

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 334**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

H01G 4/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2012 E 12193044 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2733157**

54 Título: **Resina de PP altamente isotáctico con ancha distribución de fusión y que tiene mejoradas propiedades como película de BOPP y características de fácil procesamiento**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NEISSL, WOLFGANG;
GLOGER, DIETRICH;
POTTER, GREGORY y
TRANCHIDA, DAVIDE**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 531 334 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

Resina de PP altamente isotáctico con ancha distribución de fusión y que tiene mejoradas propiedades como película de BOPP y características de fácil procesamiento

5

[0001] La presente invención se refiere a una nueva película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), a un proceso para la preparación de tal película y al uso de un polipropileno para la preparación de tal película, así como a un artículo que comprende a tal película.

10

[0002] Las películas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), también conocidas como películas de polipropileno orientado, son usadas en una amplia variedad de aplicaciones técnicas tales como elementos de envasado, cintas o películas de condensador. Las propiedades deseadas de estas películas de polipropileno son las de una alta rigidez y cristalinidad en combinación con una baja contracción y con buenas propiedades mecánicas tales como un alto módulo de elasticidad. Al mismo tiempo, las películas de polipropileno deberían tener beneficiosas propiedades de procesamiento. En particular, es de interés tener unas bajas fuerzas de fluencia en la orientación biaxial, obteniendo al mismo tiempo películas de polipropileno con altas relaciones de estirado y sin rotura de la película. Sin embargo, cualquier mejoramiento del comportamiento en materia de procesabilidad no deberá lograrse a expensas de propiedades de la película. La resina base usada para preparar tales películas de polipropileno orientado es habitualmente un polipropileno de intermedia a alta isotacticidad en combinación con una baja cantidad de solubles en frío en xileno (XCS) y una estrecha distribución de fusión. Hace tiempo se ha venido creyendo que ésta última afecta a las fuerzas requeridas para la deformación biaxial durante el procesamiento y/o controla la ventana de procesamiento en términos de la temperatura mínima y máxima que puede ser usada para realizar la orientación biaxial, siendo por consiguiente responsable de la estirabilidad de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP). Sin embargo, las propiedades con respecto a rigidez, cristalinidad y contracción de tales películas de polipropileno orientado son muy buenas pero las fuerzas de fluencia requeridas en la orientación biaxial son relativamente altas.

15

20

25

[0003] Así, sigue habiendo necesidad en la técnica de contar con una película de polipropileno orientado biaxialmente que evite las precedentes desventajas y especialmente permita mejorar las propiedades de procesabilidad de tal película y las propiedades de la película resultante. En otras palabras, sería deseable aportar una película de polipropileno orientado biaxialmente que sea fácil de procesar y en donde la película de polipropileno orientado biaxialmente resultante presente unas favorables propiedades de película en comparación con las películas de polipropileno orientado biaxialmente del estado de la técnica.

30

35

[0004] En consecuencia, es un objeto de la presente invención aportar una película de polipropileno orientado biaxialmente que tenga un mejorado equilibrio entre las propiedades de película y las propiedades de procesamiento. En particular, la película debería tener baja contracción y alta cristalinidad, siendo al mismo tiempo obtenible con bajas fuerzas de fluencia en la orientación biaxial.

40

[0005] La presente invención está basada en el descubrimiento de que mediante un polipropileno que tenga una baja cantidad de cristalinidad residual f_{RC} puede lograrse una película de polipropileno orientado biaxialmente que proporciona buenas propiedades de película tales como una baja contracción y una alta cristalinidad en combinación con excepcionales propiedades de procesamiento tales como unas bajas fuerzas de fluencia en la orientación biaxial.

45

[0006] En consecuencia, la presente invención está dirigida en un primer aspecto a una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), en donde la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) comprende un polipropileno (PP) que tiene una cristalinidad residual f_{RC} de $\leq 0,40$ a una temperatura (T) que es 1°C inferior a la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP) no estirado [$T = T_m - 1$].

50

[0007] En una realización de la presente invención, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) del primer aspecto comprende un polipropileno (PP) que tiene una cristalinidad residual f_{RC} de 0,10 a 0,40 a una temperatura (T) que es un 1°C inferior a la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP), y preferiblemente de la muestra del polipropileno (PP) moldeada por compresión, [$T = T_m - 1$].

55

[0008] En otra realización de la presente invención, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) del primer aspecto comprende un polipropileno (PP) que tiene una cristalinidad residual f_{RC} de $\leq 0,35$ a la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP), y preferiblemente de la muestra del polipropileno (PP) moldeada por compresión.

60

[0009] Como alternativa, la presente invención está dirigida en un segundo aspecto a una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) que comprende un polipropileno (PP), en donde dicho polipropileno (PP) tiene
 (a) una cristalinidad de $>$ un 61,5%,
 y
 (b) una contracción de $<$ un 2,2%,

al haber sido estirado con una relación de estirado en la dirección de máquina y en la dirección transversal de 5,0 y a una temperatura de estirado (T_{estirado}) que es un 1°C inferior a la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP) [$T_{\text{estirado}} = T_m - 1$].

5 **[0010]** En una realización del segundo aspecto de la presente invención, el polipropileno (PP) del polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) tiene
 (a) una cristalinidad \geq un 62,0%, y preferiblemente de un 62,0 a un 70,0%,
 y/o
 (b) una contracción \leq un 2,1%, y preferiblemente de un 0,5 a un 2,0%,
 10 al haber sido estirado con una relación de estirado en la dirección de máquina y en la dirección transversal de 5,0 y a una temperatura de estirado (T_{estirado}) que es un 1°C inferior a la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP) [$T_{\text{estirado}} = T_m - 1$].

15 **[0011]** En una realización de la presente invención, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) del primer y/o del segundo aspecto comprende un polipropileno (PP) que comprende
 (a) fracciones cristalinas que cristalizan dentro de la gama de temperaturas que va
 (I) desde más de 150 hasta 160°C ,
 (II) desde más de 160 hasta 170°C ,
 en donde las cantidades de las dos fracciones cristalinas [en % en peso] se diferencian una de otra en más de un 10,0%
 20 en peso, y en donde además dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST),
 y/o
 (b) fracciones cristalinas que cristalizan dentro de la gama de temperaturas que va
 (I) desde más de 160 hasta 170°C ,
 25 (II) desde más de 170 hasta 180°C ,
 en donde las cantidades de las dos fracciones cristalinas [en % en peso] se diferencian una de otra en no más de un 7,0% en peso, y en donde además dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST),
 y/o
 30 (c) fracciones cristalinas que cristalizan a una temperatura de más de 160°C y representan más de un 63,0% en peso, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).

[0012] En otra realización de la presente invención, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) del primer y/o segundo aspecto comprende un polipropileno (PP) que comprende
 35 (a) fracciones cristalinas que cristalizan dentro de la gama de temperaturas que queda situada por debajo de los 120°C en una cantidad de no más de un 1,0% en peso,
 y/o
 (b) fracciones cristalinas que cristalizan dentro de la gama de temperaturas que queda situada por debajo de los 150°C en una cantidad de no más de un 15,0% en peso,
 40 y/o
 (c) fracciones cristalinas que cristalizan a más de 180°C en una cantidad de no más de un 1,0% en peso, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).

45 **[0013]** En aun otra realización de la presente invención, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) del primer y/o segundo aspecto comprende un polipropileno (PP) que tiene
 (a) una temperatura de fusión (T_m) medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 162°C , y preferiblemente de al menos 164°C ,
 y/o
 (b) una temperatura de cristalización (T_c) medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 115°C ,
 50 y preferiblemente de al menos 118°C .

[0014] En una realización de la presente invención, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) del primer y/o segundo aspecto comprende un polipropileno (PP) que tiene
 55 (a) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de $\leq 7,0$ g/10 min., y preferiblemente de $\leq 5,0$ g/10 min.,
 y/o
 (b) una fracción soluble en frío en xileno (XCS) determinada a 23°C según la norma ISO 6247 \geq un 2,0% en peso, y preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde un 2,0 hasta un 3,0% en peso,
 y/o
 60 (c) una concentración de pentadas mmmm \geq un 95,0% molar, y preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde un 95,0 hasta un 98,0% molar según determinación efectuada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR),
 y/o

(d) regiodefectos 2, 1 eritro de menos de un 1,0%, preferiblemente de menos de un 0,5%, y más preferiblemente de menos de un 0,3% según determinación efectuada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C -NMR).

5 **[0015]** Allí donde en la presente invención se indica en “%” la cantidad de defectos, es decir, de regiodefectos 2, 1 eritro y de estereodefectos (pentadas mmmm), ello significa el porcentaje medio de unidades de propileno en la cadena del polímero.

10 **[0016]** En otra realización de la presente invención, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) del primer y/o segundo aspecto comprende un polipropileno (PP) que es un homopolímero de propileno (H-PP).

15 **[0017]** En aun otra realización de la presente invención, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) del primer y/o segundo aspecto ha sido preparada con una fuerza de fluencia en la dirección de máquina de ≤ 20 N, y preferiblemente de ≤ 15 N.

20 **[0018]** Sorprendentemente, se ha descubierto que tales películas de polipropileno orientado biaxialmente presentan propiedades superiores en comparación con las películas conocidas en el estado de la técnica. Especialmente, las películas inventivas tienen excepcionales propiedades de película tales como una baja contracción y una alta cristalinidad. Además y sorprendentemente las películas inventivas son obtenibles con excepcionales propiedades de procesamiento tales como unas bajas fuerzas de fluencia en la orientación biaxial.

25 **[0019]** Debe entenderse que a los efectos de la presente invención los términos siguientes tienen los significados que se indican a continuación.

Allí donde en la presente descripción y en las reivindicaciones se usa el término “comprende”, el mismo no excluye a otros elementos. A los efectos de la presente invención, se considera que el término “consta de” es una realización preferida del término “comprende”. Si de aquí en adelante se define un grupo que comprende al menos cierto número de realizaciones, esto deberá también entenderse como una indicación de un grupo que preferiblemente consta tan sólo de estas realizaciones.

30 **[0020]** Donde se usa un artículo indefinido o definido al hacer referencia a un nombre singular, tal como p. ej. “un”, “una” o “el” (“la”), esto incluye un plural de ese nombre a no ser que se indique específicamente algo distinto.

35 **[0021]** Términos tales como “obtenible” o “definible” y “obtenido(a)” o “definido(a)” son usados de manera intercambiable. Esto p. ej. significa que, a no ser que el contexto indique claramente otra cosa, el término “obtenida” no quiere decir que indique que p. ej. una realización deba ser obtenida mediante p. ej. la secuencia de pasos a continuación del término “obtenida”, aunque un significado limitado de este tipo está siempre incluido por los términos “obtenido(a)” o “definido(a)” como realización preferida.

40 **[0022]** Un tercer aspecto de la presente invención está dirigido a un proceso para la preparación de una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de este tipo, comprendiendo el proceso al menos los pasos de
(a) prever dicho polipropileno (PP),
(b) estirar el polipropileno (PP) del paso (a) en la dirección de máquina y en la dirección transversal, siendo el estirado preferiblemente llevado a cabo a una temperatura que es inferior a la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP).

45 **[0023]** Un cuarto aspecto de la presente invención está dirigido al uso del polipropileno para la preparación de una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP).

50 **[0024]** Aun otro aspecto de la presente invención está dirigido a un artículo que comprende la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP).

55 **[0025]** Cuando de aquí en adelante se hace referencia a realizaciones preferidas o detalles técnicos de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) inventiva, debe entenderse que estas realizaciones preferidas y estos detalles técnicos también se refieren al proceso inventivo para la preparación de una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de este tipo, al uso inventivo del polipropileno y al artículo aquí definido y viceversa (en la medida en que ello sea aplicable). Si por ejemplo se expone que el polipropileno (PP) de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) tiene una temperatura de fusión (T_m) medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 164°C , también el polipropileno (PP) del proceso inventivo, el uso inventivo y el artículo inventivo tienen preferiblemente una temperatura de fusión (T_m) medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 164°C .

60 **[0026]** Se describe a continuación más en detalle la invención.

[0027] La película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) según esta invención debe comprender el polipropileno (PP) como el que se define en la presente invención. En consecuencia, la película de polipropileno

orientado biaxialmente (BOPP) preferiblemente comprende al menos un 80% en peso, y más preferiblemente comprende al menos un 95% en peso del polipropileno (PP), y aun más preferiblemente consta del polipropileno (PP). La película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) puede contener aditivos tales como antioxidantes y/o estearato cálcico, pero preferiblemente ningún otro polímero aparte del polipropileno (PP). Así, la parte restante hasta el 100,0% en peso puede lograrse mediante aditivos de los que son conocidos en la técnica, tales como antioxidantes y/o estearato cálcico. Por consiguiente se prefiere que esta parte restante, es decir la parte que no es el polipropileno (PP), sea de no más de un 5,0% en peso, y preferiblemente de no más de un 2,0% en peso, tal como de no más de un 1,0% en peso, dentro de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP). En una realización preferida la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) contiene como componente polímero el polipropileno (PP), mientras que la parte restante hasta el 100% en peso consta de típicos aditivos pero no de otro polímero.

