso es menos importante el control de la temperatura durante el termosellado.

[0004] Adicionalmente la temperatura de fusión del polipropileno usado debería ser bastante alta para evitar la pegajosidad y el bloqueo durante la fabricación del material en forma de película.

30 **[0005]** En consecuencia el objeto de la presente invención es el de aportar una composición de polipropileno con alta resistencia de adhesividad en caliente, baja temperatura de iniciación del termosellado (SIT), ancha ventana de procesamiento y baja pegajosidad. Preferiblemente la cantidad de extraíbles es bastante baja para evitar la contaminación de los comestibles.

35 **[0006]** El descubrimiento de la presente invención es el de que se aporta una composición de copolímeros de propileno con un contenido de comonómeros bastante alto, siendo los comonómeros α -olefinas de cadena larga y comprendiendo dicha composición de copolímeros de propileno dos distintas fracciones, diferenciándose dichas fracciones en el contenido de comonómeros, en donde la fracción con el contenido de comonómeros más alto es la fracción dominante dentro de la composición de copolímeros de propileno.

40 **[0007]** En consecuencia la presente invención está dirigida a una composición de copolímeros de propileno (P) que comprende

(a) un copolímero de propileno (A) que tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un contenido de más de un 1,0% en peso hasta un contenido igual o inferior a un 2,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas de C_5 a C_{12} , y

45 (b) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un contenido igual o superior a un 4,0% en peso hasta un contenido igual o inferior a un 10,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas de C_5 a C_{12} , en donde además

50 (I) la composición de copolímeros de propileno (P) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un contenido igual o superior a un 3,5% en peso hasta un contenido igual o inferior a un 7,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas de C_5 a C_{12} , y

55 (II) la relación en peso del copolímero de propileno (A) al copolímero de propileno (B) está situada dentro de la gama de relaciones que va desde la de 20/80 hasta la de menos de 55/45, preferiblemente dentro de la gama de relaciones que va desde la de 20/80 hasta la de menos de 50/50, y más preferiblemente dentro de la gama de relaciones que va desde la de 30/70 hasta la de 45/55.

[0008] Sorprendentemente se ha descubierto que una composición de copolímeros de propileno (P) de este tipo tiene una baja temperatura de iniciación del termosellado (SIT), una ancha ventana de sellado, una alta resistencia de adhesividad en caliente y una alta temperatura de fusión (véase la parte de los ejemplos).

[0009] Se define a continuación más en detalle la invención.

- [0010]** La composición de copolímeros de propileno (P) según esta invención está caracterizada por un contenido de comonómeros bastante alto. El contenido de comonómeros bastante alto se logra debido al hecho de que la composición de copolímeros de propileno inventiva (P) comprende dos fracciones de copolímero de propileno como las que aquí se definen. Un "comonómero" según esta invención es una unidad polimerizable distinta del propileno. En consecuencia la composición de copolímeros de propileno (P) según esta invención deberá tener un contenido de comonómeros igual o superior a un 3,5% en peso, más preferiblemente igual o superior a un 4,0% en peso, más preferiblemente situado dentro de la gama de contenidos que va desde un contenido igual o superior a un 3,5% en peso hasta un contenido igual o inferior a un 7,0% en peso, todavía más preferiblemente situado dentro de la gama de contenidos que va desde un contenido igual o superior a un 3,5% en peso hasta un contenido igual o inferior a un 6,0% en peso, y aun más preferiblemente situado dentro de la gama de contenidos que va desde un contenido igual o superior a un 4,0% en peso hasta un contenido igual o inferior a un 5,5% en peso, tal como situado dentro de la gama de contenidos que va desde un contenido igual o superior a un 4,0% en peso hasta un contenido igual o inferior a un 5,0% en peso.
- [0011]** Los comonómeros de la composición de copolímeros de propileno (P) son α -olefinas de C₅ a C₁₂, como p. ej. 1-hexeno y/o 1-octeno. La composición de copolímeros de propileno (P) de la presente invención puede contener más de un tipo de comonómero. Así pues, la composición de copolímeros de propileno (P) de la presente invención puede contener uno, dos o tres distintos comonómeros, siendo los comonómeros seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de α -olefina de C₅, α -olefina de C₆, α -olefina de C₇, α -olefina de C₈, α -olefina de C₉, α -olefina de C₁₀, α -olefina de C₁₁ y α -olefina de C₁₂. Sin embargo se prefiere que la composición de copolímeros de propileno (P) contenga tan sólo un tipo de comonómero. Preferiblemente la composición de copolímeros de propileno (P) comprende – aparte de propileno – solamente 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida el comonómero de la composición de copolímeros de propileno (P) es tan sólo 1-hexeno.
- [0012]** La composición de copolímeros de propileno (P) así como el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) según esta invención son preferiblemente copolímeros aleatorios de propileno. La expresión "copolímero aleatorio" debe preferiblemente entenderse según la IUPAC ((Pure Appl. Chem., Vol. N° 68, 8, pp. 1591 a 1595, 1996). Preferiblemente la concentración molar de diadas de comonómeros, tales como diadas de 1-hexeno, cumple con la relación
- $$[HH] < [H]^2$$
- en donde
[HH] es la fracción molar de unidades de comonómero adyacentes, tal como de unidades de 1-hexeno adyacentes, y
[H] es la fracción molar de unidades de comonómero totales, tal como de unidades de 1-hexeno totales, en el polímero.
- [0013]** Preferiblemente son isotácticos la composición de copolímeros de propileno (P) así como el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) que se definen en detalle a continuación. En consecuencia se valora que la composición de copolímeros de propileno (P), el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) tengan una concentración de tríadas isotácticas bastante alta, es decir, de más de un 90%, más preferiblemente de más de un 92%, todavía más preferiblemente de más de un 93% y aun más preferiblemente de más de un 95%, tal como de más de un 97%.
- [0014]** La distribución del peso molecular (MWD) es la relación entre los números de moléculas de un polímero y la longitud de cadena individual. La distribución del peso molecular (MWD) se expresa como la relación del peso molecular medio en peso (M_w) y del peso molecular medio en número (M_n). El peso molecular medio en número (M_n) es un peso molecular medio de un polímero expresado como el primer momento de un gráfico del número de moléculas en cada gama de pesos moleculares contra el peso molecular. En efecto, esto es el peso molecular total de todas las moléculas dividido por el número de moléculas. A su vez, el peso molecular medio en peso (M_w) es el primer momento de un gráfico del peso de polímero en cada gama de pesos moleculares contra el peso molecular.
- [0015]** El peso molecular medio en número (M_n) y el peso molecular medio en peso (M_w) así como la distribución del peso molecular (MWD) se determinan mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) usando un aparato de medida Waters Alliance GPCV 2000 con viscosímetro en línea. La temperatura del horno es de 140°C. Se usa como solvente triclorobenceno (ISO 16014).
- [0016]** En consecuencia se prefiere que la composición de copolímeros de propileno inventiva (P) tenga un peso molecular medio en peso (M_w) de 100 a 700 kg/mol, y más preferiblemente de 150 a 400 kg/mol.
- [0017]** El peso molecular medio en número (M_n) del polipropileno está preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 25 hasta 200 kg/mol, y más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 30 hasta 150 kg/mol.
- [0018]** Además, se prefiere que la composición de copolímeros de propileno (P) de la presente invención tenga un índice de fusión (MFR) dado situado dentro de una específica gama de valores. El índice de fusión medido bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) se indica como MFR₂ (a 230°C). En consecuencia, se prefiere que en la presente

invención la composición de copolímeros de propileno (P) tenga un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 2,0 hasta 35,0 g/10 min., más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 3,0 hasta 20,0 g/10 min., y todavía más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 4,0 hasta 15,0 g/10 min.

[0019] Como se ha mencionado anteriormente, la composición de copolímeros de propileno inventiva (P) deberá ser especialmente adecuada para la industria del envasado. En consecuencia se desean unas buenas propiedades de sellado, tales como una bastante baja temperatura de iniciación del termosellado (SIT) y una ancha ventana de sellado combinadas con una baja pegajosidad.

[0020] En consecuencia se prefiere que la composición de copolímeros de propileno (P) tenga una temperatura de iniciación del termosellado (SIT) de un valor igual o inferior a 115°C, más preferiblemente de un valor igual o inferior a 110°C, todavía más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 93 hasta un valor igual o inferior a 110°C, y aun más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 93 hasta un valor igual o inferior a 105°C.

[0021] Además se valora que la composición de copolímeros de propileno inventiva (P) tenga una amplia gama de temperaturas de sellado. En consecuencia se prefiere que la composición de copolímeros de propileno (P) tenga una gama de temperaturas de sellado de al menos 13°C, más preferiblemente de al menos 15°C, aun más preferiblemente de al menos 18°C, todavía más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 13 hasta 35°C, y todavía más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 18 hasta 30°C. La gama de temperaturas de termosellado está definida como la diferencia de la temperatura final de termosellado (SET) [°C] y la temperatura de iniciación del termosellado (SIT), [(SET) – (SIT)].

[0022] Pero no tan sólo la temperatura de iniciación del termosellado (SIT) deberá ser bastante baja, sino que también la temperatura de fusión (T_m) deberá ser bastante alta. En consecuencia deberá ser bastante alta la diferencia entre la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de iniciación del termosellado (SIT). Así se prefiere que la composición de copolímeros de propileno (P) cumpla con la ecuación (I), más preferiblemente con la ecuación (Ia), y aun más preferiblemente con la ecuación (Ib)

$$\begin{aligned} T_m - SIT &\geq 25^\circ\text{C} & (I) \\ T_m - SIT &\geq 30^\circ\text{C} & (Ia) \\ T_m - SIT &\geq 35^\circ\text{C} & (Ib) \end{aligned}$$

en donde

T_m es la temperatura de fusión indicada en grados centígrados [°C] de la composición de copolímeros de propileno (P),

SIT es la temperatura de iniciación del termosellado (SIT) indicada en grados centígrados [°C] de la composición de copolímeros de propileno (P).

[0023] La temperatura de fusión (T_m) medida según la norma ISO 11357-3 de la composición de copolímeros de propileno (P) es preferiblemente de al menos 130,0°C, y más preferiblemente de al menos 135°C. Así, se valora en particular que la temperatura de fusión (T_m) medida según la norma ISO 11357-3 de la composición de copolímeros de propileno (P) esté situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 132 hasta 148°C, y más preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 135 hasta 145°C.

[0024] Adicionalmente el copolímero de propileno puede ser definido por el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) medido según la norma ISO 16152 (a 25°C). En consecuencia la composición de copolímeros de propileno (P) está preferiblemente caracterizada por un contenido de solubles en frío en xileno (XCS) de menos de un 20,0% en peso, más preferiblemente de menos de un 15,0% en peso, aun más preferiblemente igual o inferior a un 10,0% en peso, y todavía más preferiblemente de menos de un 5,0% en peso, tal como de menos de un 4,0% en peso. Así, se valora en particular que la composición de copolímeros de propileno (P) de la presente invención tenga un contenido de solubles en frío en xileno (XCS) situado dentro de la gama de valores que va desde un 0,3 hasta un 15,0% en peso, más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un 1,0 hasta un 10,0% en peso, y aun más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un 1,5 hasta un 8,0% en peso.

[0025] La cantidad de solubles en frío en xileno (XCS) adicionalmente indica que la composición de copolímeros de propileno (P) está preferiblemente exenta de todo componente polímero elastomérico, tal como un caucho de etileno-propileno. En otras palabras, la composición de copolímeros de propileno (P) no deberá ser un polipropileno heterofásico, es decir, un sistema que conste de una matriz de polipropileno en la cual está dispersa una fase elastomérica. Tales sistemas están caracterizados por un contenido de solubles en frío en xileno bastante alto. En consecuencia, en una realización preferida la composición de copolímeros de propileno (P) comprende al polipropileno (A) y al copolímero de propileno (B) como únicos componentes polímeros.

[0026] Análogamente a los solubles en frío en xileno (XCS), los solubles en caliente en hexano (HHS) indican aquella parte de un polímero que tiene una baja isotacticidad y cristalinidad y es soluble en hexano a 50°C.

5 **[0027]** En consecuencia se prefiere que la composición de copolímeros de propileno (P) tenga un contenido de solubles en caliente en hexano (HHS) medido según la norma FDA 177.1520 de no más de un 2,5% en peso, y más preferiblemente de no más de un 2,0% en peso, es decir situado dentro de la gama de valores que va desde un 0,5 hasta un 2,0% en peso, tal como de no más de un 1,5% en peso, tal como situado dentro de la gama de valores que va desde un 0,5 hasta un 1,5% en peso.

10 **[0028]** La composición de copolímeros de propileno (P) de la presente invención está además definida por sus fracciones polímeras presentes. En consecuencia la composición de copolímeros de propileno (P) de la presente invención comprende al menos, o preferiblemente consta de, dos fracciones, a saber el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B).

15 **[0029]** Además, el copolímero de propileno (A) es la fracción pobre en comonómeros, mientras que el copolímero de propileno (B) es la fracción rica en comonómeros.

20 **[0030]** Así, se valora que el copolímero de propileno (A) tenga un contenido de comonómeros de más de un 1,0% en peso, más preferiblemente el contenido de comonómeros está situado dentro de la gama de valores que va desde un 1,0 hasta un valor igual o inferior a un 1,5% en peso, aun más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde más de un 1,0 hasta un valor igual o inferior a un 1,4% en peso, y todavía más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde más de un 1,0 hasta un valor igual o inferior a un 1,3% en peso.

25 **[0031]** Los comonómeros del copolímero de propileno (A) son α -olefinas de C₅ a C₁₂, más preferiblemente los comonómeros del copolímero de propileno (A) son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de α -olefina de C₅, α -olefina de C₆, α -olefina de C₇, α -olefina de C₈, α -olefina de C₉, α -olefina de C₁₀, α -olefina de C₁₁ y α -olefina de C₁₂, y todavía más preferiblemente los comonómeros del copolímero de propileno (A) son 1-hexeno y/o 1-octeno. El copolímero de propileno (A) puede contener más de un tipo de comonómero. Así, el copolímero de propileno (A) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonómeros distintos. Sin embargo se prefiere que el copolímero de propileno (A) contenga tan sólo un tipo de comonómero. Preferiblemente el copolímero de propileno (A) comprende – aparte del propileno – solamente 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida el comonómero del copolímero de propileno (A) es solamente 1-hexeno.

35 **[0032]** Así, el copolímero de propileno (A) es en una realización preferida un copolímero de propileno de propileno y 1-hexeno solamente, en donde el contenido de 1-hexeno está situado dentro de la gama de valores que va desde más de un 1,0 hasta un valor igual o inferior a un 1,5% en peso, aun más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde más de un 1,0 hasta un valor igual o inferior a un 1,4% en peso, y todavía más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde más de un 1,0 hasta un valor igual o inferior a un 1,3% en peso.

40 **[0033]** Como se ha indicado anteriormente, el copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómeros más alto que el del copolímero de propileno (A). En consecuencia, el copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a un 4,0 hasta un valor igual o inferior a un 10,0% en peso, preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a un 5,0 hasta un valor igual o inferior a un 9,0% en peso, y más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a un 5,5 hasta un valor igual o inferior a un 8,0% en peso.

45 **[0034]** Los comonómeros del copolímero de propileno (B) son α -olefinas de C₅ a C₁₂, más preferiblemente los comonómeros del copolímero de propileno (B) son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de α -olefina de C₅, α -olefina de C₆, α -olefina de C₇, α -olefina de C₈, α -olefina de C₉, α -olefina de C₁₀, α -olefina de C₁₁ y α -olefina de C₁₂, y todavía más preferiblemente los comonómeros del copolímero de propileno (B) son 1-hexeno y/o 1-octeno. El copolímero de propileno (B) puede contener más de un tipo de comonómero. Así pues, el copolímero de propileno (B) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonómeros distintos. Sin embargo se prefiere que el copolímero de propileno (B) contenga tan sólo un tipo de comonómero. Preferiblemente el copolímero de propileno (B) comprende – aparte del propileno – solamente 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida el comonómero del copolímero de propileno (B) es solamente 1-hexeno.

55 **[0035]** Así, el copolímero de propileno (B) es en una realización preferida un copolímero de propileno de propileno y 1-hexeno solamente, en donde el contenido de 1-hexeno está situado dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a un 4,0 hasta un valor igual o inferior a un 10,0% en peso, preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a un 5,0 hasta un valor igual o inferior a un 9,0% en peso, y más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a un 5,5 hasta un valor igual o inferior a un 8,0% en peso.

[0036] Se prefiere en particular que los comonómeros del copolímero de propileno (A) y del copolímero de propileno (B) sean los mismos. En consecuencia, en una realización preferida la composición de copolímeros de propileno (P) de la presente invención comprende, y preferiblemente comprende tan sólo, un copolímero de propileno (A) y un copolímero

de propileno (B), y en ambos polímeros el comonómero es solamente 1-hexeno o 1-octeno. Se prefiere especialmente que la composición de copolímeros de propileno (P) comprenda, y preferiblemente comprenda tan sólo, un copolímero de propileno (A) y un copolímero de propileno (B), siendo en ambos polímeros el comonómero solamente 1-hexeno.