[0028] La expresión “película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP)” indica que la película es una película orientada biaxialmente, es decir que el polipropileno (PP), y especialmente el homopolímero de propileno (H-PP), como el que se define a continuación, ha sido sometido a un proceso de estirado, obteniéndose con ello un polímero orientado biaxialmente. Como se ha indicado anteriormente, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) preferiblemente contiene el polipropileno (PP), y especialmente el homopolímero de propileno (H-PP), como único polímero y por consiguiente es preferiblemente una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) hecha a base de dicho polipropileno (PP), y especialmente hecha a base de dicho homopolímero de propileno (H-PP).

[0029] Puesto que la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) es preferiblemente preparada a partir del polipropileno (PP), y especialmente a partir del homopolímero de propileno (H-PP), como se ha definido anteriormente, las propiedades que se indican para el polipropileno (PP), y especialmente para el homopolímero de propileno (H-PP), son igualmente aplicables a la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), si no se especifica otra cosa.

[0030] Preferiblemente la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) tiene una relación de estirado de al menos 4,0 veces, y preferiblemente de al menos 5,0 veces en la dirección de máquina y de al menos 4,0 veces, preferiblemente de al menos 5,0 veces, más preferiblemente de al menos 8,0 veces, tal como de al menos 9,0 veces en la dirección transversal, y más preferiblemente tiene una relación de estirado de al menos 5,0 veces en la dirección de máquina y de al menos 9,0 veces en la dirección transversal, tal como una relación de estirado de 4,0 a 6,0 o de 5,0 a 6,0 veces en la dirección de máquina y de 9,0 a 10,0 veces en la dirección transversal.

[0031] El polipropileno (PP) de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) está caracterizado por una baja cantidad de cristalinidad residual f_{RC} . En particular, el polipropileno (PP) de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) está caracterizado por una cristalinidad residual f_{RC} que es más baja que la cristalinidad residual f_{RC} medida para un polipropileno de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) que es conocida por el estado de la técnica.

[0032] Así, se prefiere que la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) comprenda un polipropileno (PP) que tenga una cristalinidad residual f_{RC} preferiblemente de $\leq 0,4$, más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 0,10 hasta 0,40, aun más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 0,20 hasta 0,40, y todavía más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 0,28 hasta 0,38. La cristalinidad residual f_{RC} que se menciona en este párrafo ha sido determinada en una muestra moldeada por compresión, y especialmente en una muestra moldeada por compresión como la que se define en la parte de los ejemplos, del polipropileno (PP) a una temperatura (T) que es 1°C inferior a la temperatura de fusión (T_m) de dicha muestra del polipropileno (PP) [$T = T_m - 1$].

[0033] Adicionalmente o bien como alternativa, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) comprende un polipropileno (PP) que tiene una cristalinidad residual f_{RC} preferiblemente de $\leq 0,30$, más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 0,10 hasta 0,30, todavía más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 0,18 hasta 0,30, y aun más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 0,20 hasta 0,38. La cristalinidad residual f_{RC} que se menciona en este párrafo ha sido determinada en una muestra moldeada por compresión, y especialmente en una muestra moldeada por compresión como la que se define en la parte de los ejemplos, del polipropileno (PP) a la temperatura de fusión (T_m) de dicha muestra del polipropileno (PP).

[0034] El polipropileno (PP) de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) puede ser adicionalmente o bien como alternativa definido por medio de su cristalinidad y/o contracción cuando ya ha sido estirado.

[0035] En consecuencia se prefiere que el polipropileno (PP) tenga
 (a) una cristalinidad de $>$ un 61,5%, más preferiblemente de $>$ un 61,5 a un 70,0%, todavía más preferiblemente de un 62,0 a un 70,0%, y aun más preferiblemente de un 62,0 a un 65,0%
 y/o
 (b) una contracción de $<$ un 2,2%, más preferiblemente de un 0,5 a $<$ un 2,1%, todavía más preferiblemente de un 0,7 a un 2,0%, y aun más preferiblemente de un 0,8 a un 1,7%

al haber sido estirado a razón de una relación de estirado en la dirección de máquina y en la dirección transversal de 5,0 y a una temperatura de estirado (T_{estirado}) que es 1°C inferior a la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP) [$T_{\text{estirado}} = T_m - 1$]. El preciso estirado biaxial del polipropileno (PP) está definido en la parte de los ejemplos.

5 **[0036]** Adicionalmente o bien como alternativa a la cristalinidad y a la contracción del párrafo anterior el polipropileno (PP) tiene
(a) una cristalinidad de > un 62,0%, más preferiblemente de > un 62,5 a un 70,0%, todavía más preferiblemente de un 63,0 a un 70,0%, y aun más preferiblemente de un 63,0 a un 65,0%

10 y/o
(b) una contracción de < un 3,0%, más preferiblemente de un 0,7 a < un 3,0%, todavía más preferiblemente de un 1,0 a un 2,8%, y aun más preferiblemente de un 1,0 a un 2,7%

al haber sido estirado a razón de una relación de estirado en la dirección de máquina y en la dirección transversal de 5,0 y a una temperatura de estirado (T_{estirado}) que es 3°C inferior a la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP) [$T_{\text{estirado}} = T_m - 3$]. El preciso estirado biaxial del polipropileno (PP) está definido en la parte de los ejemplos.

15 **[0037]** El presente polipropileno (PP) es preferiblemente un copolímero de propileno aleatorio (C-PP) o un homopolímero de propileno (H-PP). En una realización preferida de la presente invención el polipropileno (PP) es un homopolímero de propileno (H-PP).

20 **[0038]** La expresión “homopolímero de propileno (H-PP)” que se usa en la presente invención se refiere a un polipropileno que consta en sustancia, es decir en al menos un 99,5% en peso, sobre la base del peso total del polipropileno, preferiblemente en al menos un 99,6% en peso, y más preferiblemente en al menos un 99,8% en peso, de unidades de propileno. En una realización de la presente invención, tan sólo son detectables unidades de propileno en el homopolímero de propileno (H-PP).

25 **[0039]** Si el polipropileno (PP) es un copolímero de polipropileno aleatorio (C-PP), el mismo comprende monómeros copolimerizables con propileno, es decir, α -olefinas distintas de propileno, como por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{10} , y en particular etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_8 , como p. ej. 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de polipropileno aleatorio (C-PP) comprende, y especialmente consta de, monómeros copolimerizables con propileno seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de polipropileno aleatorio (C-PP) comprende – aparte de propileno – unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización de la presente invención, el copolímero de polipropileno aleatorio (C-PP) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

30 **[0040]** El contenido de comonómeros en el copolímero de propileno aleatorio (C-PP) es con preferencia relativamente bajo, es decir de menos de un 10,0% en peso, o más preferiblemente es igual o inferior a un 5,0% en peso, sobre la base del peso total del copolímero de polipropileno aleatorio (C-PP). En una realización de la presente invención, el contenido de comonómeros es preferiblemente de entre un 0,5% en peso y un 5,0% en peso, más preferiblemente de entre un 0,5% en peso y un 4,0% en peso, aun más preferiblemente de entre un 0,5% en peso y un 3,5% en peso, y con la máxima preferencia de entre un 1,0% en peso y un 3,0% en peso, sobre la base del peso total del copolímero de polipropileno aleatorio (C-PP).

35 **[0041]** Preferiblemente, el polipropileno (PP) es isotáctico. En consecuencia, se valora que el polipropileno (PP) tenga una concentración de pentadas (mmmm) bastante alta, es decir \geq un 95,0%, según determinación efectuada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR). En una realización de la presente invención, el polipropileno (PP) tiene una concentración de pentadas (mmmm) situada dentro de la gama de valores que va desde un 95,0 hasta un 98,0%, según determinación efectuada mediante espectroscopia de NMR.

40 **[0042]** Preferiblemente, el polipropileno (PP) tiene una baja cantidad de regiodefectos. En consecuencia se prefiere que el polipropileno (PP) tenga regiodefectos 2, 1 eritro en menos de un 1,0%, preferiblemente en menos de un 0,5%, y más preferiblemente en menos de un 0,3% según determinación efectuada mediante espectroscopia de ^{13}C -NMR. En una realización específica no son detectables regiodefectos 2, 1 eritro.

45 **[0043]** Es una característica del presente polipropileno (PP) la de sus relativamente altas cantidades de solubles en frío en xileno (XCS), es decir, unas cantidades \geq un 2,0% en peso, más preferiblemente situadas dentro de la gama de valores que va desde un 2,1 hasta un 5,0% en peso, y todavía más preferiblemente situadas dentro de la gama de valores que va desde un 2,2 hasta un 4,0% en peso. Estos valores son especialmente aplicables al polipropileno (PP) que es un homopolímero de propileno (H-PP).

50 **[0044]** Adicionalmente o bien como alternativa, el polipropileno (PP) tiene un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de \leq 7,0 g/10 min., y preferiblemente de \leq 5,0 g/10 min. Por ejemplo, el polipropileno (PP) 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 0,5 hasta 7,0 g/10 min., preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 1,0 hasta 5,0 g/10 min., y más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 1,5 hasta 4,0 g/10 min.

- 5 **[0045]** Preferiblemente, el polipropileno (PP) es un polipropileno (PP) cristalino. El término "cristalino" indica que el polipropileno (PP), es decir el homopolímero de propileno (H-PP) o el copolímero de propileno aleatorio (C-PP), tiene una temperatura de fusión bastante alta. En consecuencia, en toda la invención se considera que el homopolímero de propileno (H-PP) o el copolímero de propileno aleatorio (C-PP) es cristalino, a no ser que se indique otra cosa.
- 10 **[0046]** Por consiguiente, el polipropileno (PP) tiene preferiblemente una temperatura de fusión de al menos 160°C, es decir, situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 160 hasta 172°C, más preferiblemente de al menos 162°C, es decir, situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 162 hasta 170°C, y más preferiblemente de al menos 164°C, es decir, situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 164 hasta 168°C o dentro de la gama de temperaturas que va desde 164,0 hasta 170,0°C. Estos valores son especialmente aplicables al polipropileno (PP) que es un homopolímero de propileno (H-PP).
- 15 **[0047]** En una realización el polipropileno (PP) tiene una temperatura de cristalización (T_c) bastante alta según medición efectuada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así, en esta realización el polipropileno (PP) tiene una temperatura de cristalización (T_c) según medición efectuada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 115°C, preferiblemente de al menos 118°C, y más preferiblemente de al menos 120°C. En consecuencia, el polipropileno (PP) tiene una temperatura de cristalización (T_c) según medición efectuada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 115 hasta 128°C, preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 118 hasta 128°C, y más preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 120 hasta 128°C. Estos valores son especialmente aplicables al polipropileno (PP) que es un homopolímero de propileno (H-PP).
- 20 **[0048]** Se valora que el polipropileno (PP) y/o la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) esté además caracterizado(a) por sus fracciones cristalinas obtenidas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST). A diferencia de los polipropilenos conocidos, el presente polipropileno (PP) preferiblemente contiene una cantidad bastante alta de fracciones cristalinas a temperaturas de más de 150°C. En consecuencia, se prefiere que el polipropileno (PP) comprenda más de un 84,0% en peso de fracciones cristalinas que cristalicen a temperaturas de más de 150°C, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST). Por ejemplo, el polipropileno (PP) preferiblemente comprende más de un 85,0% en peso, más preferiblemente más de un 86,0% en peso y con la máxima preferencia más de un 86,5% en peso de fracciones cristalinas que cristalizan a temperaturas de más de 150°C, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST). En una realización de la presente invención, el polipropileno (PP) comprende de un 84,0 a un 98,0% en peso, más preferiblemente de un 85,0 a un 96,0% en peso, todavía más preferiblemente de un 86,0 a un 94,0% en peso y con la máxima preferencia de un 86,5 a un 92,0% en peso de fracciones cristalinas que cristalizan a temperaturas de más de 150°C, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).
- 25 **[0049]** Además se prefiere que el polipropileno (PP) comprenda más de un 63,0% en peso de fracciones cristalinas que cristalicen a temperaturas de más de 160°C, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST). Por ejemplo, el polipropileno (PP) preferiblemente comprende más de un 64,0% en peso, y más preferiblemente más de un 65,0% en peso de fracciones cristalinas que cristalizan a temperaturas de más de 160°C, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST). En una realización de la presente invención, el polipropileno (PP) comprende de un 63,0 a un 71,0% en peso, más preferiblemente de un 64,0 a un 70,5% en peso, y todavía más preferiblemente de un 65,0 a un 70,0% en peso de fracciones cristalinas que cristalizan a temperaturas de más de 160°C, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).
- 30 **[0050]** Así, se prefiere que el polipropileno (PP) inventivo contenga una cantidad bastante alta de fracciones cristalinas dentro de la gama de temperaturas que va desde más de 150 hasta 180°C.
- 35 **[0051]** En consecuencia, se prefiere que el polipropileno (PP) comprenda al menos un 15,0% en peso, más preferiblemente al menos un 16,0% en peso, tal como un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 16,0 hasta menos de un 22,0% en peso, todavía más preferiblemente al menos un 17,0% en peso, tal como una gama de porcentajes que va desde un 17,0 hasta menos de un 21,5% en peso, y aun más preferiblemente al menos un 18,0% en peso, tal como un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 18,0 hasta un 21,0% en peso, de una fracción cristalina que cristalice dentro de la gama de temperaturas que va desde más de 150 hasta 160°C, en donde dicha fracción es determinada mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).
- 40 **[0052]** Adicionalmente o bien como alternativa, el polipropileno (PP) preferiblemente comprende no más de un 37,0% en peso, tal como un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 29,0 hasta 37,0% en peso, más preferiblemente no más de un 36,5% en peso, tal como un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 30,0 hasta un 36,5% en peso, y todavía más preferiblemente no más de un 36,0% en peso, tal como un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 31,0 hasta un 36,0% en peso, de una fracción