- 5 **[0037]** Un importante aspecto de la presente invención es el de que el copolímero de propileno (A) y la composición de copolímeros de propileno (P) se diferencian en el contenido de comonómeros. Adicionalmente el copolímero de propileno (A) y la composición de copolímeros de propileno (P) pueden también diferenciarse en el índice fusión. En consecuencia, la relación MFR (A)/MFR (B) está preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 0,01 hasta un valor de menos de 1,0, más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 0,1 hasta un valor de menos de 1,0, y aun más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 0,2 hasta un valor de menos de 0,9, en donde
- 10 MFR (A) es el índice de fusión MFR₂ (a 230°C) [g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (A),
MFR (B) es el índice de fusión MFR₂ (a 230°C) [g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (B),
- 15 y/o
la relación MFR (A)/MFR (P) está preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 0,02 hasta un valor de menos de 1,0, más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 0,05 hasta un valor de menos de 1,0, y aun más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 0,1 hasta un valor de menos de 0,9, en donde
- 20 MFR (A) es el índice de fusión MFR₂ (a 230°C) [g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (A),
MFR (P) es el índice de fusión MFR₂ (a 230°C) [g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 de la composición de copolímeros de propileno (P).
- 25 **[0038]** Además se valora que el copolímero de propileno (A) tenga un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de al menos 1,0 g/10 min., más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 1,0 hasta 8,0 g/10 min., todavía más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 1,5 hasta 7,0 g/10 min., y aun más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 2,0 hasta 5,0 g/10 min., tal como dentro de la gama de valores que va desde 2,5 hasta 5,0 g/10 min.
- 30 **[0039]** Puesto que un alto índice de fusión indica un bajo peso molecular, se valora que el copolímero de propileno (A) tenga un peso molecular medio en peso (M_w) de menos de 450 kg/mol, aun más preferiblemente de menos de 400 kg/mol, y aun más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 150 hasta un valor de menos de 450 kg/mol, tal como dentro de la gama de valores que va desde 180 hasta 400 kg/mol.
- 35 **[0040]** Además el copolímero de propileno (A) tiene preferiblemente un contenido de solubles en frío en xileno (XCS) de menos de un 2,0% en peso, más preferiblemente de menos de un 1,5% en peso, todavía más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un 0,3 hasta un 2,0% en peso, y aun más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un 0,5 hasta un 1,5% en peso. Se prefiere en particular que el copolímero de propileno (A) tenga un contenido de solubles en frío en xileno (XCS) más bajo que el del copolímero de propileno (B).
- 40 **[0041]** El copolímero de propileno (B) preferiblemente tiene un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de un valor igual o superior al de 4,0 g/10 min., y más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior al de 4,0 hasta 50,0 g/10 min., todavía más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior al de 5,0 hasta 50,0 g/10 min., y aun más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior al de 5,0 hasta 30,0 g/10 min., tal como dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior al de 5,5 hasta 20,0 g/10 min.
- 45 **[0042]** La composición de copolímeros de propileno (P) puede contener aditivos de los que son conocidos en la técnica, tales como antioxidantes, agentes nucleantes, agentes deslizantes y agentes antiestática. La fracción polímera, y preferiblemente la suma de las fracciones de copolímero de propileno (A) y de copolímero de propileno (B), es al menos un 90% en peso, más preferiblemente al menos un 95% en peso, y todavía más preferiblemente al menos un 98% en peso, tal como al menos un 99% en peso.
- 50 **[0043]** La composición de copolímeros de propileno (P) es en particular obtenible, y es preferiblemente obtenida, por medio de un proceso como el que se define en detalle a continuación.
- 55 **[0044]** Además la invención está dirigida al uso de la presente composición de copolímeros de propileno (P) como película, tal como una película colada, una película hecha mediante extrusión-soplado o una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP). La composición de copolímeros de propileno (P) de la presente invención puede ser también usada como recubrimiento de un sustrato recubierto por extrusión.
- 60

[0045] En consecuencia, la invención está también dirigida a una capa pelicular, y preferiblemente a una capa de sellado de una película colada, de una película hecha mediante extrusión-soplado o de una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), y dicha capa pelicular (capa de sellado) comprende al menos un 70% en peso, y más preferiblemente al menos un 80% en peso, tal como al menos un 90% en peso, de la composición de copolímeros de propileno (P) según la presente invención. En una realización especialmente preferida la capa pelicular (capa de sellado) consta de la composición de copolímeros de propileno (P) que aquí se define.

[0046] Además la presente invención está dirigida a un sustrato recubierto por extrusión que comprende un recubrimiento, y dicho recubrimiento comprende al menos un 70% en peso, y más preferiblemente al menos un 90% en peso, tal como al menos un 95% en peso, de la composición de copolímeros de propileno (P) según la presente invención. En una realización especialmente preferida el recubrimiento del sustrato recubierto por extrusión consta de la composición de copolímeros de propileno (P) que aquí se define. El sustrato puede ser por ejemplo papel, cartulina, telas y folios metálicos.

[0047] Adicionalmente la presente invención está dirigida a la preparación de la composición de copolímeros de propileno (P) de la presente invención. En consecuencia, el proceso para la preparación de una composición de copolímeros de propileno (P) como la definida anteriormente es un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en donde dicho proceso comprende los pasos de

(A) polimerizar en un primer reactor (R-1) que es un reactor de lechada (SR), y preferiblemente un reactor de bucle (LR), propileno y opcionalmente al menos una α -olefina de C_5 a C_{12} , preferiblemente 1-hexeno, obteniendo un copolímero de propileno (A) como el que se define en la presente invención, y preferiblemente como el que se define en cualquiera de las reivindicaciones 1, 9 y 10,

(B) transferir dicho copolímero de propileno (A) y los comonómeros que no hayan reaccionado del primer reactor a un segundo reactor (R-2) que es un reactor de fase gaseosa (GPR-1),

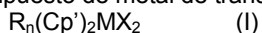
(C) aportar a dicho segundo reactor (R-2) propileno y al menos una α -olefina de C_5 a C_{12} , preferiblemente 1-hexeno,

(D) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicho primer copolímero de propileno (A) propileno y al menos una α -olefina de C_5 a C_{12} , preferiblemente 1-hexeno, obteniendo un copolímero de propileno (B) como el que se define en la presente invención, y preferiblemente como el que se define en cualquiera de las reivindicaciones 1, 9 y 10, dicho copolímero de propileno (A) y dicho copolímero de propileno (B) formando la composición de copolímeros de propileno (P) que se define en la presente invención, y preferiblemente que se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,

en donde además

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

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



en donde

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

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

cada "Cp'" es un ligando orgánico tipo ciclopentadienilo independientemente seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido, coordinándose dichos ligandos orgánicos con el metal de transición (M),

"R" es un grupo puenteador bivalente que une a dichos ligandos orgánicos (Cp'),

"n" es 1 o 2, y preferiblemente 1, y

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

[0048] Con respecto a la definición de la composición de copolímeros de propileno (P), del copolímero de propileno (A) y del copolímero de propileno (B), se hace referencia a las definiciones que se han dado anteriormente.

[0049] Debido al uso del sistema catalizador (SCS) en un proceso de polimerización secuencial es posible la fabricación de la composición de copolímeros de propileno (P) anteriormente definida. En particular debido a la preparación de un copolímero de propileno, es decir del copolímero de propileno (A), en el primer reactor (R-1) y a la transferencia de dicho copolímero de propileno y especialmente la transferencia de los comonómeros que no han reaccionado al segundo reactor (R-2), es posible producir una composición de copolímeros de propileno (P) con un alto contenido de comonómeros en un proceso de polimerización secuencial. Normalmente la preparación de un copolímero de propileno con alto contenido de comonómeros en un proceso de polimerización secuencial conduce a un ensuciamiento o en casos severos a la obstrucción de las líneas de transferencia puesto que normalmente los comonómeros que no han reaccionado se condensan en las líneas de transferencia. Sin embargo, con el nuevo método se ve incrementada la conversión de los comonómeros, y con ello se logra una mejor incorporación de los mismos a la cadena de polímero, lo cual conduce a un más alto contenido de comonómeros y a una disminución de los problemas de pegajosidad.

[0050] La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que la composición de copolímeros de propileno (P) es producida en al menos dos reactores conectados en serie. Más precisamente la expresión "proceso de

polimerización secuencial” indica en la presente solicitud que el polímero del primer reactor (R-1) es directamente conducido con los comonómeros que no han reaccionado al segundo reactor (R-2). En consecuencia, un aspecto decisivo del presente proceso es la preparación de la composición de copolímeros de propileno (P) en dos reactores distintos, en donde el material de reacción del primer reactor (R-1) es directamente conducido al segundo reactor (R-2).
 5 Así pues, el presente proceso comprende al menos un primer reactor (R-1) y un segundo reactor (R-2). En una realización específica el presente proceso consta de dos reactores de polimerización (R-1) y (R-2). La expresión “reactor de polimerización” se entiende que indica que en dicho reactor tiene lugar la polimerización principal. Así pues, en el caso en el que el proceso consta de dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso global comprenda por ejemplo un paso de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión
 10 “consta de” es tan sólo una formulación conclusiva en relación con los reactores de polimerización principal.

[0051] El primer reactor (R-1) es preferiblemente un reactor de lechada (SR) y puede ser cualquier reactor de bucle o reactor simple continuo o discontinuo de tanque con agitación que opere en masa o en lechada. “En masa” significa una polimerización en un medio de reacción que consta de al menos un 60% (en peso), y preferiblemente de un 100%, de monómero. Según la presente invención el reactor de lechada (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (LR) (en masa).
 15

[0052] El segundo reactor (R-2) y todo reactor subsiguiente son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualesquiera reactores con mezcla mecánica o de lecho fluido. Preferiblemente los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden a un reactor de lecho fluido con agitación mecánica con velocidades del gas de al menos 0,2 m/seg. Así pues, se valora que el reactor de fase gaseosa sea un reactor del tipo de los de lecho fluidizado, preferiblemente provisto de un agitador mecánico.
 20

[0053] Las condiciones (temperatura, presión, tiempo de reacción, aportación de monómeros) en cada reactor son dependientes del producto deseado, lo cual queda dentro de los conocimientos de un experto en la materia. Como ya se ha indicado anteriormente, el primer reactor (R-1) es preferiblemente un reactor de lechada (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R-2) es preferiblemente un reactor de fase gaseosa (GPR-1). Los reactores subsiguientes – en caso de estar presentes – son también preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR).
 25

[0054] Un proceso multietápico preferido es un proceso “en bucle-fase gaseosa” tal como el desarrollado por la Borealis A/S, de Dinamarca (conocido como la tecnología BORSTAR®, que está descrito p. ej. en la literatura de patentes, tal como en la EP 0 887 379 o en la WO 92/12182).
 30

[0055] Los polímeros multimodales pueden producirse según varios procesos que están descritos p. ej. en la WO 92/12182, en la EP 0 887 379 y en la WO 98/58976. Preferiblemente, en el presente proceso de producción de una composición de copolímeros de propileno (P) como la anteriormente definida las condiciones para el primer reactor (R-1), es decir el reactor de lechada (SR), tal como un reactor de bucle (LR), del paso (A) pueden ser las siguientes:
 35 - la temperatura está situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 40°C hasta 110°C, y preferiblemente es de entre 60°C y 100°C, o de entre 70 y 90°C,
 40 - la presión está situada dentro de la gama de presiones que va desde 20 bares hasta 80 bares, y es preferiblemente de entre 40 bares y 70 bares,
 - puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

[0056] A continuación, la mezcla de reacción del paso (A) es transferida al segundo reactor (R-2), es decir, al reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir al paso (D), siendo las condiciones en el paso (D) preferiblemente las siguientes:
 45 - la temperatura está situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 50°C hasta 130°C, y es preferiblemente de entre 60°C y 100°C,
 - la presión está situada dentro de la gama de presiones que va desde 5 bares hasta 50 bares, y es preferiblemente de entre 15 bares y 40 bares,
 50 - puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

[0057] El tiempo de permanencia puede variar en ambas zonas de reactor.

[0058] En una realización del proceso de producción de una composición de copolímeros de propileno (P) el tiempo de permanencia en el reactor en masa, como p. ej. un reactor de bucle, está situado dentro de la gama de valores que va desde 0,2 hasta 4 horas, tal como p. ej. desde 0,3 hasta 1,5 horas, y el tiempo de permanencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, tal como de 0,5 a 4,0 horas.
 55

[0059] Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida bajo condiciones supercríticas en el primer reactor (R-1), es decir, en el reactor de lechada (SR), tal como en el reactor de bucle (LR), y/o como modo condensado en el reactor de fase gaseosa (GPR-1).
 60

[0060] Las condiciones en los otros reactores de fase gaseosa (GPR), de estar presentes, son similares a las del segundo reactor (R-2).

[0061] El presente proceso puede también incluir una prepolimerización antes de la polimerización en el primer reactor (R-1). La prepolimerización puede ser llevada a cabo en el primer reactor (R-1), si bien se prefiere que la prepolimerización tenga lugar en un reactor aparte, que recibe el nombre de reactor de prepolimerización.

[0062] En una realización específica el sistema catalizador sólido (SCS) tiene una porosidad medida según la norma ASTM 4641 de menos de 1,40 ml/g y/o una superficie específica medida según la norma ASTM D 3663 de menos de 25 m²/g.

[0063] Preferiblemente el sistema catalizador sólido (SCS) tiene una superficie específica de menos de 15 m²/g, aun más preferiblemente de menos de 10 m²/g, y con la máxima preferencia de menos de 5 m²/g, que es el límite de medición más bajo. La superficie específica según esta invención se mide según la norma ASTM D 3663 (N₂).

[0064] Como alternativa o bien adicionalmente, se valora que el sistema catalizador sólido (SCS) tenga una porosidad de menos de 1,30 ml/g, y más preferiblemente de menos de 1,00 ml/g. La porosidad ha sido medida según la norma ASTM 4641 (N₂). En otra realización preferida la porosidad no es detectable al ser determinada con el método que se aplica de acuerdo con la norma ASTM 4641 (N₂).

[0065] Además el sistema catalizador sólido (SCS) típicamente tiene un tamaño medio de partículas de no más de 500 µm, es decir preferiblemente situado dentro de la gama de tamaños que va desde 2 hasta 500 µm, y más preferiblemente desde 5 hasta 200 µm. Se prefiere en particular que el tamaño medio de partículas sea de menos de 80 µm, y aun más preferiblemente de menos de 70 µm. Una gama de valores preferida para el tamaño medio de partículas es la que va desde 5 hasta 70 µm, o incluso desde 10 hasta 60 µm.

[0066] Como se ha indicado anteriormente, el metal de transición (M) es circonio (Zr) o hafnio (Hf), y preferiblemente circonio (Zr).

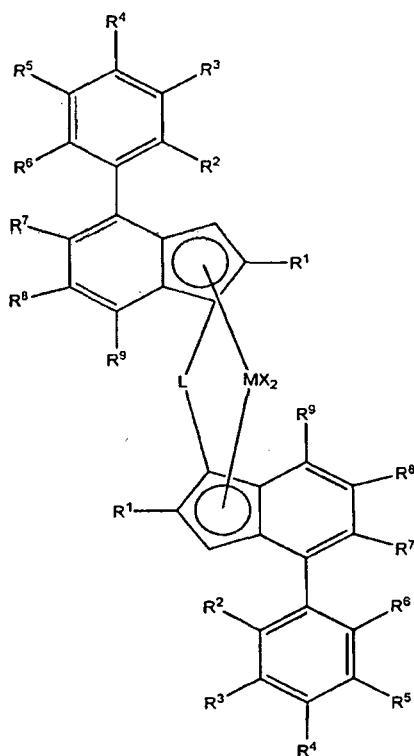
[0067] La expresión "ligando σ" se entiende en toda la descripción de una manera conocida, es decir, como un grupo unido al metal por medio de un enlace sigma. Así, los ligandos aniónicos "X" pueden independientemente ser halógeno o bien pueden ser seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de un grupo R', OR', SiR'₃, OSiR'₃, OSO₂CF₃, OCOR', SR', NR'₂ o PR'₂, en donde R' es independientemente hidrógeno o un alquilo de C₁ a C₂₀, un alqueno de C₂ a C₂₀, un alquino de C₂ a C₂₀, un cicloalquilo de C₃ a C₁₂, un arilo de C₆ a C₂₀, un arilalquilo de C₇ a C₂₀, un alquilarilo de C₇ a C₂₀ o un arilalqueno de C₈ a C₂₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico, en el cual el grupo R' puede opcionalmente contener uno o varios heteroátomos pertenecientes a los grupos 14 a 16. En una realización preferida los ligandos aniónicos "X" son idénticos y ya sea halógeno, tal como Cl, o bien metilo o bencilo.

[0068] Un ligando aniónico monovalente preferido es halógeno, y en particular cloro (Cl).

[0069] El (los) ligando(s) tipo ciclopentadienilo sustituido pueden tener uno o varios sustituyentes que se seleccionan de entre los miembros del grupo que consta de halógeno, hidrocarbilo (como p. ej. alquilo de C₁ a C₂₀, alqueno de C₂ a C₂₀, alquino de C₂ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, tal como cicloalquilo de C₅ a C₂₀, sustituido con alquilo de C₁ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilo de C₁ a C₂₀ sustituido con cicloalquilo de C₅ a C₂₀, en donde el residuo cicloalquilo es sustituido por alquilo de C₁ a C₂₀, arilalquilo de C₇ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₁₂ que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomos en la mitad anillo, heteroarilo de C₆ a C₂₀, haloalquilo de C₁ a C₂₀, -SiR'₃, -SR', -PR'₂ o -NR'₂, siendo cada R' independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (como p. ej. alquilo de C₁ a C₂₀, alqueno de C₂ a C₂₀, alquino de C₂ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₁₂ o arilo de C₆ a C₂₀), o p. ej. en el caso del -NR'₂, los dos sustituyentes R' pueden formar un anillo, como p. ej. un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.

[0070] Además, "R" de fórmula (I) es preferiblemente un puente de 1 a 4 átomos, siendo tales átomos independientemente átomos de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), pudiendo llevar cada uno de los átomos puente independientemente sustituyentes tales como hidrocarbilo C₁ a C₂₀, tri(C₁-C₂₀-alquil)sililo, tri(C₁-C₂₀-alquil)siloxi, y más preferiblemente (R) es un puente de un átomo tal como p. ej. -SiR'^{'''}₂-, en donde cada R'^{'''} es independientemente alquilo de C₁ a C₂₀, alqueno de C₂ a C₂₀, alquino de C₂ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₁₂, arilo, alquilarilo o arilalquilo de C₆ a C₂₀, o residuo tri(C₁-C₂₀-alquil)silil-, tal como trimetilsilil-, o bien los dos R'^{'''} pueden ser parte de un sistema de anillos que incluya al átomo puente de Si.

[0071] En una realización preferida el compuesto de metal de transición tiene la fórmula (II)



en donde

M es circonio (Zr) o hafnio (Hf), y preferiblemente circonio (Zr),

X son ligandos con un enlace σ al metal "M", y preferiblemente los definidos anteriormente para la fórmula (I), preferiblemente cloro (Cl) o metilo (CH₃), siendo especialmente preferido el primero,

R¹ son iguales unos a otros o distintos unos de otros, y preferiblemente son iguales unos a otros, y son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de alquilo lineal saturado de C₁ a C₂₀, alquilo lineal insaturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado saturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado insaturado de C₁ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀ y arilalquilo de C₇ a C₇₀, conteniendo opcionalmente uno o varios heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales unos a otros o distintos unos de otros, preferiblemente son iguales unos a otros y son hidrocarbilo lineal o ramificado de C₁ a C₁₀, más preferiblemente son iguales unos a otros o distintos unos de otros, y preferiblemente son iguales unos a otros y son alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₆,

R² a R⁶ son iguales unos a otros o distintos unos de otros y son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de hidrógeno, alquilo lineal saturado de C₁ a C₂₀, alquilo lineal insaturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado saturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado insaturado de C₁ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀ y arilalquilo de C₇ a C₂₀, opcionalmente conteniendo uno o varios heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales unos a otros o distintos unos de otros y son hidrocarbilo lineal o ramificado de C₁ a C₁₀, y más preferiblemente son iguales unos a otros o distintos unos de otros y son alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₆,