cristalina que cristaliza dentro de la gama de temperaturas que va desde más de 160 hasta 170°C, en donde dicha fracción es determinada mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).

5 **[0053]** Adicionalmente o bien alternativa, el polipropileno (PP) preferiblemente comprende al menos un 25,0% en peso, tal como un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 25,0 hasta un 39,0% en peso, más preferiblemente al menos un 28,0% en peso, tal como un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 28,0 hasta un 38,0% en peso, todavía más preferiblemente al menos un 30,0% en peso, tal como un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 30,0 hasta un 38,5% en peso, y aun más preferiblemente al menos un 32,0% en peso, tal como un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 32,0 hasta un 38,0% en peso, de una fracción cristalina que cristaliza dentro de la gama de temperaturas que va desde más de 170 hasta 180°C, en donde dicha fracción es determinada mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).

15 **[0054]** Por otro lado, se valora que el polipropileno (PP) comprenda fracciones cristalinas que cristalicen dentro de la gama de temperaturas que va desde
(I) más de 150 hasta 160°C, y
(II) más de 160 hasta 170°C,
en donde las cantidades de las dos fracciones cristalinas [en % en peso] se diferencian una de otra en más de un 10,0% en peso. Por ejemplo, las cantidades de las dos fracciones cristalinas [en % en peso] se diferencian una de otra en más de un 12,0% en peso, tal como en un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 12,0 hasta un 20,0% en peso, y preferiblemente en más de un 14,0% en peso, tal como en un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 14,0 hasta un 18,0% en peso, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).

25 **[0055]** Se prefiere además que la cantidad de la fracción cristalina que cristaliza dentro de la gama de temperaturas que va desde más de 160 hasta 170°C sea en al menos un 10,0% en peso, preferiblemente en al menos un 12,0% en peso, tal como en un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 12,0 hasta un 20,0% en peso, y más preferiblemente en al menos un 14,0% en peso, tal como en un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 14,0 hasta un 18,0% en peso, superior a la cantidad de la fracción cristalina que cristaliza dentro de la gama de temperaturas que va desde más de 150 hasta 160°C.

35 **[0056]** Adicionalmente o bien como alternativa, las cantidades de las dos fracciones cristalinas que cristalizan dentro de la gama de temperaturas que va desde
(I) más de 160 hasta 170°C y
(II) más de 170 hasta 180°C
no deberán diferenciarse demasiado, es decir que las cantidades de las dos fracciones cristalinas [en % en peso] no deberían diferenciarse una de otra en más de un 7,0% en peso. Por ejemplo, las cantidades de las dos fracciones cristalinas [en % en peso] se diferencian una de otra en no más de un 6,0% en peso, tal como en un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 0,1 hasta un 7,0% en peso, y preferiblemente en no más de un 5,0% en peso, tal como en un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 0,5 hasta un 5,0% en peso, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).

45 **[0057]** Así, se prefiere que la cantidad de la fracción cristalina que cristaliza dentro de la gama de temperaturas que va desde más de 160 hasta 170°C sea aproximadamente igual a la cantidad de la fracción cristalina que cristaliza dentro de la gama de temperaturas que va desde más de 170 hasta 180°C. Por ejemplo, la cantidad de la fracción cristalina que cristaliza dentro de la gama de temperaturas que va desde más de 160 hasta 170°C es en un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 0,1 hasta un 7,0% en peso, y preferiblemente en un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 0,5 hasta un 5,0% en peso, superior o inferior a la cantidad de la fracción cristalina que cristaliza dentro de la gama de temperaturas que va desde más de 170 hasta 180°C.

50 **[0058]** Así, se valora que la cantidad de fracciones cristalinas que cristalicen dentro de la gama de temperaturas que queda por debajo de 150°C sea bastante baja, es decir, de no más de un 16,0% en peso, preferiblemente de no más de un 15,0% en peso, más preferiblemente de no más de un 14,0% en peso, y con la máxima preferencia de no más de un 13,0% en peso. Por ejemplo, la cantidad de fracciones cristalinas que cristalizan dentro de la gama de temperaturas que queda situada por debajo de 150°C está situada dentro de la gama de porcentajes que va desde un 10,0 hasta un 16,0% en peso, preferiblemente dentro de la gama de porcentajes que va desde un 10,0 hasta un 15,0% en peso, más preferiblemente dentro de la gama de porcentajes que va desde un 10,0 hasta un 14,0% en peso, y con la máxima preferencia dentro de la gama de porcentajes que va desde un 10,0 hasta un 13,0% en peso, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).

60 **[0059]** Adicionalmente o bien como alternativa, la cantidad de fracciones cristalinas que cristalizan dentro de la gama de temperaturas que queda situada por debajo de 120°C es de no más de un 1,0% en peso, preferiblemente de no más de un 0,9% en peso, y más preferiblemente de no más de un 0,8% en peso. Por ejemplo, la cantidad de fracciones cristalinas que cristalizan dentro de la gama de temperaturas que queda situada por debajo de 120°C está situada

dentro de la gama de porcentajes que va desde un 0,1 hasta un 1,0% en peso, preferiblemente dentro de la gama de porcentajes que va desde un 0,2 hasta un 0,9% en peso, y más preferiblemente dentro de la gama de porcentajes que va desde un 0,3 hasta un 0,8% en peso, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).

[0060] Adicionalmente o bien como alternativa, la cantidad de fracciones cristalinas que cristalizan a más de 180°C es también bastante baja, es decir, de no más de un 1,0% en peso, preferiblemente de no más de un 0,8% en peso, más preferiblemente de no más de un 0,5% en peso, y con la máxima preferencia de no más de un 0,3% en peso, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).

[0061] Se valora que el polipropileno (PP) esté caracterizado por un bajo contenido de ceniza, y en particular por un bajo contenido de ceniza sin purificación alguna durante su preparación, es decir sin paso de lavado.

[0062] En consecuencia, el polipropileno (PP) tiene un contenido de ceniza de menos de 45 ppm, es decir situado dentro de la gama de valores que va desde 10 hasta menos de 45 ppm, preferiblemente de menos de 40 ppm, es decir de 15 a menos de 40 ppm, y más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 20 hasta 38 ppm. Los mismos valores son de aplicación para el polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) que comprende el polipropileno (PP).

[0063] El polipropileno (PP) es sometido a un proceso de formación de película. Puede usarse cualquiera de los procesos de formación de película que son adecuados para la preparación de una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP).

[0064] En consecuencia, otro aspecto de la presente invención está dirigido a un proceso para la preparación de una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), comprendiendo el proceso al menos los pasos de
(a) prever el polipropileno (PP) como el definido anteriormente,
(b) estirar el polipropileno del paso (a) en la dirección de máquina y en la dirección transversal.

[0065] En una realización preferida el polipropileno (PP) no es sometido a un paso de lavado antes del proceso de formación de película.

[0066] La película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) puede ser preparada por medio de procesos de biorientación convencionales de los que son conocidos en la técnica. En consecuencia, el proceso para la preparación de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) según esta invención comprende el uso del polipropileno (PP) como el aquí definido y su transformación en una película preferiblemente por medio del método de la rama tensora, conocido en la técnica.

[0067] El método de la rama tensora es en particular un método en el cual el polipropileno (PP), y especialmente el homopolímero de propileno (H-PP) como el aquí definido, sale extrusionado en estado de fusión de una matriz de rendija tal como una matriz en T y es enfriado sobre un tambor de enfriamiento, siendo así obtenida una hoja no estirada. Dicha hoja es precalentada por ejemplo con un rodillo metálico calentado y es luego estirada en dirección longitudinal entre una pluralidad de rodillos entre los cuales está establecida una diferencia de velocidades periféricas y luego ambos bordes son pinzados con pinzas y la hoja es estirada en dirección transversal en un horno por medio de una rama tensora, lo que resulta en la obtención de una película estirada biaxialmente. La temperatura de dicha hoja biorientada durante el estirado longitudinal es preferiblemente controlada de forma tal que se mantenga dentro de la gama de temperaturas del punto de fusión del polipropileno (PP) como el aquí definido. En consecuencia se prefiere que la temperatura de estirado (T_{estirado}) en ambas direcciones satisfaga la inequación (I), más preferiblemente la inequación (Ia), aun más preferiblemente la inequación (Ib), todavía más preferiblemente la inequación (Ic), y todavía aun más preferiblemente la ecuación (Id),

$$\begin{aligned} T_m - 5 &\leq \text{Testirado} \leq T_m + 5 \quad (I) \\ T_m - 5 &\leq \text{Testirado} \leq T_m + 3 \quad (Ia) \\ T_m - 5 &\leq \text{Testirado} \leq T_m \quad (Ib) \\ T_m - 3 &\leq \text{Testirado} \leq T_m - 1 \quad (Ic) \\ T_m - 1 &= \text{Testirado} \quad (Id) \end{aligned}$$

en donde
 T_{estirado} es la temperatura de estirado (T_{estirado}) en °C,
 T_m es la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP) en °C.

[0068] Más preferiblemente la temperatura de estirado (T_{estirado}) en la dirección de máquina satisface la inequación (I), más preferiblemente la inequación (Ia), aun más preferiblemente la inequación (Ib), todavía más preferiblemente la inequación (Ic), y todavía aun más preferiblemente la ecuación (Id), mientras que la temperatura de estirado (T_{estirado}) en la dirección transversal satisface la inequación (II), más preferiblemente la inequación (IIa), aun más preferiblemente la inequación (IIb), todavía más preferiblemente la inequación (IIc), y todavía aun más preferiblemente la ecuación (IId),

$$T_m - 4 \leq \text{Testirado} \leq T_m + 4 \quad (II)$$

$$T_m - 4 \leq \text{Testirado} \leq T_m + 1 \quad (\text{IIa})$$

$$T_m - 4 \leq \text{Testirado} \leq T_m \quad (\text{IIb})$$

$$T_m - 2 \leq \text{Testirado} \leq T_m \quad (\text{IIc})$$

$$T_m - 1 = \text{Testirado} \quad (\text{IIId})$$

5 en donde

Testirado es la temperatura de estirado (T_{estirado}) en °C,

T_m es la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP) en °C.

10 **[0069]** Preferiblemente, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) tiene una relación de estirado en la dirección de máquina de al menos 4,0, y preferiblemente de al menos 5,0, y una relación de estirado en la dirección transversal de al menos 4,0 veces, preferiblemente de al menos 5,0 veces, y más preferiblemente de al menos 8,0 veces, tal como de al menos 9,0 veces. Se valoran tales relaciones puesto que las películas de polipropileno orientado biaxialmente comerciales deben ser estirables al menos en la medida anteriormente definida sin romperse. La longitud de la muestra aumenta durante el estirado en dirección longitudinal y la relación de estirado en la dirección longitudinal se calcula como la relación de la longitud actual referida a la longitud de la muestra original. A continuación, la muestra es estirada en dirección transversal, incrementándose ahí la anchura de la muestra. Por consiguiente, la relación de estirado se calcula como la relación de la anchura actual de la muestra referida a la anchura original de la muestra. Preferiblemente, la relación de estirado en la dirección de máquina de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) va de 4,0 a 6,0, y más preferiblemente de 5,0 a 6,0. La relación de estirado en la dirección transversal de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) va preferiblemente de 8,0 a 10,0, y más preferiblemente de 9,0 a 10,0.