R⁷ y R⁸ son iguales unos a otros o distintos unos de otros y son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de hidrógeno, alquilo lineal saturado de C₁ a C₂₀, alquilo lineal insaturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado saturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado insaturado de C₁ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀, arilalquilo de C₇ a C₂₀, opcionalmente conteniendo uno o varios heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR¹⁰₃, GeR¹⁰₃, OR¹⁰, SR¹⁰ y R¹⁰₂, en donde

R¹⁰ es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de alquilo lineal saturado de C₁ a C₂₀, alquilo lineal insaturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado saturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado insaturado de C₁ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀ y arilalquilo de C₇ a C₂₀, opcionalmente conteniendo uno o varios heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

y/o

siendo R⁷ y R⁸ opcionalmente parte de un sistema de anillos de carbono de C₄ a C₂₀ junto con los carbonos de indenilo a los cuales están unidos, preferiblemente un anillo de C₅, y opcionalmente un átomo de carbono puede estar sustituido por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

- R^9 son iguales unos a otros o distintos unos de otros y son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de hidrógeno, alquilo lineal saturado de C_1 a C_{20} , alquilo lineal insaturado de C_1 a C_{20} , alquilo ramificado saturado de C_1 a C_{20} , alquilo ramificado insaturado de C_1 a C_{20} , cicloalquilo de C_3 a C_{20} , arilo de C_6 a C_{20} , alquilarilo de C_7 a C_{20} , arilalquilo de C_7 a C_{20} , OR^{10} y SR^{10} , y preferiblemente R^9 son iguales unos a otros o distintos unos de otros y son H o CH_3 ,
 5 en donde R^{10} es como se ha definido anteriormente,
 L es un grupo bivalente que une a los dos ligandos indenilo, siendo preferiblemente una unidad $C_2R^{11}_4$ o SiR^{11}_2 o GeR^{11}_2 ,
 10 en donde R^{11} es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de H, alquilo lineal saturado de C_1 a C_{20} , alquilo lineal insaturado de C_1 a C_{20} , alquilo ramificado saturado de C_1 a C_{20} , alquilo ramificado insaturado de C_1 a C_{20} , cicloalquilo de C_3 a C_{20} , arilo de C_6 a C_{20} , alquilarilo de C_7 a C_{20} o arilalquilo de C_7 a C_{20} , opcionalmente conteniendo uno o varios heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),
 15 preferiblemente $Si(CH_3)_2$, $SiCH_3C_6H_{11}$ o $SiPh_2$, en donde C_6H_{11} es ciclohexilo.

[0072] Preferiblemente el compuesto de metal de transición de fórmula (II) es C_2 -simétrico o pseudo- C_2 -simétrico. Con respecto a la definición de simetría se hace referencia a Resconi et al. Chemical Reviews, 2000, Vol. 100, N° 4 1263 y a las referencias que ahí se citan.

[0073] Preferiblemente los residuos R^1 son iguales unos a otros o distintos unos de otros, y más preferiblemente son iguales unos a otros, y son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de alquilo lineal saturado de C_1 a C_{10} , alquilo lineal insaturado de C_1 a C_{10} , alquilo ramificado saturado de C_1 a C_{10} , alquilo ramificado insaturado de C_1 a C_{10} y arilalquilo de C_7 a C_{12} . Aun más preferiblemente los residuos R^1 son iguales unos a otros o distintos unos de otros, y más preferiblemente son iguales unos a otros, y son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de alquilo lineal saturado de C_1 a C_6 , alquilo lineal insaturado de C_1 a C_6 , alquilo ramificado saturado de C_1 a C_6 , alquilo ramificado insaturado de C_1 a C_6 y arilalquilo de C_7 a C_{10} . Aun más preferiblemente los residuos R^1 son iguales unos a otros o distintos unos de otros, y más preferiblemente son iguales unos a otros, y son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de hidrocarbilo lineal o ramificado de C_1 a C_4 , tal como por ejemplo metilo o etilo.

[0074] Preferiblemente los residuos R^2 a R^6 son iguales unos a otros o distintos unos de otros y alquilo lineal saturado de C_1 a C_4 o alquilo ramificado saturado de C_1 a C_4 . Aun más preferiblemente los residuos R^2 a R^6 son iguales unos a otros o distintos unos de otros, y más preferiblemente son iguales unos a otros, y son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de metilo, etilo, isopropilo y terbutilo.

[0075] Preferiblemente R^7 y R^8 son iguales unos a otros o distintos unos de otros y son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de hidrógeno y metilo, o bien son parte de un anillo de 5-metileno que incluye los dos carbonos del anillo de indenilo a los cuales están unidos. En otra realización preferida, R^7 es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de OCH_3 y OC_2H_5 , y R^8 es terbutilo.

[0076] En una realización preferida el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-metil(ciclohexil)silanodiil bis(2-metil-4-(4-terbutilfenil)indenil)circonio.

[0077] En una segunda realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-fenil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)circonio.

[0078] En una tercera realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terbutilidenil)circonio.

[0079] Como requisito adicional, el sistema catalizador sólido (SCS) según esta invención debe comprender un cocatalizador (Co) que comprenda un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), y así por ejemplo, el cocatalizador (Co) comprende un compuesto de Al.

[0080] Son ejemplos de tal cocatalizador (Co) los miembros del grupo que consta de compuestos de organoaluminio, tales como compuestos de aluminóxano.

[0081] Tales compuestos de Al, preferiblemente aluminóxanos, pueden ser usados como único compuesto en el cocatalizador (Co) o junto con otro(s) compuesto(s) cocatalizador(es). Así pues, además de o adicionalmente a los compuestos de Al, es decir los aluminóxanos, pueden usarse otros compuestos cocatalizadores formadores de complejos catiónicos, tales como compuestos de boro. Dichos cocatalizadores están a la venta en el mercado o bien pueden ser preparados según la literatura del estado de la técnica. Preferiblemente, sin embargo, en la fabricación del sistema catalizador sólido se emplean solamente compuestos de Al como cocatalizador (Co).

[0082] Son cocatalizadores (Co) preferidos en particular los aluminóxanos, en particular los alquilaluminóxanos de C₁ a C₁₀, y en extremo particularmente metilaluminóxano (MAO).

[0083] Preferiblemente, el compuesto de organocirconio de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema catalizador sólido (SCS) representan al menos un 70% en peso, más preferiblemente al menos un 80% en peso, aun más preferiblemente al menos un 90% en peso, y todavía más preferiblemente al menos un 95% en peso del sistema catalizador sólido. Así pues, se valora que el sistema catalizador sólido esté caracterizado por el hecho de que es autosoportado, es decir que no comprende material catalíticamente inerte de soporte alguno, tal como por ejemplo sílice, alúmina o MgCl₂ o material polimérico poroso, que por lo demás es comúnmente usado en sistemas catalizadores heterogéneos, es decir que el catalizador no está soportado en material de soporte o de soporte externo alguno. Como consecuencia de eso el sistema catalizador sólido (SCS) es autosoportado y tiene una superficie específica bastante baja.

[0084] En una realización el sistema catalizador sólido (SCS) de metalloceno es obtenido mediante la tecnología de solidificación en emulsión, cuyos principios básicos están descritos en la WO 03/051934. Este documento queda incluido en su totalidad a la presente por referencia.

[0085] Por consiguiente, el sistema catalizador sólido (SCS) está preferiblemente en forma de partículas catalizadoras sólidas, que son obtenibles mediante un proceso que comprende los pasos de

- a) preparar una solución de uno o varios componentes catalizadores;
- b) dispersar dicha solución en un segundo solvente para así formar una emulsión en la cual dichos componentes catalizadores que son uno o varios están presentes en las gutículas de la fase dispersada,
- c) solidificar dicha fase dispersada para convertir dichas gutículas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para así obtener dicho catalizador.

[0086] Preferiblemente se usa para formar dicha solución un primer solvente, y más preferiblemente un primer solvente orgánico. Todavía más preferiblemente el solvente orgánico es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un alcano lineal, un alcano cíclico, un hidrocarburo aromático y un hidrocarburo con contenido de halógeno.

[0087] Además, el segundo solvente que forma la fase continua es un solvente inerte para con los componentes catalizadores. El segundo solvente podría ser inmiscible con respecto a la solución de los componentes catalizadores al menos bajo las condiciones (tales como la temperatura) que se aplican durante el paso de dispersión. La expresión "inmiscible con la solución catalizadora" significa que el segundo solvente (fase continua) es plenamente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir, no plenamente miscible, con la solución de la fase dispersada.

[0088] Preferiblemente el solvente inmiscible comprende un solvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, y todavía más preferiblemente el solvente inmiscible comprende un hidrocarburo semifluorado, altamente fluorado o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. Se prefiere en particular que dicho solvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferiblemente perfluoroalcanos, -alquenos o -cicloalcanos de C₃-C₃₀, más preferiblemente perfluoroalcanos, -alquenos o -cicloalcanos de C₄-C₁₀, y con particular preferencia perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro(metilciclohexano) o perfluoro(1,3-dimetilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

[0089] Además se prefiere que la emulsión que comprende a dicha fase continua y dicha fase dispersada sea un sistema bifásico o multifásico como los que son conocidos en la técnica. Puede usarse un emulsionante para formar y estabilizar la emulsión. Tras la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador es formado in situ a partir de los componentes catalizadores presentes en dicha solución.