25 **[0070]** En una realización de la presente invención, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) es preparada con una fuerza de fluencia en la dirección de máquina de ≤ 20 N. Por ejemplo, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) es producida con una fuerza de fluencia en la dirección de máquina de ≤ 15 N, tal como de ≤ 12 N. Preferiblemente, la fuerza de fluencia es determinada a una temperatura de estirado (T_{estirado}) que es 1°C inferior a la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP) no estirado [$T_{\text{estirado}} = T_m - 1$].

30 **[0071]** Preferiblemente, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de la presente invención tiene un módulo de elasticidad a la tracción de al menos 2.400 MPa con una relación de estirado de 5 en la dirección de máquina y una relación de estirado de 5 en la dirección transversal. Más preferiblemente, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) tiene un módulo de elasticidad a la tracción de al menos 2.600 MPa, aun más preferiblemente de 2.850 MPa, y con la máxima preferencia de al menos 2.900 MPa con una relación de estirado de 5 en la dirección de máquina y una relación de estirado de 5 en la dirección transversal.

35 **[0072]** El espesor de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) puede ser de hasta 50,0 μm , si bien típicamente la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) tiene un espesor de no más de 40,0 μm , preferiblemente de no más de 30,0 μm , más preferiblemente de no más de 25,0 μm , y aun más preferiblemente situado dentro de la gama de espesores que va desde 1 hasta 50,0 μm , tal como dentro de la gama de espesores que va desde 2,5 hasta 25,0 μm .

40 **[0073]** En vista de los buenos resultados obtenidos para la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), un adicional aspecto de la presente invención se refiere al uso de un polipropileno (PP) como el aquí definido para la preparación de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP).

45 **[0074]** A continuación, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) puede ser tratada mediante descarga corona en aire, nitrógeno, gas dióxido de carbono o cualquiera de sus mezclas en la superficie a metalizar, para mejorar la fuerza de adherencia al metal a depositar, y puede ser bobinada mediante una bobinadora.

50 **[0075]** Por ejemplo la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) puede montarse en un metalizador al vacío. Entonces, el metal adecuado para la finalidad perseguida es depositado para alcanzar una predeterminada resistencia de capa. Además, según se requiera, la metalización es realizada por medio de una placa que impide la deposición en forma de peine para cambiar continuamente el valor de resistencia en la dirección transversal de la película. La película metalizada preferiblemente es cortada, para así hacer dos bobinas metalizadas como pareja para hacer un dispositivo condensador. Luego las bobinas son devanadas para formar un dispositivo y el dispositivo es aplanado mediante prensa térmica para así hacer finalmente un condensador.

55 **[0076]** En consecuencia se prefiere que la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) sea usada como película de condensador. En un caso así la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) ha sido preferiblemente metalizada, como se ha mencionado anteriormente.

60 **[0077]** Según otro aspecto de la presente invención, se aporta un artículo que está caracterizado por el hecho de que el artículo comprende la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) como la anteriormente definida. Por ejemplo, el artículo es un condensador.

[0078] El presente polipropileno (PP), tal como el homopolímero de propileno (H-PP) o el copolímero de propileno aleatorio (C-PP), puede ser producido en un proceso de polimerización secuencial.

5 **[0079]** La expresión “proceso de polimerización secuencial” indica que el polipropileno es producido en al menos dos, tal como en dos o tres, reactores conectados en serie. En consecuencia el presente proceso comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1), un segundo reactor de polimerización (R2) y opcionalmente un tercer reactor de polimerización (R3). La expresión “reactor de polimerización” indica que tiene lugar en el mismo la polimerización principal. Así, en caso de que el proceso conste de dos o tres reactores de polimerización, esta definición no excluye la
10 opción de que todo el proceso comprenda por ejemplo un paso de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión “constante” es tan sólo una formulación conclusiva en cuanto a los reactores de polimerización principal.

[0080] El primer reactor (R1) es preferiblemente un reactor de lechada (SR) y puede ser cualquier reactor de bucle o reactor de tanque continuo o simple discontinuo 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) de monómero. Según la presente invención el reactor de lechada (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (en masa) (LR). En consecuencia, la concentración media de polipropileno (PP), es decir, la primera fracción (1ª F) del polipropileno (PP), en la lechada polimérica dentro del reactor de bucle (LR) es típicamente de un 15% en peso a un 55% en peso, sobre la base del peso total de la lechada polimérica dentro del reactor de bucle (LR). En una realización de la presente invención, la
15 concentración media de polipropileno (PP), es decir, de la primera fracción (1ª F) del polipropileno (PP) en la lechada polimérica dentro del reactor de bucle (LR) es de un 20% en peso a un 55% en peso, y más preferiblemente de un 25% en peso a un 52% en peso, sobre la base del peso total de la lechada polimérica dentro del reactor de bucle (LR).

[0081] Preferiblemente, el polipropileno (PP), es decir, la primera fracción (1ª F) del polipropileno (PP), del primer reactor (R1), y más preferiblemente la lechada polimérica del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción (1ª F) del polipropileno (PP), es aportado(a) directamente al segundo reactor (R2), es decir al primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), sin un paso de evaporación súbita entre las etapas. Esta clase de aportación directa está descrita en los documentos EP 887379 A, 3P 887380 A, EP 887381 A y EP 991684 A. “Aportación directa” significa un proceso en donde el contenido del primer reactor (R1), es decir del reactor de bucle (LR), o sea la lechada polimérica que
20 comprende la primera fracción (1ª F) del polipropileno (PP), es conducido directamente al reactor de fase gaseosa de la etapa siguiente.

[0082] Como alternativa, el polipropileno (PP), es decir la primera fracción (1ª F) del polipropileno (PP), del primer reactor (R1), y más preferiblemente la lechada polimérica del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción (1ª F) del polipropileno (PP), puede ser también dirigido(a) a un paso de evaporación súbita o puede pasarse por un adicional paso de concentración antes de ser aportado(a) al segundo reactor (R2), es decir, al primer reactor de fase gaseosa (GPR-1). En consecuencia, esta “aportación indirecta” se refiere a un proceso en donde el contenido del primer reactor (R1), o sea del reactor de bucle (LR), es decir la lechada polimérica, es aportado(a) al interior del segundo reactor (R2), o sea al interior del primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), a través de una unidad de separación del
35 medio de reacción y el medio de reacción lo es en forma de gas desde la unidad de separación.

[0083] Un reactor de fase gaseosa (GPR) según esta invención es preferiblemente un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho fluidizado rápido o un reactor de lecho sedimentado, o bien cualquier combinación de los mismos.

45 **[0084]** Más específicamente, el segundo reactor (R2), y opcionalmente el tercer reactor (R3) y todo reactor subsiguiente son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPRs). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualesquiera reactores con mezcla mecánica o de lecho fluido. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPRs) comprenden un reactor de lecho fluido con agitación mecánica con velocidades del gas de al menos 0,2 m/seg. Así, se valora que el reactor de fase gaseosa sea un reactor del tipo de los de lecho fluidizado, preferiblemente con un agitador
50 mecánico.

[0085] Así, en una realización preferida el primer reactor (R1) es un reactor de lechada (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2) y todo opcional reactor subsiguiente, tal como el tercer reactor (R3), son reactores de fase gaseosa (GPR). En consecuencia, para el presente proceso se usan conectados en serie al menos dos, y preferiblemente dos o tres, reactores de polimerización, a saber un reactor de lechada (SR), tal como un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), y opcionalmente un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2). De ser necesario, antes del reactor de lechada (SR) se pone un reactor de prepolimerización.

60 **[0086]** Un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) tal como el que se define a continuación es aportado al primer reactor (R1) y es transferido con el polímero (la lechada polimérica) obtenido(a) en el primer reactor (R1) a los reactores subsiguientes. Si el proceso comprende también un paso de prepolimerización, se prefiere que el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) sea aportado al reactor de prepolimerización. A continuación el producto de prepolimerización que contiene el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) es transferido al primer reactor (R1).

[0087] 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 los documentos EP 887 379, WO 92/12182 WO 2004/00899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o WO 00/68315.

[0088] Otro adecuado proceso en lechada-fase gaseosa es el proceso Spheripol® de Basell.

[0089] Se obtienen resultados especialmente buenos en caso de que se elija cuidadosamente la temperatura en los reactores. En consecuencia se prefiere que la temperatura en al menos uno de los dos o tres reactores, y preferiblemente al menos en el primer reactor (R1), es decir en el reactor de bucle (LR), esté situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 70 hasta 100°C, preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 70 hasta 90°C, y más preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 72 hasta 90°C. En una realización preferida, en todos (los dos o tres) reactores la temperatura está situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 70 hasta 100°C, preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 70 hasta 90°C, y más preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 72 hasta 90°C. En una realización específica la temperatura en todos (los dos o tres) reactores es prácticamente la misma, es decir que dichas temperaturas se diferencian en no más de 2°C entre sí, y además la temperatura en los tres reactores está situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 70 hasta 100°C, preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 70 hasta 90°C, y más preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 72 hasta 90°C.

[0090] Típicamente, la presión en el primer reactor (R1), y preferiblemente en el reactor de bucle (LR), está situada dentro de la gama de presiones que va desde 20 hasta 80 bares, y preferiblemente desde 30 hasta 60 bares, mientras que la presión en el segundo reactor (R2), o sea en el primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), y en el opcional tercer reactor (R3), es decir en el opcional segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2), y en todo reactor subsiguiente está situada dentro de la gama de presiones que va desde 5 hasta 50 bares, y preferiblemente desde 15 hasta 35 bares.

[0091] Se añade hidrógeno en cada reactor a fin de controlar el peso molecular, es decir, el índice de fusión MFR₂.

[0092] Preferiblemente la relación en peso de cocatalizador (Co) a propileno (C3) [Co/C3], especialmente al considerar el propileno aportado a los reactores de prepolimerización y de bucle, está situada dentro de la gama de relaciones que va desde 25 g/T hasta 40 g/T, más preferiblemente dentro de la gama de relaciones que va desde 28 g/T hasta 38 g/T, y aun más preferiblemente dentro de la gama de relaciones que va desde 29 g/T hasta 35 g/T.

[0093] Preferiblemente la relación en peso de dador externo (ED) a propileno (C3) [ED/C3], especialmente al considerar el propileno total aportado a los reactores de prepolimerización y de bucle, está situada dentro de la gama de relaciones que va desde 2,8 g/T hasta 4,8 g/T, más preferiblemente dentro de la gama de relaciones que va desde 3,0 g/T hasta 4,6 g/T, y aun más preferiblemente dentro de la gama de relaciones que va desde 3,3 g/T hasta 4,3 g/T.

[0094] El tiempo de permanencia puede variar en los reactores anteriormente identificados. En una realización, el tiempo de permanencia en el primer reactor (R1), como por ejemplo en el reactor de bucle (LR), está situado dentro de la gama de tiempos que va desde 0,5 hasta 5 horas, tal como por ejemplo desde 0,5 hasta 3 horas, mientras que el tiempo de permanencia en los reactores subsiguientes, o sea en los reactores de fase gaseosa, será generalmente de 0,5 a 5 horas.

[0095] En consecuencia, el proceso para la preparación del polipropileno (PP) comprende los pasos siguientes bajo las condiciones que se han expuesto anteriormente

(a) en el primer reactor de polimerización (R1), es decir en un reactor de bucle (LR), es/son polimerizado(s) propileno y opcionalmente al menos otra α -olefina, tal como opcionalmente una α -olefina de C₂ a C₁₀ distinta de propileno, siendo así obtenida una primera fracción (1^a F) del polipropileno (PP),

(b) transferir dicha primera fracción (1^a F) al segundo reactor de polimerización (R2),

(c) en el segundo reactor de polimerización (R2) es/son polimerizado(s) propileno y opcionalmente al menos otra α -olefina, tal como opcionalmente una α -olefina de C₂ a C₁₀ distinta de propileno en presencia de la primera fracción (1^a F), siendo así obtenida una segunda fracción (2^a F) del polipropileno (PP), formando dicha primera fracción (1^a F) y dicha segunda fracción (2^a F) el polipropileno (PP) o una primera mezcla (1^a M),

en el caso de la primera mezcla (1^a M)

(d) transferir dicha primera mezcla (1^a M) al tercer reactor de polimerización (R3), y

(e) en el tercer reactor de polimerización (R3) es/son polimerizado(s) propileno y opcionalmente al menos otra α -olefina, tal como opcionalmente una α -olefina de C₂ a C₁₀ distinta de propileno en presencia de la primera mezcla (1^a M), siendo así obtenida una tercera fracción (3^a F) del polipropileno (PP), formando dicha primera mezcla (1^a M) y dicha tercera fracción (3^a F) el polipropileno (PP).