[0090] En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga efecto adverso alguno en la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser p. ej. un agente superficialmente activo basado en hidrocarburos opcionalmente interrumpidos con (un) heteroátomo(s), y preferiblemente hidrocarburos halogenados que opcionalmente tengan un grupo funcional, y preferiblemente hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados como los que son conocidos en la técnica. Como alternativa, el agente emulsionante puede ser preparado durante la preparación de la emulsión, p. ej. haciendo que un precursor de un agente superficialmente activo reaccione con un compuesto de la solución catalizadora. Dicho precursor de un agente superficialmente activo puede ser un hidrocarburo halogenado con al menos un grupo funcional, como p. ej. un alcohol altamente fluorado de C_{1-n} (convenientemente de C₄₋₃₀ o C₅₋₁₅) (como p. ej. heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), un óxido (como p. ej. propenóxido) o un éster de acrilato que reaccione p. ej. con un componente cocatalizador, tal como aluminóxano, para formar el agente superficialmente activo "propiamente dicho".

[0091] En principio puede usarse cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gutículas dispersadas. Según una realización preferible la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por consiguiente, la emulsión es sometida a un gradual cambio de temperatura de hasta 10°C/min., preferiblemente de 0,5 a 6°C/min. y más preferiblemente de 1 a 5°C/min. Aun más preferiblemente, la emulsión es

sometida a un cambio de temperatura de más de 40°C, y preferiblemente de más de 50°C, dentro de un periodo de tiempo de menos de 10 segundos, y preferiblemente de menos de 6 segundos.

[0092] Para más detalles, realizaciones y ejemplos del sistema de fase continua y dispersada, del método de formación de la emulsión, del agente emulsionante y de los métodos de solidificación, se hace referencia p. ej. a la solicitud de patente internacional WO 03/051934 que se ha citado anteriormente.

[0093] Todos los pasos de preparación o parte de los mismos pueden hacerse de manera continua. Se hace referencia a la WO 2006/069733 que describe los principios de tales métodos de preparación continua o semicontinua de los tipos de catalizador sólido preparados mediante el método de emulsión/solidificación.

[0094] Los componentes catalizadores que se han descrito anteriormente se preparan según los métodos que se describen en la WO 01/48034.

[0095] Además la presente invención se refiere a la fabricación de los sustratos recubiertos por extrusión mediante recubrimiento por extrusión convencional de la composición de copolímeros de propileno (P) que aquí se define.

[0096] La película según esta invención puede ser obtenida de manera convencional por ejemplo mediante la tecnología de fabricación de películas coladas o bien mediante la tecnología de fabricación de películas por extrusión-soplado. En caso de que la película deba ser estirada, es decir, en el caso de una película de polipropileno orientado biaxialmente, dicha película se fabrica preferiblemente de la manera siguiente: En primer lugar se prepara una película colada mediante extrusión de una composición de copolímeros de propileno (P) en forma de pellets. Las películas coladas preparadas pueden típicamente tener un espesor de 50 a 100 µm como el de las que se usan para efectuar un adicional estiraje de la película. A continuación puede prepararse una pila de películas coladas a partir de una serie de hojas peliculares coladas para así lograr un específico espesor de pila, de p. ej. 700 a 1000 µm. La temperatura de estiraje se ajusta típicamente a una temperatura ligeramente inferior al punto de fusión, tal como p. ej. a una temperatura inferior en 2 a 4°C al punto de fusión, y se estira la película según una relación de estiraje específica en la dirección de máquina y en la dirección transversal.

[0097] El proceso de recubrimiento por extrusión puede ejecutarse usando técnicas de recubrimiento por extrusión convencionales. Por consiguiente, la composición de copolímeros de propileno (P) obtenida del proceso de polimerización anteriormente definido es aportada, típicamente en forma de pellets, que opcionalmente contendrán aditivos, a un dispositivo de extrusión. Desde la extrusionadora la masa fundida de polímero es pasada preferiblemente a través de una matriz plana para ser así aplicada al sustrato a recubrir. Debido a la distancia entre la boca de la matriz y la línea de contacto entre rodillos, el plástico fundido es oxidado en el aire por espacio de un corto periodo de tiempo, lo cual habitualmente conduce a una mejorada adherencia entre la capa de recubrimiento y el sustrato. El sustrato recubierto es enfriado sobre un rodillo de enfriamiento, tras lo cual es pasado a recortadores de bordes y bobinado. La anchura de la línea puede variar entre por ejemplo 500 y 1500 mm, pudiendo ser p. ej. de 800 a 1100 mm, con una velocidad de línea de hasta 1000 m/min., tal como por ejemplo de 300 a 800 m/min. La temperatura de la masa fundida de polímero es típicamente de entre 275 y 330°C. La composición de copolímeros de propileno (P) de la invención puede ser extrusionada sobre el sustrato a la manera de un recubrimiento monocapa o bien como una capa en coextrusión. En cualquiera de estos casos es posible usar la composición de copolímeros de propileno (P) tal cual o bien mezclar la composición de copolímeros de propileno (P) con otros polímeros. La mezcla puede hacerse en un tratamiento post-reactor o bien justo antes de la extrusión en el proceso de recubrimiento. Sin embargo se prefiere que sea aplicada como recubrimiento por extrusión tan sólo la composición de copolímeros de propileno (P) que se define en la presente invención. En un recubrimiento por extrusión multicapa, las otras capas pueden comprender cualquier resina polímera que tenga la procesabilidad y las propiedades deseadas. Los ejemplos de tales polímeros incluyen a los miembros del grupo que consta de EVA y PA (poliamida) de capa de barrera; copolímeros polares de etileno, tales como copolímeros de etileno y alcohol vinílico o copolímeros de etileno y un monómero de acrilato; capas adhesivas, como p. ej. ionómeros, copolímeros de etileno y acrilato de etilo, etc.; HDPE para la rigidez; resinas de LDPE producidas en un proceso a alta presión; resinas de LLDPE producidas polimerizando etileno y comonómeros de alfa-olefina en presencia de un catalizador de cromo o metalloceno o Ziegler; y resinas de MDPE.

[0098] Así pues, la presente invención preferiblemente se refiere a la extrusión de sustratos recubiertos que comprenden un sustrato y al menos una capa de la composición de copolímeros de propileno (P) aplicada como recubrimiento por extrusión a dicho sustrato como se define en esta invención.

[0099] Además la presente invención está también dirigida al uso del artículo inventivo como material de envasado, y en particular como material de envasado para productos alimentarios y/o médicos.

[0100] Se describe a continuación la presente invención por medio de ejemplos.

EJEMPLOS

A. Métodos de medición

[0101] Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación son de aplicación a la anterior descripción general de la invención, así como a los ejemplos que se indican a continuación, a no ser que se defina otra cosa.

Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR)

[0102] Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) cuantitativa para cuantificar la isotacticidad, la regiorregularidad y el contenido de comonómeros de los polímeros.

[0103] Fueron registrados en el estrado de fusión los espectros de NMR de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa usando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker Advance III 500 que operaba a 500,13 y 125,76 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando una cabeza de sonda con rotación al ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizada para ^{13}C a 180°C usando gas nitrógeno para toda la neumática. Aproximadamente 200 mg de material fueron cargados en un rotor de MAS de circonia de 7 mm de diámetro exterior y centrifugados a 4 kHz. Se empleó excitación por impulsos individuales estándar utilizando el NOE (NOE = efecto nuclear Overhauser) con cortos retardos de reciclaje (como se describe en Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004,37,813, y en Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006,207,382) y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT (como se describe en Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Res.* 2005,176,239, y en Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., *Mag. Res. en Chem.* 2007,45,p. 1,p. 198). Fueron adquiridos un total de 1024 (1k) transitorios por espectro.

[0104] Los espectros de NMR de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa fueron procesados e integrados, y las relevantes propiedades cuantitativas fueron determinadas a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos están referenciados internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

[0105] La distribución de la tacticidad fue cuantificada mediante integración de la región de metilo en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, corrigiendo para toda señal no relacionada con las estereosecuencias de propeno en inserción primaria (1,2), como se describe en Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.* 2001,26,443 y en Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules* 1007,30,6251.

[0106] Se observaron señales características que correspondían a regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000,100,1253). La influencia de los regiodefectos en la cuantificación de la distribución de la tacticidad fue corregida restando las integrales de regiodefectos representativas de las integrales específicas de las estereosecuencias.

[0107] La isotacticidad fue determinada a nivel de tríadas e indicada como el porcentaje de tríada isotáctica mm con respecto a todas las secuencias de tríadas:

$$\% \text{ de mm} = (\text{mm} / (\text{mm} + \text{mr} + \text{rr})) \times 100$$

[0108] Se observaron señales características que correspondían a la incorporación de 1-hexeno, y el contenido de 1-hexeno fue calculado como porcentaje molar de 1-hexeno en el polímero, H (% molar), según la ecuación siguiente:

$$[\text{H}] = \text{H}_{\text{tot}} / (\text{P}_{\text{tot}} + \text{H}_{\text{tot}})$$

donde:

$$\text{H}_{\text{tot}} = \text{I}(\alpha\text{B}_4)/2 + \text{I}(\alpha\alpha\text{B}_4) \times 2$$

donde $\text{I}(\alpha\text{B}_4)$ es la integral de los sitios αB_4 a 44,1 ppm, que identifica el 1-hexeno aislado incorporado en las secuencias PPHPP, e $\text{I}(\alpha\alpha\text{B}_4)$ es la integral de los sitios $\alpha\alpha\text{B}_4$ a 41,6 ppm, que identifica el 1-hexeno consecutivamente incorporado en las secuencias PPHHPP. P_{tot} = integral de todas las áreas de CH_3 en la región de metilo con corrección aplicada para la subestimación de otras unidades de propeno de las que no se da cuenta en esta región y para la sobreestimación debida a otros sitios hallados en esta región, y

$$\text{H} (\% \text{ molar}) = 100 \times [\text{H}]$$

que entonces se convierte en % en peso usando la correlación

$$\text{H} (\% \text{ en peso}) = (100 \times \% \text{ molar de H} \times 84,16) / (\% \text{ molar de H} \times 84,16 + (100 - \% \text{ molar de H}) \times 42,08)$$

[0109] Sugiere una distribución estadística la relación entre el contenido de hexeno presente en las secuencias de comonómeros incorporados aislada (PPHPP) y consecutivamente (PPHHPP): $[\text{HH}] < [\text{H}]^2$.

[0110] Cálculo del contenido de comonómeros del copolímero de propileno (B):

$$\frac{C(\text{CPP}) - w(\text{A}) \times C(\text{A})}{w(\text{B})} = C(\text{B})$$

en donde

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

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

C(A) es el contenido de comonómeros (en % en peso) medido mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C de la fracción de copolímero de propileno (A), es decir, del producto del primer reactor (R1),

C(CPP) es el contenido de comonómeros [en % en peso] medido mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la fracción de copolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) [del copolímero de propileno (C-PP)],

C(B) es el contenido de comonómeros calculado [en % en peso] de la fracción de copolímero de propileno (B).

Mw, Mn, MWD

[0111] El Mw, el Mn y la MWD se miden mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) según el método siguiente:

El peso molecular medio en peso (Mw), el peso molecular medio en número (Mn) y la distribución del peso molecular (MWD = Mw/Mn) se miden por un método basado en la norma ISO 16014-1:2003 y en la norma ISO 16014-4:2003. Se usa un aparato de medida Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector del índice refractivo y viscosímetro en línea, con 3 columnas de gel TSK (GMHXL-HT) de la TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-diterbutil-4-metilfenol) como solvente a 145°C y a razón de un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectan por análisis 216,5 µl de solución de muestra. El conjunto de columnas se calibra usando calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) con estrecha distribución del peso molecular dentro de la gama de valores que va desde 0,5 kg/mol hasta 11500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno con amplia distribución del peso molecular perfectamente caracterizados. Todas las muestras se preparan disolviendo de 5 a 10 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (el mismo como la fase móvil) y manteniendo la solución por espacio de 3 horas en continuo sacudimiento antes de aportar las muestras al aparato de medida por cromatografía de permeación en gel.

Índice de fusión (MFR)

[0112] Los índices de fusión se miden con una carga de 2,16 kg (MFR₂) a 230°C. El índice de fusión es la cantidad de polímero en gramos que el aparato de ensayo normalizado según la norma ISO 1133 extrusiona dentro de un periodo de tiempo de 10 minutos a una temperatura de 230°C y bajo una carga de 2,16 kg.

[0113] Cálculo del índice de fusión MFR₂ (a 230°C) del copolímero de propileno (B):

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

en donde

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

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

MFR(A) es el índice de fusión MFR₂ (a 230°C) [en g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 del polipropileno (A),

MFR(P) es el índice de fusión MFR₂ (a 230°C) [en g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 de la composición de copolímeros de propileno (P),

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

[0114] Los solubles en xileno (XCS, % en peso): El contenido de solubles en frío en xileno (XCS) se determina a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

Solubles en hexano (% en peso)

[0115] FDA parte 177.1520

[0116] 1 g de una película polímero de 100 µm de espesor es añadido a 400 ml de hexano a 50°C por espacio de 2 horas mientras se efectúa agitación con un refrigerador de reflujo.

[0117] Tras 2 horas la mezcla es inmediatamente filtrada con un papel filtro del N° 41.

[0018] El precipitado es recogido en un recipiente de aluminio y el hexano residual es evaporado en un baño de vapor bajo corriente de N₂.

[0119] La cantidad de solubles en hexano se determina mediante la fórmula

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

[0120] La temperatura de fusión T_m y la temperatura de cristalización T_c se miden con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5-10 mg. Ambas curvas de cristalización y de fusión fueron obtenidas durante barridos de enfriamiento y calentamiento a una velocidad de 10°C/min. entre 30°C y 225°C. Las temperaturas de fusión y de cristalización se tomaron como los picos de las endotermas y las exotermas.

[0121] También las entalpías de fusión y de cristalización (**H_m y H_c**) fueron medidas mediante el método de calorimetría diferencial de barrido según la norma ISO 11357-3.

[0122] La turbiedad y la claridad fueron determinadas según la norma ASTM D 1003 en placas moldeadas por inyección de 60 x 60 x 2 mm.

[0123] Porosidad: BET con gas N₂, ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras: a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío.

[0124] Superficie específica: BET con gas N₂, ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío.

Temperatura de iniciación del sellado (SIT), temperatura final de sellado (SET), gama de temperaturas de sellado:

[0125] El método determina la gama de temperaturas de sellado (gama de sellado) de las películas, y en particular de las películas sopladas o las películas coladas de polipropileno. La gama de temperaturas de sellado es la gama de temperaturas en la cual las películas pueden ser selladas según las condiciones que se indican a continuación.

[0126] El límite inferior (temperatura de iniciación del termosellado (SIT)) es la temperatura de sellado a la cual se alcanza una resistencia del sellado de > 3 N. El límite superior (temperatura final de sellado (SET)) se alcanza cuando las películas se pegan al dispositivo de sellado.

[0127] La gama de temperaturas de sellado se determina en una Máquina Selladora Universal J&B Tipo 3000 con una película de 100 µm de espesor con los siguientes parámetros adicionales:

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

[0128] La muestra es sellada A con A a cada temperatura de las barras de sellado, y en cada paso se determina la resistencia (fuerza) del sellado.

[0129] Se determina la temperatura a la cual la resistencia del sellado llega a ser de 3 N.

Fuerza de adhesividad en caliente:

[0130] La fuerza de adhesividad en caliente se determina en una Máquina de Pruebas de Adhesividad en Caliente J&B con una película de 100 µm de espesor con los siguientes parámetros adicionales:

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

[0131] Se determina y se indica la máxima fuerza de adhesividad en caliente, es decir, el máximo de un diagrama de fuerza/temperatura.

B. Ejemplos

[0132] Los polímeros de la tabla 1 han sido producidos en una instalación experimental Borstar PP en un proceso de polimerización en dos pasos empezando en un reactor de bucle de fase masiva y efectuando a continuación

polimerización en un reactor de fase gaseosa, variando el peso molecular así como el contenido de hexeno mediante apropiadas aportaciones de hidrógeno y de comonómeros. El catalizador que se usó en el proceso de polimerización era un catalizador de metalloceno como el descrito en el ejemplo 10 de la WO 2010052263 A1.

Tabla 1: Preparación de los ejemplos

Ejemplo		CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	IE1
Tipo de material		h/r	h/r	r/r	r/r	r/r	r/r
Bucle							
Temperatura	[°C]	70	65	65	65	65	70
MFR ₂	[g/min.]	4,3	1,1	7,4	10	9,5	3,95
C6	[% en peso]	0	0	1,3	2,2	2,9	1,2
XCS	[% en peso]	1,0	1,0	1,4	1,1	0,7	1,4
GPR							
Temperatura	[°C]	85	85	85	85	85	85
MFR ₂	[g/min.]	18,6	27,5	4,8	5,5	5,7	14,5
C6	[% en peso]	10,3	7,6	4,0	6,9	9,0	7,0
División bucle/GPR	[% en peso]	34/66	38/62	59/41	64/36	69/31	45/55
h/r homopolímero de propileno/copolímero de propileno aleatorio r/r copolímero de propileno aleatorio/copolímero de propileno aleatorio bucle define el polipropileno (A) GPR define el copolímero de propileno (B) C6 es el contenido de 1-hexeno							

Tabla 2: Propiedades finales de los ejemplos

Ejemplo		CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	IE1
Tipo de material		h/r	h/r	r/r	r/r	r/r	r/r
Final							
MFR ₂	[g/min.]	10,0	8,1	6,2	8,1	8,1	7,9
Mw	[kg/mol]	191	197	192	206	183	203
C6	[% en peso]	3,5	4,9	2,4	3,9	4,8	4,4
XCS	[% en peso]	1,4	3	1,3	1,3	3,4	5,5
Solubles en hexano	[% en peso]	0,9	1,2	0,9	0,8	1,0	1,1
Tm	[°C]	149	148	138	134	131	141
ΔHf	[J/g]	84,5	79	91	83	80	78,2
SIT	[°C]	108	104	116	110	104	102
SET	[°C]	128	128	128	122	120	122
Tm-SIT	[°C]	41	44	22	22	27	39
HTF	[N]	5	3,1	2,6	3,3	3,4	5,1
ST	[°C]	85	100	95	90	85	85
Turbiedad	[%]	81,6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	87
Claridad	[%]	81,7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	82,6
Final define la composición de copolímeros de propileno (P) C6 es el contenido de 1-hexeno SIT es la temperatura de iniciación del termosellado SET es la temperatura final de termosellado SET – SIT es la diferencia de SET y SIT ST es la temperatura de sellado HTF es la fuerza de adhesividad en caliente n.a. no analizado							

5 (N.d.T.- CE = Ejemplo Comparativo; IE = Ejemplo Inventivo)