[0096] Hay que señalar que en caso de que el polipropileno (PP) sea un homopolímero de propileno (H-PP) también sus fracciones son fracciones de homopolímero de propileno. En un caso así las fracciones individuales pueden aunque no necesariamente diferenciarse en el índice de fusión MFR₂. En consecuencia, en una realización el polipropileno (PP) es

un homopolímero de propileno (H-PP), en donde cada fracción tiene un similar índice de fusión MFR_2 , es decir que las fracciones individuales se diferencian en no más de $\pm 0,5$ g/10 min., y más preferiblemente se diferencian en no más de $\pm 0,3$ g/10 min. entre sí.

5 **[0097]** En caso de que el polipropileno (PP) sea un copolímero de propileno aleatorio (C-PP), al menos una de las tres fracciones es una fracción de copolímero de propileno aleatorio. En consecuencia, un copolímero de propileno aleatorio (C-PP) puede también comprender una fracción de homopolímero de propileno. Sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno aleatorio (C-PP) conste de fracciones de copolímero de propileno aleatorio solamente.

10 **[0098]** Después del paso (c) (en caso de que el polipropileno (PP) sea producido en dos reactores) o bien después del paso (e) el polipropileno (PP) es preferiblemente descargado sin paso de lavado alguno. En consecuencia, en una realización preferida el polipropileno (PP) no es sometido a un paso de lavado. En otras palabras, en una realización específica el polipropileno (PP) no es sometido a un paso de lavado y por consiguiente es usado sin lavar en un proceso de formación de película.

15 **[0099]** Como se ha señalado anteriormente, en el proceso específico para la preparación del polipropileno (PP) como el anteriormente definido se usa un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). Esto significa que el polipropileno (PP) es preferiblemente producido en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) como el definido a continuación. Aun más preferiblemente, el polipropileno (PP) es producido en un proceso como el anteriormente definido y en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) como el definido en la presente invención. En consecuencia, se describe ahora más en detalle el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C).

[0100] En consecuencia, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) debe comprender

(a) un procatalizador (PC) que comprenda

25 (a1) un compuesto de un metal de transición (TM),

(a2) un compuesto de un metal (M), cuyo metal es seleccionado de entre los de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y

(a3) un dador de electrones interno (ID),

(b) un cocatalizador (Co), y

30 (c) un dador externo (ED).

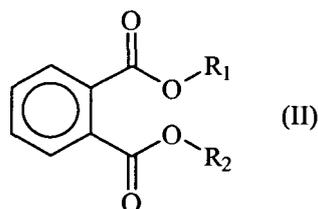
[0101] El metal del compuesto de un metal de transición (TM) es preferiblemente seleccionado de entre los de uno de los grupos 4 a 6, y en particular del grupo 4, tal como titanio (Ti), de la tabla periódica (IUPAC). En consecuencia, el compuesto del metal de transición (TM) es preferiblemente seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un compuesto de titanio que tiene un grado de oxidación de 3 o 4, un compuesto de vanadio, un compuesto de cromo, un compuesto de circonio, un compuesto de hafnio y compuestos de metales de las tierras raras, siendo dichos compuestos más preferiblemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de un compuesto de titanio, un compuesto de circonio y un compuesto de hafnio, y con la máxima preferencia el compuesto de un metal de transición es un compuesto de titanio. Además, los compuestos del metal de transición (TM) son en particular halogenuros de metal de transición, tales como cloruros de metal de transición. Son particularmente preferidos el tricloruro de titanio y el tetracloruro de titanio. Es especialmente preferido el tetracloruro de titanio.

[0102] Según esta invención la expresión "compuesto de metal de transición" y la expresión "compuesto de un metal de transición" son sinónimos.

45 **[0103]** El compuesto de metal (M) es un compuesto cuyo metal es seleccionado de entre los de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y preferiblemente de entre los metales del Grupo 2. Habitualmente el compuesto de metal (M) está exento de titanio. Especialmente el compuesto de metal (M) es un compuesto de magnesio, tal como $MgCl_2$.

50 **[0104]** Además y como se ha expuesto anteriormente, el procatalizador (PC) debe comprender un dador de electrones interno (ID) que sea químicamente distinto del dador externo (ED) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), es decir que el dador interno (ID) preferiblemente comprende, y todavía más preferiblemente es, un ftalato de dialquilo de fórmula (II)

55



60

en donde R_1 y R_2 pueden ser independientemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de un alquilo de C_1 a C_4 , y preferiblemente R_1 y R_2 son iguales, es decir que definen el mismo residuo alquilo de C_1 a C_4 .

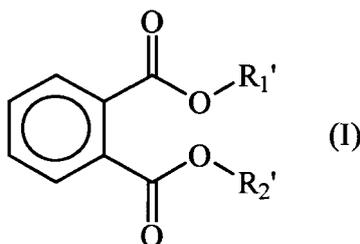
5 **[0105]** Preferiblemente, el dador interno (ID) comprende, tal como es, ftalato de n-dialquilo de fórmula (II), en donde R_1 y R_2 pueden ser independientemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de un n-alquilo de C_1 a C_4 , y preferiblemente R_1 y R_2 son iguales, es decir que definen el mismo residuo n-alquilo de C_1 a C_4 . Todavía más preferiblemente el dador interno (ID) comprende, tal como es, ftalato de n-dialquilo de fórmula (II), en donde R_1 y R_2 pueden ser independientemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de un alquilo de C_1 y C_2 , y preferiblemente R_1 y R_2 son iguales, es decir que definen el mismo residuo alquilo de C_1 o C_2 . Todavía más preferiblemente, el dador interno (ID) comprende, tal como es, ftalato de dietilo.

10 **[0106]** Naturalmente, el procatalizador (PC) que se ha definido anteriormente y que se define más adelante es una composición procatalizadora sólida soportada.

15 **[0107]** Además, se prefiere que el procatalizador (PC) contenga no más de un 2,5% en peso del metal de transición (TM), que será preferiblemente titanio. Todavía más preferiblemente, el procatalizador contiene de un 1,7 a un 2,5% en peso del metal de transición (TM), que será preferiblemente titanio. Adicionalmente se valora que la relación molar de dador interno (ID) a metal (M), tal como Mg, del procatalizador [ID/M] sea de entre 0,03 y 0,08, y todavía más preferiblemente de entre 0,04 y 0,06, y/o que su contenido de dador interno (ID) sea de entre un 4 y un 15% en peso, y todavía más preferiblemente de entre un 6 y un 12% en peso.

20 **[0108]** Además, se prefiere que el dador interno (ID) sea el resultado de una transesterificación de un ftalato de dialquilo de fórmula (I) con un alcohol. Se prefiere en particular que el procatalizador (PC) sea un procatalizador (PC) como el producido en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566. El contenido de estos documentos queda incluido en la presente por referencia.

25 **[0109]** El metal del compuesto de un metal de transición (TM) es preferiblemente seleccionado de entre los de uno de los grupos 4 a 6, y en particular del grupo 4, tal como titanio (Ti), de la tabla periódica (IUPAC). En consecuencia se prefiere que el procatalizador (PC) sea preparado reuniendo
 (a) un compuesto de un metal de transición (TM), y preferiblemente un compuesto de un metal de transición (TM) seleccionado de entre los de uno de los grupos 4 a 6, y más preferiblemente un compuesto de un metal de transición (TM) del grupo 4, tal como un compuesto de titanio (Ti), de la tabla periódica (IUPAC), y en particular un halogenuro de titanio, tal como $TiCl_3$ o $TiCl_4$, siendo especialmente preferido éste último,
 (b) un compuesto de un metal (M), siendo dicho metal seleccionado de entre los de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y preferiblemente un compuesto de magnesio, tal como $MgCl_2$,
 (c) un alcohol de C_1 a C_4 , y preferiblemente un alcohol de C_1 a C_2 , tal como metanol o etanol, y con la máxima preferencia etanol, y
 (d) un ftalato de dialquilo de fórmula (I),



50 en donde R_1' y R_2' tienen más átomos de carbono que dicho alcohol, y con preferencia son independientemente al menos un alquilo de C_5 , tal como al menos un alquilo de C_8 , y más preferiblemente R_1' y R_2' son iguales y son al menos un alquilo de C_5 , tal como al menos un alquilo de C_8 ,

o bien
 preferiblemente un ftalato de n-dialquilo de fórmula (I) en donde R_1' y R_2' tienen más átomos de carbono que dicho alcohol, preferiblemente son independientemente al menos un n-alquilo de C_5 , tal como al menos un n-alquilo de C_8 , y más preferiblemente R_1' y R_2' son iguales y son al menos un n-alquilo de C_5 , tal como al menos un n-alquilo de C_8 ,

55 o bien
 más preferiblemente ftalato de dioctilo, tal como ftalato de diisooctilo, o bien ftalato de dietilhexilo, y aun más preferiblemente ftalato de dietilhexilo,
 en donde

60 una transesterificación entre dicho alcohol y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) ha sido realizada bajo adecuadas condiciones de transesterificación, es decir, a una temperatura de entre 130 y 150°C.

[0110] Entre otros, el preferido ftalato de dialquilo de fórmula (I) para el proceso anteriormente descrito y descrito más adelante para la fabricación del procatalizador (PC) es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de diisododecilo (DIDP), ftalato de diundecilo, ftalato de

dietilhexilo y ftalato de ditridecilo (DT-DP). El ftalato de dialquilo más preferido es ftalato de dioctilo (DOP), tal como ftalato de diisooctilo o ftalato de dietilhexilo, y en particular ftalato de dietilhexilo.

5 **[0111]** Preferiblemente al menos el 80% en peso, y más preferiblemente al menos el 90% en peso, del ftalato de dialquilo de fórmula (I) es transesterificado siendo así convertido en el ftalato de dialquilo de fórmula (II) como el anteriormente definido.

[0112] Se prefiere particularmente que el procatalizador (PC) sea preparado a base de

10 (a) poner a un aducto solidificado o cristalizado por pulverización de fórmula $MgCl_2 \cdot nEtOH$, en donde n es un número de 1 a 6, en contacto con $TiCl_4$ para así formar un soporte titanizado,

(b) añadir a dicho soporte titanizado

(I) un ftalato de dialquilo de fórmula (I), en donde R_1' y R_2' son independientemente al menos un alquilo de C_5 , tal como al menos un alquilo de C_8 ,

o preferiblemente

15 (II) un ftalato de dialquilo de fórmula (I), en donde R_1' y R_2' son iguales y son al menos un alquilo de C_5 , tal como al menos un alquilo de C_8 ,

o más preferiblemente

20 (III) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de diisododecilo (DIDP) y ftalato de ditridecilo (DTDP), siendo aun más preferiblemente el ftalato de dialquilo de fórmula (I) ftalato de dioctilo (DOP), tal como ftalato de diisooctilo o ftalato de dietilhexilo, y en particular ftalato de dietilhexilo,

para así formar un primer producto

25 (c) someter a dicho primer producto a unas adecuadas condiciones de transesterificación, es decir, a una temperatura de entre 130 y 150°C, de forma tal que dicho etanol es transesterificado con dichos grupos éster de dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para así formar preferiblemente al menos un 80% molar, más preferiblemente un 90% molar, y con la máxima preferencia un 95% molar, de un ftalato de dialquilo de fórmula (II), siendo R_1 y R_2 $-CH_2CH_3$, y

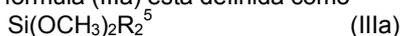
(d) recuperar dicho producto de transesterificación como procatalizador (PC).

[0113] Como requisito adicional, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) debe comprender un cocatalizador (Co).

30 Preferiblemente el cocatalizador (Co) es un compuesto de uno de los elementos del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), como p. ej. organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio, tal como alquilo de aluminio, halogenuro de aluminio o compuesto de alquilhalogenuro de aluminio. En consecuencia, en una realización específica el cocatalizador (Co) es un trialquilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquilaluminio o sesquicloruro de alquilaluminio. En una realización específica el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEA).

35 **[0114]** Adicionalmente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) debe comprender un dador externo (ED). Preferiblemente el dador externo (ED) es un derivado de hidrocarbiloxisilano. En consecuencia, en una realización específica el dador externo (ED) está representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb).

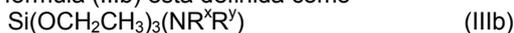
40 **[0115]** La fórmula (IIIa) está definida como



en donde R_2^5 representa a un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, y preferiblemente a un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o a un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, y preferiblemente a un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

45 **[0116]** Se prefiere en particular que R^5 sea seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de isopropilo, isobutilo, isopentilo, terbutilo, teramilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

50 **[0117]** La fórmula (IIIb) está definida como



en donde R^x y R^y pueden ser iguales o distintos y representan a un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

55 **[0118]** R^x y R^y son independientemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. En particular se prefiere que R^x y R^y sean independientemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, terbutilo, teramilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

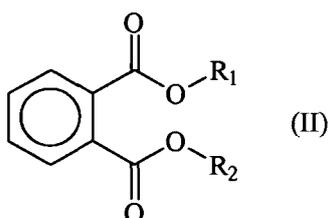
60 **[0119]** Más preferiblemente, tanto R^x como R^y son iguales, y aun más preferiblemente tanto R^x como R^y son un grupo etilo.

[0120] Más preferiblemente el dador externo (ED) es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de dietilaminotrietoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$ (dador U), dicalclopentildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentil})_2]$ (dador D), diisopropildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (dador P) y mezclas de los mismos. Con la máxima preferencia el dador externo es dicalclopentildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentil})_2]$ (dador D).

[0121] En consecuencia, se logran resultados especialmente buenos con un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende

(a) un procatalizador (PC) que comprende titanio, MgCl_2 y dador interno (ID) en donde dicho dador interno (ID) comprende, y preferiblemente es

(I) un ftalato de dialquilo de fórmula (II),



en donde R_1 y R_2 son independientemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de un alquilo de C_1 a C_4 , y preferiblemente R_1 y R_2 son el mismo, es decir que definen el mismo residuo alquilo de C_1 a C_4 , o preferiblemente

(II) un ftalato de n-dialquilo de fórmula (II), en donde R_1 y R_2 pueden ser independientemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de un n-alquilo de C_1 a C_4 , y preferiblemente R_1 y R_2 son el mismo, es decir que definen el mismo residuo n-alquilo de C_1 a C_4 , o más preferiblemente

(III) un ftalato de n-dialquilo de fórmula (II), en donde R_1 y R_2 pueden ser independientemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de un alquilo de C_1 y C_2 , y preferiblemente R_1 y R_2 son el mismo, es decir que tienen el mismo residuo alquilo de C_1 o C_2 ,

o todavía más preferiblemente

(IV) ftalato de dietilo,

(b) un cocatalizador (Co) que es trialkilaluminio, cloruro de dialquilaluminio o sesquicloruro de alkilaluminio, y preferiblemente trietilaluminio (TEA), y

(c) un dador externo (ED) que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de dietilaminotrietoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$, dicalclopentildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentil})_2]$ (dador D), diisopropildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (dador P) y mezclas de los mismos, siendo más preferiblemente dicalclopentildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentil})_2]$.

[0122] Más preferiblemente dicho procatalizador (PC) ha sido producido como se ha definido anteriormente y también como se describe en las solicitudes de patente WO 92/19658, WO 92/19653 y EP 0 491 566 A2. El cocatalizador (Co) así como el dador externo (ED) son añadidos al procatalizador (PC) antes de la polimerización del polipropileno (PP) o bien son aportados juntos al primer reactor (R1) o bien, en caso de usarse, al reactor de prepolymerización.

[0123] Un aspecto importante de la presente invención es el de que hayan sido cuidadosamente elegidas la relación entre por un lado el cocatalizador (Co) y el dador externo (ED) $[\text{Co}/\text{ED}]$ y por otro lado del cocatalizador (Co) y del metal de transición (TM) $[\text{Co}/\text{TM}]$.

[0124] En consecuencia,

(a) la relación molar de cocatalizador (Co) a dador externo (ED) $[\text{Co}/\text{ED}]$ debe estar situada dentro de la gama de valores que va desde más de 10 hasta menos de 40, y

(b) la relación molar de cocatalizador (Co) a metal de transición (TM) $[\text{Co}/\text{TM}]$ debe estar situada dentro de la gama de valores que va desde más de 40 hasta menos 160.

[0125] A continuación se ilustra más ampliamente la presente invención por medio de ejemplos.

EJEMPLOS

A. Métodos de medición

[0126] Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación son de aplicación a la anterior descripción general de la invención incluyendo las reivindicaciones, así como a los ejemplos siguientes, a no ser que se defina otra cosa.

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

- 5 **[0127]** Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) cuantitativa para cuantificar la estereorregularidad (tacticidad), la regiorregularidad y el contenido de comonómeros de los polímeros. Los espectros de NMR de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ cuantitativa fueron registrados en estado de solución usando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (NMR) Bruker Advance III 400 que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para el ^1H y el ^{13}C respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando una cabeza de sonda de temperatura optimizada para ^{13}C y prolongada 10 mm a 125°C usando gas nitrógeno para toda la neumática.
- 10 **[0128]** Para homopolímeros de propileno se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Para asegurar una solución homogénea, tras la preparación inicial de la muestra en un bloque de calor el tubo de NMR fue adicionalmente calentado en un horno rotativo por espacio de al menos 1 hora. Tras su introducción en el imán, el tubo fue centrifugado a 10 Hz. Este procedimiento fue elegido primariamente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de la tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó excitación de un solo impulso estándar utilizando el sistema de desacoplamiento por el efecto NOE y WALTZ16 binivel (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Fueron adquiridos por espectro un total de 8192 (8k) transitorios.
- 15 **[0129]** Para copolímeros de etileno-propileno fueron disueltos aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con acetilacetato de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$), obteniéndose como resultado de ello una solución 65mM de agente de relajación en solvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para asegurar una solución homogénea, tras la preparación inicial de la muestra en un bloque de calor, el tubo de NMR fue adicionalmente calentado en un horno rotativo por espacio de al menos 1 hora. Tras su introducción en el imán, el tubo fue centrifugado a 10 Hz. Este sistema fue elegido primariamente por la alta resolución y cuantitatividad necesarias para una perfecta cuantificación del contenido de etileno. Se empleó excitación de un solo impulso estándar sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, un retardo de reciclaje de 1 seg. y un sistema de desacoplamiento WALTZ16 binivel (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Fueron adquiridos un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.
- 20 **[0130]** Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ cuantitativa fueron procesados e integrados, y las relevantes propiedades cuantitativas fueron determinadas a partir de las integrales usando programas informáticos especializados.
- 25 **[0131]** Para los copolímeros de etileno-propileno todos los desplazamientos químicos fueron referidos indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm, usando el desplazamiento químico del solvente. Este procedimiento permitió una referenciación comparable incluso cuando no estaba presente esta unidad estructural.
- 30 **[0132]** Para los homopolímeros de polipropileno todos los desplazamientos químicos son referidos internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.
- 35 **[0133]** Fueron observadas señales características que correspondían a regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o a comonómero.
- 40 **[0134]** La distribución de la tacticidad fue cuantificada mediante la integración de la región de metilo entre 23,6 y 19,7 ppm corrigiendo para cualesquiera sitios no relacionados con las estereosecuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).
- 45 **[0135]** Específicamente la influencia de los regiodefectos y del comonómero en la cuantificación de la distribución de la tacticidad fue corregida restando las integrales representativas de regiodefectos y comonómero de las específicas regiones integrales de las estereosecuencias.
- 50 **[0136]** La isotacticidad fue determinada al nivel de pentadas e indicada como el porcentaje de secuencias de pentadas isotácticas (mmmm) con respecto a todas las secuencias de pentadas:

$$\% \text{ de [mmmm]} = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todas las pentadas})$$
- 55 **[0137]** La presencia de regiodefectos eritro 2, 1 fue indicada por la presencia de los dos sitios metilo a 17,7 y 17,2 ppm y confirmada por otros sitios característicos.
- 60

[0138] No fueron observadas señales características que correspondiesen a otros tipos de regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

5 [0139] La cantidad de regiodefectos eritro 2, 1 fue cuantificada usando la integral media de los dos sitios metilo característicos a 17,7 y 17,2 ppm:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

10 [0140] La cantidad de propeno insertado en inserción 1, 2 primaria fue cuantificada sobre la base de la región de metilo efectuándose corrección para los sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para los sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{CH3} + P_{12}$$

15 [0141] La cantidad total de propeno fue cuantificada como la suma de propeno insertado en inserción primaria y todos los otros regiodefectos presentes:

$$P_{total} = P_{12} + P_{21e}$$

[0142] El porcentaje molar de regiodefectos eritro 2, 1 fue cuantificado con respecto a todo el propeno:

$$\% \text{ molar de } [21e] = 100 * (P_{21e} / P_{total})$$

20 [0143] Para los copolímeros fueron observadas señales características que correspondían a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

25 [0144] Con los regiodefectos también observados (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950), fue necesaria una corrección para la influencia de tales defectos en el contenido de comonómeros.

30 [0145] La fracción molar de etileno en el polímero fue cuantificada usando el método de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) mediante la integración de múltiples señales en toda la región espectral de un espectro de $^{13}C \{^1H\}$ adquirido usando condiciones definidas. Este método fue elegido por su precisión, por su naturaleza robusta y por su capacidad para dar cuenta de la presencia de regiodefectos cuando ello es necesario. Las regiones integrales fueron ligeramente ajustadas para incrementar la aplicabilidad a una más amplia gama de contenidos de comonómeros.

35 [0146] La incorporación de comonómeros en porcentaje molar en el polímero fue calculada a partir de la fracción molar según la ecuación siguiente:

$$E [\% \text{ molar}] = 100 * fE$$

[0147] La incorporación de comonómeros en porcentaje en peso en el polímero fue calculada a partir de la fracción molar según la ecuación siguiente:

40
$$E [\% \text{ molar}] = 100 * (fE * 28,05) / ((fE * 28,05) + ((1-fE) * 42,08))$$

45 [0148] La distribución de secuencias de comonómeros a nivel de tríadas fue determinada usando el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982) 1150) mediante la integración de múltiples señales en toda la región espectral de un espectro de $^{13}C \{^1H\}$ adquirido usando condiciones definidas. Este método fue elegido por su naturaleza robusta. Las regiones integrales fueron ligeramente ajustadas para incrementar la aplicabilidad a una más amplia gama de contenidos de comonómeros.

50 [0149] El porcentaje molar de una determinada secuencia de tríadas de comonómeros en el polímero fue calculado a partir de la fracción molar determinada por el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982) 1150) según la ecuación siguiente:

$$XXX [\% \text{ molar}] = 100 * fXXX$$

55 [0150] La incorporación de comonómeros en fracción molar en el polímero, según determinación efectuada a partir de la distribución de secuencias de comonómeros a nivel de tríadas, fue calculada a partir de la distribución de tríadas usando conocidas relaciones necesarias (Randall, J. Macromol, Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201):

$$fXEX = fEEE + fPEE + fPEP$$

$$fXPX = fPPP + fEPP + fEPE$$

donde PEE y EPP representa la suma de las secuencias reversibles PEE/EEP y EPP/PPE respectivamente.

60 [0151] La aleatoriedad de la distribución de comonómeros fue cuantificada como la cantidad relativa de secuencias aisladas de etileno en comparación con todo el etileno incorporado. La aleatoriedad fue calculada a partir de la distribución de secuencias de tríadas usando la relación:

$$R(E) [\%] = 100 * (fPEP / fXEX)$$

[0152] Reología: Las mediciones reológicas dinámicas fueron realizadas con un reómetro Rheometrics RDA-II QC en muestras moldeadas por compresión bajo atmósfera de nitrógeno a 200°C usando placas y geometría de placas de 25 mm de diámetro. Los experimentos de cizallamiento oscilatorio se hicieron dentro de la región viscoelástica lineal de deformación a frecuencias de 0,01 a 500 rad/seg. (ISO 6721-10).

[0153] Los valores del módulo de almacenamiento (G'), del módulo de pérdida (G''), del módulo complejo (G^*) y de la viscosidad compleja (η^*) fueron obtenidos en función de la frecuencia (ω).

[0154] La viscosidad de cizallamiento cero (η_0) fue calculada usando la fluidez compleja definida como la recíproca de la viscosidad compleja. Sus partes real e imaginaria están así definidas por

$$f'(\omega) = \eta'(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

y

$$f''(\omega) = \eta''(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

[0155] A partir de las ecuaciones siguientes

$$n' = G'' / \omega \text{ y } n'' = G' / \omega$$

$$f'(\omega) = G''(\omega) \cdot \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

$$f''(\omega) = G'(\omega) \cdot \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

El índice de polidispersidad, PI,

[0156] $PI = 10^5/G_c$ se calcula a partir del punto de cruce de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$, para el cual se cumple que $G'(\omega_c) = G''(\omega_c) = G_c$.

Índice de fusión (MFR₂)

[0157] Los índices de fusión fueron medidos 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 en 10 minutos a una temperatura de 230°C bajo una carga de 2,16 kg.

[0158] El contenido de ceniza se mide según la norma ISO 3451-1 (1997).

[0159] 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.

[0160] La temperatura de fusión T_m y la temperatura de cristalización T_c se miden mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) con calorímetro Mettler TA820 en muestras de 5-10 mg. Ambas curvas de cristalización y fusión fueron obtenidas durante barridos de enfriamiento y calentamiento a 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 exotermas.

[0161] También las entalpías de fusión y de cristalización (**H_m y H_c**) fueron medidas por el método de calorimetría diferencial de barrido según la norma ISO 11357-3.

Medición mediante WAXS (Difusión de Rayos X de Ángulo Ancho):

[0162] Para medir la difusión de rayos X de ángulo ancho (WAXS) de las muestras se usó un difractómetro Bruker D8 Discover. El difractómetro estaba equipado con un tubo de rayos X con una diana de cobre operando a 30 kV y 20 mA y un detector GADDS 2-D. Para dirigir el haz a la superficie, se usó una colimación puntual (0,5 mm). La medición se hizo en geometría de reflexión, y fueron medidos los ángulos 2θ dentro de la gama de ángulos que va desde 10° hasta 32,5°. Se recogieron los datos para 300 seg.

[0163] La curva de intensidad referida a 2-theta fue adquirida con los mismos parámetros de medición en una muestra de polipropileno amorfo, que fue preparada mediante extracción con solvente. Fue obtenido un halo amorfo alisando la curva. El halo amorfo ha sido restado de la curva medida de la intensidad referida a 2-theta, obteniéndose así como resultado de ello la curva cristalina.

[0164] El índice de cristalinidad X_c (cristalinidad) puede ser definido con el área bajo la curva cristalina y el espectro original usando el método de Challa/Hermans y Weidinger [Challa G, Hermans PH, Weidinger A, Makromol. Chem. 56, 169 (1962)] como:

$$X_c = \frac{\text{área bajo la curva cristalina}}{\text{área bajo el espectro original}} \times 100$$

5 **[0165]** La cantidad de forma β del polipropileno dentro de la fase cristalina K_β se calcula usando el método de Jones [Turner-Jones A, Aizlewood JM, Beckett DR, Makromol. Chem. 75, 134 (1974)] según la ecuación siguiente:

$$K_\beta = \frac{I^\beta(300)}{I^\alpha(110) + I^\alpha(040) + I^\alpha(130) + I^\beta(300)}$$

10

donde $I^\beta(300)$ es la intensidad del pico $\beta(300)$, $I^\alpha(110)$ es la intensidad del pico $\alpha(110)$, $I^\alpha(040)$ es la intensidad del pico $\alpha(040)$ e $I^\alpha(130)$ es la intensidad del pico $\alpha(130)$ obtenida tras restar el halo amorfo.

15 **[0166]** La cantidad de forma γ del iPP dentro de la fase cristalina K_γ se calcula usando el método desarrollado por Pae [Pae KD. J. Polym. Sci., Part A, 6, 657 (1968)] como:

$$K_\gamma = \frac{I^\gamma(117)}{I^\alpha(130) + I^\gamma(117)}$$

20

donde $I^\alpha(130)$ es la intensidad del pico $\alpha(130)$ e $I^\gamma(117)$ es la intensidad del pico $\gamma(117)$ obtenida tras restar una línea base que une la base de esos picos.

25 **[0167]** La cuantificación del sistema cristalino trifásico se ha realizado siguiendo el procedimiento que se explica en Obadal M, Cermak R, Stoklasa K, Macromol. Rapid Commun. 26, 1253 (2005). Para los sistemas cristalinos trifásicos se han usado las ecuaciones siguientes para determina K_α (cantidad del fase α), K_β (cantidad de base β) y K_γ (cantidad de fase γ):

30

$$K_\beta = \frac{I^\beta(300)}{I^\alpha(110) + I^\alpha(040) + I^\alpha(130) + I^\beta(300) + I^\gamma(117)}$$

35

$$K_{\alpha+\gamma} = 1 - K_\beta,$$

40

$$K_\gamma = G \times K_{\alpha+\gamma},$$

y

45

$$K_\alpha = 1 - K_\beta - K_\gamma$$

Técnica de Segregación Isotérmica Escalonada (SIST)

50 **[0168]** La cristalización isotérmica para el análisis SIST fue llevada a cabo en un calorímetro diferencial de barrido Mettler TA820 en muestras de $3 \pm 0,5$ mg a temperaturas decrecientes entre 200 y 105°C.

- (I) las muestras fueron fundidas a 225°C por espacio de 5 min.,
 (II) luego fueron enfriadas a una velocidad de enfriamiento de 80°C/min. hasta 145°C,
 (III) fueron mantenidas por espacio de 2 horas a 145°C,
 (IV) luego fueron enfriadas a una velocidad de enfriamiento de 80°C/min. hasta 135°C,
 (V) fueron mantenidas por espacio de 2 horas a 135°C,
 55 (VI) luego fueron enfriadas a una velocidad de enfriamiento de 80°C/min. hasta 125°C
 (VII) fueron mantenidas por espacio de 2 horas a 125°C,
 (VIII) luego fueron enfriadas a una velocidad de enfriamiento de 80°C/min. hasta 115°C,
 (IX) fueron mantenidas por espacio de 2 horas a 115°C,
 (X) luego fueron enfriadas a una velocidad de enfriamiento de 80°C/min. hasta 105°C,
 60 (XI) fueron mantenidas por espacio de 2 horas a 105°C.

[0169] Después del último paso la muestra fue enfriada a una velocidad de 80°C/min. hasta -10°C y la curva de fusión fue obtenida calentando la muestra enfriada a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. hasta 200°C. Todas las mediciones fueron llevadas a cabo en una atmósfera de nitrógeno. La entalpía de fusión se registra en función de la

temperatura y se evalúa mediante la medición de la entalpía de fusión de las fracciones que se funden dentro de los intervalos de temperatura de 50 a 60°C, de 60 a 70°C, de 70 a 80°C, de 80 a 90°C, de 90 a 100°C, de 100 a 110°C, de 110 a 120°C, de 120 a 130°C, de 130 a 140°C, de 140 a 150°C, de 150 a 160°C, de 160 a 170°C, de 170 a 180°C, de 180 a 190°C y de 190 a 200°C.

5

Moldeo por compresión

[0170] Las muestras han sido preparadas según la norma ISO 173-2, en un molde de bastidor:

Tabla 1: Condiciones de moldeo por compresión de las probetas

Pre calentamiento		
tiempo	[min.]	10
temperatura	[°C]	de 25 a 200
Acumulación de presión		
1 min. a 200°C	[bares]	25
1 min. a 200°C	[bares]	50
1 min. a 200°C	[bares]	75
Moldeo		
tiempo	[min.]	3
temperatura	[°C]	200
presión	[bares]	75
Enfriamiento		
Velocidad de enfriamiento	[°C/min.]	15
temperatura	[min.]	de 200 a 40
presión	[bares]	75
Desmoldeo		
tiempo	[min.]	5
temperatura	[min.]	40
tiempo	[min.]	tras 10
presión	[bares]	0

10

Película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP)

[0171] Las muestras fueron simultánea y equibiaxialmente estiradas en una estiradora de laboratorio Karo IV para BOPP (de la Brückner Maschinenbau),

Dimensiones de la probeta no estirada	8,5 x 8,5 cm, 500-600 µm
Modo de estirado	simultáneo, biaxial
Pre calentamiento de la probeta	120 segundos a T _{estirado}
Relación de estirado λ, (deformación de Hencky)	5x5, (ε' = 1,6)
Velocidad de deformación ε'	870%/seg. ε' = 2,16 seg. ⁻¹
Relajación	2%, (5x5 → 4,9x4,9)
Dimensiones de la película de BOPP final	41,65 x 41,65 cm, ~20 µm de espesor

15

Evaluación de las fuerzas de fluencia

[0172] Se registraron automáticamente durante el estirado curvas de fuerza-deformación. El primer pico de la curva de fuerza-deformación fue identificado como el punto de fluencia. Para la lectura de la fuerza de fluencia tan sólo se han usado las fuerzas en la dirección de máquina registradas.

20

[0173] **El módulo de elasticidad a la tracción** en la dirección de máquina fue determinado según la norma ISO 527-3 a 23°C en las películas orientadas biaxialmente. Los ensayos fueron llevados a cabo a una velocidad del cabezal de 1 mm/min. **El módulo de elasticidad a la tracción y el esfuerzo de tracción** se miden a 23°C según la norma ISO 527-1 (velocidad del cabezal 1 mm/min.) usando barras S2 cortadas de probetas moldeadas por compresión. **La contracción** de la película de BOPP fue medida en analogía a la norma ISO 11501 – “Determinación de la variación dimensional en el calentamiento”. Probetas de película de 5 x 10 cm fueron cortadas de la película de BOPP y puestas en un horno en aire, por espacio de 30 min. a 120°C. La disminución relativa de longitud de la película así tratada en comparación con la película original se indica como contracción porcentual.

30

Cristalinidad residual f_{RC}

[0174] La cristalinidad residual f_{RC} se obtiene de un primer barrido de calentamiento de una medición por calorimetría diferencial de barrido (DSC) que se lleva a cabo en muestra moldeada por compresión como la anteriormente definida. La cristalinidad residual f_{RC} está definida por la fórmula

35

$$f_{RC} = 1 - f_{RM}$$

en donde

f_{RC} es la cristalinidad residual, y
 f_{RM} es la fracción fundida.

5 **[0175]** La fracción fundida f_{RM} es una integral continua, normalizada por la entalpia de fusión ΔH_m , como se indica en la fórmula siguiente

$$\text{Fracción fundida, } MF(T) = \frac{\int_{90^{\circ}\text{C}}^T \text{Flujo de Calor}(T) dT}{\Delta H_m}$$

10 **[0176]** La entalpia de fusión total ΔH_m se calcula como la integral del termograma de DSC en la fusión, dentro de la gama de temperaturas que va desde 90°C hasta $T_m + 20^{\circ}\text{C}$, en donde T_m se refiere a la temperatura de fusión del polipropileno moldeado por compresión. Por ejemplo, la integral en el numerador de la ecuación calculado a 150°C sería el área desde 90 hasta 150°C bajo el pico de fusión, y la fracción fundida f_{RM} a 150°C sería la relación de esta área al área total bajo el pico de fusión, es decir, desde 90°C hasta $T_m + 20^{\circ}\text{C}$. La cristalinidad residual f_{RC} (a 150°C) por consiguiente corresponde a la relación del área que va desde 150 hasta $T_m + 20^{\circ}\text{C}$ al área total bajo el pico de fusión. Pueden realizarse distintos cálculos de la f_{RC} a temperaturas seleccionadas (150°C , 155°C , 160°C , etc.).

B. Ejemplos

20 **[0177]** El ejemplo IE1 (IE = Ejemplo Inventivo) fue llevado a cabo en una autoclave de 21,3 l equipada con válvulas de regulación para la aportación dosificada al reactor de monómeros e hidrógeno y para la evaporación súbita. La aportación dosificada de monómeros e hidrógeno al interior del reactor fue supervisada mediante reguladores de caudal y también supervisando la masa de sus respectivos depósitos. La temperatura de los reactores se reguló mediante enfriamiento/calentamiento de agua en la doble camisa exterior prevista en torno a los reactores y que incluía sensores en las partes tanto superior como inferior del reactor. Se usaron agitadores helicoidales con acoplamiento magnético para una eficaz mezcla dentro del reactor, y las velocidades de agitación podían ser variadas durante el curso de la reacción. Todo el proceso fue programado de antemano y ejecutado y supervisado mediante ordenadores de estación de trabajo ubicados fuera de las cabinas de reactores.

30 **Condiciones generales de polimerización:**

[0178] El catalizador usado en el proceso de polimerización para el polipropileno del ejemplo inventivo (IE1) ha sido producido de la manera siguiente: En primer lugar, 01 moles de $\text{MgCl}_2 \times 3 \text{ EtOH}$ fueron puestos en suspensión bajo condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución fue enfriada hasta la temperatura de -15°C , y se añadieron 300 ml de TiCl_4 frío mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel. Luego se incrementó lentamente hasta 20°C la temperatura de la lechada. A esta temperatura, fueron añadidos a la lechada 0,02 moles de ftalato de dioctilo (DOP). Tras la adición del ftalato, la temperatura fue elevada hasta 135°C durante 90 minutos, y se dejó la lechada en reposo por espacio de 60 minutos. Luego se añadieron otros 300 ml de TiCl_4 y se mantuvo la temperatura a 135°C por espacio de 120 minutos. Después de esto, el catalizador fue separado mediante filtración del líquido y lavado seis veces con 300 ml de heptano a 80°C . Luego se filtró y secó el componente catalizador sólido. El catalizador y el concepto de su preparación están descritos en general p. ej. en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390. Se usaron como cocatalizador trietilaluminio (TEAL) y como dador dicitlopentildimetoxisilano (dador D). La relación de aluminio a dador está indicada en la tabla 1.

45 **En masa:**

[0179] El reactor es inicialmente purgado con propileno y luego llenado con 5250 g de propileno y 6 litros de hidrógeno para prepolimerización. El catalizador fue mezclado con una solución de TEAL y dador D en distintas relaciones entre sí (véase la tabla 1) por espacio de 5 minutos antes de ser aportado al reactor. El recipiente de carga de catalizador es luego barrido con 250 g de propileno para asegurar que toda la mezcla catalizadora sea aportada al reactor. Entonces se hace en el reactor prepolimerización a 23°C por espacio de 6 minutos mientras se efectúa agitación a 350 rpm. A continuación de ello, el reactor es calentado hasta temperaturas de entre 75 y 85°C para iniciar las condiciones de reacción en masa. Durante la transición se añade al reactor la deseada cantidad de hidrógeno por medio de un regulador de caudal. El hidrógeno es siempre añadido en masa y no añadido continuamente durante la reacción. Una vez alcanzadas las deseadas condiciones del reactor, el reactor es mantenido a una presión constante mediante una dosificada aportación de propileno. Este tiempo de transición hasta alcanzar las condiciones de reacción en masa era típicamente de ~ 19 minutos. Después del especificado tiempo de permanencia en masa, el reactor es purgado hasta $0,5$ bares con una velocidad de agitación de 100 rpm para pasar a continuación a un paso de fase gaseosa.

60 **GPR 1**

[0180] Una vez alcanzada la deseada presión de purga ($0,5$ bares), comenzó la transición a la fase gaseosa final (GPR 1). La velocidad de agitación del reactor fue incrementada hasta 350 rpm y se aportaron dosificadamente al reactor propileno e hidrógeno al incrementarse la temperatura y la presión hasta $75 - 85^{\circ}\text{C}$ y 22 bares, respectivamente. El

5 tiempo de transición entre bucle y GPR 1 era típicamente de entre 8 y 10 minutos. Una vez que el reactor alcanzó la temperatura deseada, se mantuvo constante la presión en 22 bares mediante una dosificada aportación de propileno. La cantidad de polímero producido podía ser supervisada midiendo la cantidad de propileno añadido durante el curso de la reacción. Después de haber hecho que tuviese lugar la reacción en fase gaseosa por espacio de 3 horas, el reactor siguió el procedimiento de extinción que se perfila a continuación.

Extinción de la reacción:

10 **[0181]** Una vez consumada la reacción, la velocidad de agitación es reducida hasta 100 rpm y se purga la mezcla de gases del reactor hasta 0 bares. Los gases residuales son retirados del reactor (así como las partículas de polímero) tratando al reactor con varios ciclos de vacío. Este ciclo supone poner al reactor bajo vacío por espacio de varios minutos, llenarlo hasta presiones ambientes con nitrógeno y luego repetir el proceso varias veces. El producto es luego sacado del reactor en condiciones de seguridad.

Tabla 1: Preparación del ejemplo IE1

Ejemplos		IE1
Ti en el cat.	[% en peso]	1,8
TEAL/Ti	[moles/moles]	40-160
TEAL/Dador	[moles/moles]	10-40
Cantidad de cat.	[mg]	28-31
Temp. reactor	[°C]	75-85
En masa		
división	[% en peso]	31-48
MFR ₂	[g/10']	2,3-2,6
H2/C3	[moles/kmoles]	2,1-2,5
1 GPR		
División	[% en peso]	52-68
MFR ₂	[g/10']	2-4
H2/C3	[moles/kmoles]	18,70
Producción	[kg]	0,8-2,2
Actividad	[kg/(g*h)]	8-25
Productividad	[kg/g]	28-86

15

Tabla 2: Propiedades

Ejemplos	Unidades	CE1	IE1
MFR ₂	[g/10 min.]	3,4	2,79
XS	[% en peso]	2,0	2,24
mmmm	[%]	96,3	96,4
T _m	[°C]	163,6	165,6
T _c	[°C]	113,7	120,7
PI	[Pas ⁻¹]	5	3,83
Crist.	[%]	64	65,2
T _m , placa	[°C]	162,6	165,6
Mód. elast.	[MPa]	2308	2400
Placa de límite elástico	[MPa]	43	44
F _{RC} a ΔT=1°C*	[MPa]	0,43	0,36
Fuerza de fluencia, BOPP, ΔT=1°C**	[N]	24	10
* medida a 1°C por debajo de la temperatura de fusión T _m de la muestra moldeada por compresión ** medida en la preparación de una película de BOPP con una temperatura de estirado que es 1°C inferior a la temperatura de fusión T _m de la muestra moldeada por compresión Crist. = cristalinidad			

[0182] Como ejemplo comparativo CE1 se ha usado un homopolímero de propileno comercial con las propiedades que se indican a continuación.

Tabla 3: SIST de los ejemplos

Gama de valores	CE1	IE1
[°C]	[% en peso]	[% en peso]
50 – 60	0,00	0,0
60 – 70	0,05	0,0
70 – 80	0,15	0,0
80 – 90	0,28	0,0
90 – 100	0,43	0,1
100 – 110	0,59	0,2
110 – 120	0,93	0,5
120 – 130	1,60	1,2
130 – 140	3,10	2,3
140 – 150	9,71	7,6
150 – 160	22,62	19,3
160 – 170	37,68	35,3
170 – 180	22,69	33,2
>180	0,08	0,3

[0183] Están resumidas en las Tablas 2 y 3 las propiedades de las muestras no estiradas preparadas a partir de los polipropilenos de los ejemplos inventivo y comparativo.

5 **[0184]** La f_{RC} del ejemplo inventivo (IE1) es de 0,36, mientras que la f_{RC} para el ejemplo comparativo (CE1) es de 0,43 – una diferencia de aproximadamente un 16%. Esto afecta claramente a la fuerza requerida para estirar la película a esta diferencia de temperaturas. En particular, puede apreciarse que la fuerza requerida para el IE1 es de 10 N, mientras que la fuerza requerida para el CE1 es de más del doble, es decir, de 24 N.

10 **[0185]** Están resumidas en la Tabla 4 las propiedades de las películas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) preparadas a partir de los polipropilenos de los ejemplos inventivo y comparativo.

Tabla 4: Películas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP)

Catalizador	$T_{\text{estirado}} = T_m - 4^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{estirado}} = T_m - 1^{\circ}\text{C}$		
	Cy	TM	SH	C	TM	SH
IE	65,4	3071	2,0	62,4	3025	1,3 4
CE	$T_{\text{estirado}} = T_m - 6^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{estirado}} = T_m - 1^{\circ}\text{C}$		
	55,5	2599	3,7	61,5	2872	2,2
SH Contracción						

15 **[0186]** Como puede apreciarse por los datos de medición que se indican en la Tabla 4, la película de BOPP inventiva tiene unas favorables propiedades de película en comparación con las películas de polipropileno orientado biaxialmente del estado de la técnica a las temperaturas de medición. En particular puede apreciarse que la película de BOPP comparativa presenta buenas propiedades de película en materia de contracción, cristalinidad y rigidez.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), en donde la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) comprende un polipropileno (PP) que tiene una cristalinidad residual f_{RC} de $\leq 0,4$ a una temperatura (T) que es 1°C inferior a la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP) [$T = T_m - 1$].
- 10 2. Película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) según la reivindicación 1, en donde el polipropileno (PP) tiene
 (a) una cristalinidad de $>$ un 61,5% en peso,
 y
 (b) una contracción de $<$ un 2,2%,
 al haber sido estirado con una relación de estirado en la dirección de máquina y en la dirección transversal de 5,0 y a una temperatura de estirado (Testirado) que es 1°C inferior a la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP) [$T_{\text{estirado}} = T_m - 1$].
- 15 3. Película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), en donde la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) comprende un polipropileno (PP), teniendo dicho polipropileno (PP)
 (a) una cristalinidad de $>$ un 61,5% en peso,
 y
 (b) una contracción de $<$ un 2,2%,
 al haber sido estirado con una relación de estirado en la dirección de máquina y en la dirección transversal de 5,0 y a una temperatura de estirado (Testirado) que es 1°C inferior a la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP) [$T_{\text{estirado}} = T_m - 1$].
- 20 4. Película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) según la reivindicación 3, en donde el polipropileno (PP) tiene una cristalinidad residual f_{RC} de $\leq 0,4$ a una temperatura (T) que es 1°C inferior a la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP) [$T = T_m - 1$].
- 25 5. Película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polipropileno (PP) tiene una cristalinidad residual f_{RC} de $\leq 0,3$ a la temperatura de fusión (T_m) del polipropileno (PP).
- 30 6. Película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) comprende un polipropileno (PP) que comprende
 (a) fracciones cristalinas que cristalizan dentro de la gama de temperaturas que va
 (I) desde más de 150 hasta 160°C ,
 (II) desde más de 160 hasta 170°C ,
 en donde las cantidades de las dos fracciones cristalinas [en % en peso] se diferencian una de otra en más de un 10,0% en peso, y en donde además dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST),
 y/o
 (b) fracciones cristalinas que cristalizan dentro de la gama de temperaturas que va
 (I) desde más de 160 hasta 170°C ,
 (II) desde más de 170 hasta 180°C ,
 en donde las cantidades de las dos fracciones cristalinas [en % en peso] se diferencian una de otra en no más de un 7,0% en peso, y en donde además dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST),
 y/o
 (c) fracciones cristalinas que cristalizan a una temperatura de más de 160°C y representan más de un 63,0% en peso, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).
- 35 40 45 50 55 60 7. Película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) comprende un polipropileno (PP) que comprende
 (a) fracciones cristalinas que cristalizan dentro de la gama de temperaturas que queda situada por debajo de los 120°C en una cantidad de no más de un 1,0% en peso, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST),
 y/o
 (b) fracciones cristalinas que cristalizan dentro de la gama de temperaturas que queda situada por debajo de los 150°C en una cantidad de no más de un 16,0% en peso, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST),
 y/o

(c) fracciones cristalinas que cristalizan a más de 180°C en una cantidad de no más de un 1,0% en peso, en donde dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).

- 5 8. Película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) comprende un polipropileno (PP) que tiene
- (a) una temperatura de fusión (T_m) medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 160°C, y preferiblemente de al menos 162°C,
y/o
- 10 (b) una temperatura de cristalización (T_c) medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 115°C, y preferiblemente de al menos 118°C.
9. Película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) comprende un polipropileno (PP) que tiene
- 15 (a) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de $\leq 7,0$ g/10 min. y preferiblemente de $\leq 5,0$ g/10 min.,
y/o
- (b) una fracción soluble en frío en xileno (XCS) determinada a 23°C según la norma ISO 6427 \geq un 2,0%, y preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde un 2,0 hasta un 3,0% en peso,
y/o
- 20 (c) una concentración de pentadas mmmm \geq un 95,0%, y preferiblemente situada dentro de la gama de porcentajes que va desde un 95,0 hasta un 98,0%, según determinación efectuada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR),
y/o
- 25 (d) regiodefectos 2, 1 eritro en una cantidad de menos de un 1,0%, preferiblemente de menos de un 0,5%, y más preferiblemente de menos de un 0,3%, según determinación efectuada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C -NMR).
10. Película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) comprende un polipropileno (PP) que es un homopolímero de propileno (H-PP).
- 30 11. Película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) ha sido preparada con una fuerza de fluencia en la dirección de máquina de ≤ 20 N, y preferiblemente de ≤ 15 N.
- 35 12. Proceso para la preparación de una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, comprendiendo el proceso al menos los pasos de
- (a) prever un polipropileno (PP) como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
40 (b) estirar el polipropileno del paso a) en la dirección de máquina y en la dirección transversal.
13. Uso de un polipropileno como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la preparación de una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP).
- 45 14. Artículo, y preferiblemente condensador, que comprende una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) como la definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.