REIVINDICACIONES

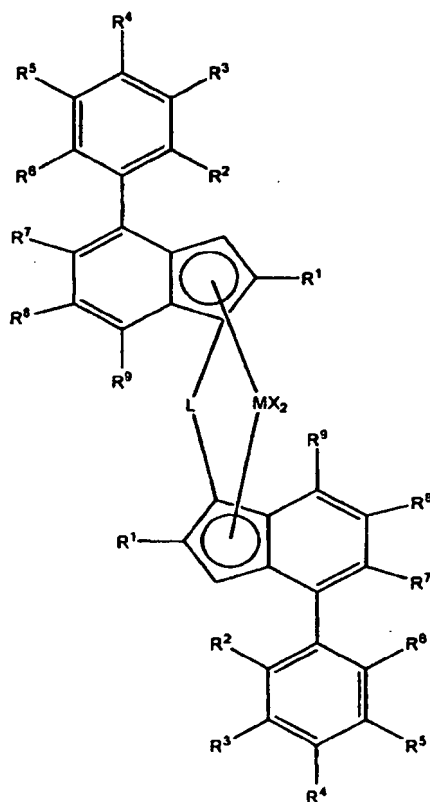
1. Composición de copolímeros de propileno (P) que comprende
 - (a) un copolímero de propileno (A) que tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un valor de más de un 1,0 hasta un valor igual o inferior a un 2,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas de C_5 a C_{12} , y
 - (b) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a un 4,0 hasta un valor igual o inferior a un 10,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas de C_5 a C_{12} ,
 en donde además
 - (I) la composición de copolímeros de propileno (P) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a un 3,5 hasta un valor o inferior a un 7,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas de C_5 a C_{12} , y
 - (II) la relación en peso del copolímero de propileno (A) al copolímero de propileno (B) está situada dentro de la gama de relaciones que va desde la de 20/80 hasta una relación de menos de 55/45.
2. Composición de copolímeros de propileno (P) según la reivindicación 1, en donde la composición de copolímeros de propileno (P) cumple la ecuación (I)

$$T_m - SIT \geq 25^\circ\text{C} \quad (I)$$
 en donde
 T_m es la temperatura de fusión indicada en grados centígrados [$^\circ\text{C}$] del copolímero de propileno (P)
 SIT es la temperatura de iniciación del termosellado (SIT) indicada en grados centígrados [$^\circ\text{C}$] del copolímero de propileno (P).
3. Composición de copolímeros de propileno (P) según la reivindicación 1 o 2, en donde la composición de copolímeros de propileno (P) tiene una temperatura de iniciación del termosellado (SIT) de un valor igual o inferior a 115°C .
4. Composición de copolímeros de propileno (P) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de copolímeros de propileno (P) tiene un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 2,0 hasta 35,0 g/10 min.
5. Composición de copolímeros de propileno (P) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de copolímeros de propileno (P) tiene una temperatura de fusión T_m de al menos 130°C .
6. Composición de copolímeros de propileno (P) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de copolímeros de propileno (P) tiene un contenido de solubles en xileno (XCS) determinado a 25°C según la norma ISO 16152 de menos de un 20,0% en peso.
7. Composición de copolímeros de propileno (P) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los comonómeros son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de α -olefina de C_5 , α -olefina de C_6 , α -olefina de C_7 , α -olefina de C_8 , α -olefina de C_9 , α -olefina de C_{10} , α -olefina de C_{11} y α -olefina de C_{12} , y preferiblemente la composición de copolímeros de propileno (P) es un copolímero de propileno/1-hexeno.
8. Composición de copolímeros de propileno (P) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde
 - (a) la relación $MFR(A)/MFR(B)$ está situada dentro de la gama de valores que va desde 0,01 hasta menos de 1,0, en donde
 $MFR(A)$ es el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) [g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (A),
 $MFR(B)$ es el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) [g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (B),
 y/o
 - (b) la relación $MFR(A)/MFR(P)$ está situada dentro de la gama de valores que va desde 0,05 hasta menos de 1,0, en donde
 $MFR(A)$ es el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) [g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (A),
 $MFR(P)$ es el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) [g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 de la composición de copolímeros de propileno (P).
9. Composición de copolímeros de propileno (P) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde
 - (a) el copolímero de propileno (A) tiene un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 1,0 hasta 8,0 g/10 min.,
 y/o

(b) el copolímero de propileno (B) tiene un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 5,0 hasta 50,0 g/10 min.

- 5 10. Composición de copolímeros de propileno (P) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero de propileno (A) y/o el copolímero de propileno (B) comprende(n), y preferiblemente comprende(n) solamente, 1-hexeno como comonómero.
- 10 11. Composición de copolímeros de propileno (P) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de copolímeros de propileno (P) ha sido obtenida mediante un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15.
12. Película, y preferiblemente película orientada biaxialmente o película colada, que comprende una composición de copolímeros de propileno (P) según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 11.
- 15 13. Sustrato recubierto por extrusión que comprende un recubrimiento, comprendiendo dicho recubrimiento una composición de copolímeros de propileno (P) según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 12.
- 20 14. Proceso de preparación de una composición de copolímeros de propileno (P) según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 10, en donde el proceso es un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en donde dicho proceso comprende los pasos de
 - (A) polimerizar en un primer reactor (R-1) que es un reactor de lechada (SR), y preferiblemente un reactor de bucle (LR), propileno y al menos una α -olefina de C_5 a C_{12} , y preferiblemente 1-hexeno, obteniendo un copolímero de propileno (A) como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1, 9 y 10.
 - 25 (B) transferir dicho copolímero de propileno (A) y los comonómeros que no han reaccionado del primer reactor a un segundo reactor (R-2) que es un reactor de fase gaseosa (GPR-1),
 - (C) aportar a dicho segundo reactor (R-2) propileno y al menos una α -olefina de C_4 a C_{10} ,
 - (D) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicho primer copolímero de propileno (A) propileno y al menos una α -olefina de C_5 a C_{12} , obteniendo así un copolímero de propileno (B) como el que se define en la reivindicación 1, 9 y 10, formando dicho copolímero de propileno (A) y dicho copolímero de propileno
 - 30 (B) la composición de copolímeros de propileno (P) que se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde además
 - en el primer reactor (R-1) y en el segundo reactor (R-2) la polimerización tiene lugar en presencia de un sistema catalizador sólido (SCS), comprendiendo dicho sistema catalizador sólido (SCS)
 - 35 (I) un compuesto de metal de transición de fórmula (I)

$$R_n(Cp')_2MX_2 \quad (I)$$
 en donde
 - "M" es circonio (Zr) o hafnio (Hf),
 - cada "X" es independientemente un ligando σ aniónico monovalente,
 - cada "Cp'" es un ligando orgánico tipo ciclopentadienilo independientemente seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido, coordinándose dichos ligandos orgánicos con el metal de transición (M),
 - "R" es un grupo de puenteo bivalente que une a dichos ligandos orgánicos (Cp'),
 - "n" es 1 o 2, y preferiblemente 1, y
 - (II) opcionalmente un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), y preferiblemente un cocatalizador (Co) que comprende un compuesto de Al.
- 45 15. Proceso según la reivindicación 14, en donde el compuesto de metal de transición de fórmula (I) es un compuesto de organocirconio de fórmula (II)



en donde

M es circonio (Zr) o hafnio (Hf), y preferiblemente circonio (Zr),

X son ligandos con un enlace a al metal "M",

R¹ son iguales unos a otros o distintos unos de otros y son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de alquilo lineal saturado de C₁ a C₂₀, alquilo lineal insaturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado saturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado insaturado de C₁ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀ y arilalquilo de C₇ a C₂₀, conteniendo opcionalmente uno o varios heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

R² a R⁶ son iguales unos a otros o distintos unos de otros y son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de hidrógeno, alquilo lineal saturado de C₁-C₂₀, alquilo lineal insaturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado saturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado insaturado de C₁ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀ y arilalquilo de C₇ a C₂₀, conteniendo opcionalmente uno o varios heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

R⁷ y R⁸ son iguales unos a otros o distintos unos de otros y son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de hidrógeno, alquilo lineal saturado de C₁ a C₂₀, alquilo lineal insaturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado saturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado insaturado de C₁ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀ y arilalquilo de C₇ a C₂₀, conteniendo opcionalmente uno o varios heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR¹⁰₃, GeR¹⁰₃, OR¹⁰, SR¹⁰ y R¹⁰₂, en donde

R¹⁰ es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de alquilo lineal saturado de C₁ a C₂₀, alquilo lineal insaturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado saturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado insaturado de C₁ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀ y arilalquilo de C₇ a C₂₀, conteniendo opcionalmente uno o varios heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

y/o

R⁷ y R⁸ son opcionalmente parte de un sistema de anillos de carbono de C₄ a C₂₀ junto con los carbonos de indenilo a los cuales están unidos, y preferiblemente de un anillo de C₅, pudiendo opcionalmente un átomo de carbono estar sustituido por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

R⁹ son iguales unos a otros o distintos unos de otros y son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de hidrógeno, alquilo lineal saturado de C₁ a C₂₀, alquilo lineal insaturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado saturado de C₁ a C₂₀, alquilo ramificado insaturado de C₁ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀, arilalquilo de C₇ a C₂₀, OR¹⁰ y SR¹⁰ en donde

R¹⁰ está definido como se ha indicado anteriormente,

L es un grupo bivalente que puentea los dos ligandos de indenilo, siendo preferiblemente una unidad $C_2R^{11}_4$ o SiR^{11}_2 o GeR^{11}_2 , en donde

R^{11} es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de H, alquilo lineal saturado de C_1 a C_{20} , alquilo lineal insaturado de C_1 a C_{20} , alquilo ramificado saturado de C_1 a C_{20} , alquilo ramificado insaturado de C_1 a C_{20} , cicloalquilo de C_3 a C_{20} , arilo de C_6 a C_{20} , alquilarilo de C_7 a C_{20} o arilalquilo de C_7 a C_{20} , conteniendo opcionalmente uno o varios heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC).