

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 512**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/14** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2011 E 11715525 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2561016**

54 Título: **Composición de copolímero de propileno/1-hexeno con baja temperatura de sellado**

30 Prioridad:

**21.04.2010 EP 10160631**

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

**31.08.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PAAVILAINEN, JUHA;  
DOSHEV, PETAR y  
REICHEL, KRISTIN**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

**ES 2 544 512 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición de copolímero de propileno/1-hexeno con baja temperatura de sellado

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a una nueva composición de copolímero de propileno, a su fabricación y a su uso.
- 10 **[0002]** Los polipropilenos son adecuados para muchas aplicaciones. Por ejemplo, el polipropileno es aplicable en áreas en las que las propiedades de sellado juegan un papel importante, como en la industria del envasado de alimentos. Con independencia del tipo de polímero, un polímero debe cumplir en el mejor de los casos todas las propiedades finales deseadas y, adicionalmente, debe ser fácilmente procesable, es decir, debe resistir esfuerzos. No obstante, con frecuencia las propiedades finales y las propiedades de procesado actúan de tal manera que entran en conflicto.
- 15 **[0003]** En muchos casos, el sellado que se forma entre las superficies que se van a sellar se coloca bajo la acción de una carga mientras todavía está caliente. Esto significa que las propiedades de pegajosidad en caliente del polipropileno son cruciales para garantizar que se forme un fuerte sellado incluso antes de su enfriamiento. Sin embargo, no solamente la resistencia con pegajosidad en caliente debería ser bastante elevada, sino que también la temperatura de inicio del termosellado debería ser bastante baja. Al trabajar a una menor temperatura, se obtiene el beneficio de que el artículo que se va a sellar no queda expuesto a una temperatura alta. Aparecen también ventajas económicas ya que la generación y el mantenimiento de las temperaturas inferiores resultan más económicos. Los documentos EP0560326, EP0556815, WO 2009/ 144166 y EP1788023 se refieren a un polímero basado en propileno y a composiciones realizadas a partir del mismo, también para aplicaciones de sellado térmico. Además de las propiedades de sellado en la industria alimenticia también se requieren cantidades pequeñas de extraíbles.
- 20 **[0004]** Adicionalmente, el comportamiento del polímero ante impactos debe cumplir las exigencias de la industria del envasado de alimentos.
- 25 **[0005]** Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de polipropileno con una resistencia elevada de pegajosidad en caliente, una baja temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico y un buen comportamiento ante impactos.
- 30 **[0006]** El hallazgo de la presente invención ha consistido en proporcionar una composición de copolímero de propileno con un contenido de comonómeros bastante alto, de manera que los comonómeros son  $\alpha$ -olefinas de cadena larga, y comprendiendo dicha composición de copolímero de propileno dos fracciones diferentes, de manera que dichas fracciones difieren en el contenido de comonómeros.
- 35 **[0007]** Por consiguiente, la presente invención se refiere a una composición de copolímero de propileno (P) que comprende
- 40 (a) un copolímero de propileno (A) que tiene un contenido de comonómeros de por lo menos el 1,0% en peso, siendo los comonómeros  $\alpha$ -olefinas  $C_5$  a  $C_{12}$ , y  
(b) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonómeros de entre el 4,0 y el 20,0% en peso, siendo los comonómeros  $\alpha$ -olefinas  $C_5$  a  $C_{12}$ ,
- 45 en donde además
- (i) el contenido de comonómeros en el copolímero de propileno (A) es menor en comparación con el contenido de comonómeros del copolímero de propileno (B),  
(ii) la composición de copolímero de propileno (P) tiene un contenido de comonómeros de entre el 2,0 y el 10% en peso, siendo los comonómeros  $\alpha$ -olefinas  $C_5$  a  $C_{12}$ ,  
(iii) la relación en peso del copolímero de propileno (A) con respecto al copolímero de propileno (B) está en el intervalo de 20/80 a 80/20, preferentemente en el intervalo de 25/75 a 75/25, más preferentemente en el intervalo de 30/70 a 70/30.
- 50 **[0008]** En las reivindicaciones 2 a 11 se proporcionan otras realizaciones preferidas de la composición de propileno (P).
- [0009]** Preferentemente, la composición de copolímero de propileno (P) comprende el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) como los únicos componentes poliméricos.
- 60 **[0010]** Sorprendentemente se ha observado que una composición de copolímero de propileno (P) del tipo mencionado tiene una baja temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico y excelentes propiedades ante los impactos (véase la sección de ejemplos).
- [0011]** A continuación se define más detalladamente la invención.

5 [0012] La composición de copolímero de propileno (P) según esta invención se caracteriza por un contenido de comonómeros bastante alto. El contenido de comonómeros bastante alto se logra gracias al hecho de que la composición de copolímero de propileno (P) de la invención comprende dos fracciones de copolímero de propileno según se define en la presente. Un "comonómero" según esta invención es una unidad polimerizable diferente de propileno. Por consiguiente, la composición de copolímero de propileno (P) según esta invención tendrá un contenido de comonómeros de por lo menos el 2,0% en peso, más preferentemente de por lo menos el 2,4% en peso, más preferentemente de por lo menos el 3,0% en peso, todavía más preferentemente de por lo menos el 3,5% en peso, por ejemplo por lo menos el 3,8% en peso. Por tanto, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) según esta invención tenga un contenido de comonómeros en el intervalo de entre el 2,0 y el 10,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 2,4 y el 8,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 3,0 y el 8,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 3,5 y el 8,0% en peso, por ejemplo en el intervalo de entre el 3,5 y el 6,5% en peso.

15 [0013] Los comonómeros de la composición de copolímero de propileno (P) son  $\alpha$ -olefinas C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>, por ejemplo, 1-hexeno y/o 1-octeno. La composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención puede contener más de un tipo de comonómero. De este modo, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonómeros diferentes, seleccionándose los comonómeros del grupo de  $\alpha$ -olefina C<sub>5</sub>,  $\alpha$ -olefina C<sub>6</sub>,  $\alpha$ -olefina C<sub>7</sub>,  $\alpha$ -olefina C<sub>8</sub>,  $\alpha$ -olefina C<sub>9</sub>,  $\alpha$ -olefina C<sub>10</sub>,  $\alpha$ -olefina C<sub>11</sub>, y  $\alpha$ -olefina C<sub>12</sub>. No obstante, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) contenga solamente un tipo de comonómero. Preferentemente, la composición de copolímero de propileno (P) comprende – además de propileno – solamente 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida, el comonómero de la composición de copolímero de propileno (P) es solamente 1-hexeno.

25 [0014] La composición de copolímero de propileno (P) así como el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) según esta invención son preferentemente copolímeros de propileno aleatorios. La expresión "copolímero aleatorio" debe entenderse preferentemente de acuerdo con la IUPAC (*Pure Appl. Chem.*, Vol. n.º 68, 8, págs. 1591 a 1595, 1996). Preferentemente, la concentración molar de díadas comonoméricas, por ejemplo díadas de 1-hexeno, obedece a la relación

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

en donde

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

40 [0015] Preferentemente, la composición de copolímero de propileno (P) así como el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B), según se define de forma detallada posteriormente, son isotácticos. Por consiguiente, se valora que la composición de copolímero de propileno (P), el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) tengan una concentración de tríadas isotácticas bastante alta, es decir, mayor del 90%, más preferentemente mayor del 92%, todavía más preferentemente mayor del 93% y aún más preferentemente mayor del 95%, por ejemplo mayor del 97%.

50 [0016] La distribución de pesos moleculares (MWD) es la relación entre los números de moléculas en un polímero y la longitud de cadena individual. La distribución de pesos moleculares (MWD) se expresa como la relación del peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) y el peso molecular medio en número ( $M_n$ ). El peso molecular medio en número ( $M_n$ ) es un peso molecular medio de un polímero expresado como el primer momento de una representación del número de moléculas en cada intervalo de pesos moleculares con respecto al peso molecular. En efecto, este es el peso molecular total de todas las moléculas dividido por el número de moléculas. A su vez, el peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) es el primer momento de una representación del peso de polímero en cada intervalo de pesos moleculares con respecto al peso molecular.

55 [0017] El peso molecular medio en número ( $M_n$ ) y el peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) así como la distribución de pesos moleculares (MWD) se determinan mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) usando un instrumento Waters Alliance GPCV 2000 con viscosímetro en línea. La temperatura del horno es 140 °C. Como disolvente se usa triclorobenceno (ISO 16014).

60 [0018] Por consiguiente, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de la invención tenga un peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) de entre 100 y 700 kg/mol, más preferentemente de entre 150 y 400 kg/mol.

**[0019]** El peso molecular medio en número ( $M_n$ ) del polipropileno está preferentemente en el intervalo de entre 25 y 200 kg/mol, más preferentemente entre 30 y 150 kg/mol.

5 **[0020]** Además, se valora que la distribución de pesos moleculares (MWD) medida de acuerdo con la ISO 16014 no sea superior a 4,0; más preferentemente no superior a 3,5; por ejemplo no superior a 3,0. Así, la distribución de pesos moleculares (MWD) de la composición de copolímero de propileno (P) está preferentemente entre 2,0 y 4,0; todavía más preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 3,5; por ejemplo entre 2,0 y 3,0.

10 **[0021]** Además, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención tenga un índice de fluidez (MFR) dado en un intervalo específico. El índice de fluidez medido bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) se indica como  $MFR_2$  (230 °C). Por consiguiente, se prefiere que, en la presente invención, la composición de copolímero de propileno (P) tenga un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) medido de acuerdo con la ISO 1133 en el intervalo de entre 2,0 y 50,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 3,0 y 25,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 4,0 y 20,0 g/10 min.

15 **[0022]** Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición de copolímero de propileno (P) de la invención resultará especialmente adecuada para la industria del envasado. Por consiguiente, son deseables unas buenas propiedades de sellado, tales como una temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico bastante baja, en combinación con buenas propiedades mecánicas, tales como un buen comportamiento ante impactos.

20 **[0023]** Por consiguiente, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) tenga una temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico no superior a 120 °C, más preferentemente no superior a 110 °C, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 90 y 120 °C, aún más preferentemente en el intervalo de entre 93 y 118 °C.

25 **[0024]** Sin embargo, no solamente la temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico será bastante baja, sino que también la temperatura de fusión ( $T_m$ ) será bastante alta. Por consiguiente, la diferencia entre la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y la temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico será bastante alta. De este modo, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) cumpla la ecuación (I), más preferentemente la ecuación (Ia),

30 
$$T_m - SIT \geq 22 \text{ °C} \quad (I)$$

$$T_m - SIT \geq 24 \text{ °C} \quad (Ia)$$

en donde

35  $T_m$  es la temperatura de fusión, dada en grados centígrados [°C], de la composición de copolímero de propileno (P),

SIT es la temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico dada en grados centígrados [°C], de la composición de copolímero de propileno (P).

40 **[0025]** La temperatura de fusión ( $T_m$ ), medida de acuerdo con la ISO 11357-3, de la composición de copolímero de propileno (P) es preferentemente por lo menos 125,0 °C, más preferentemente de por lo menos 128 °C. Por lo tanto, se valora en particular que la temperatura de fusión ( $T_m$ ), medida de acuerdo con la ISO 11357-3, de la composición de copolímero de propileno (P) esté en el intervalo de entre 125 y 145 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 128 y 140 °C.

45 **[0026]** Adicionalmente, se valora que la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención tenga una temperatura de cristalización ( $T_c$ ), medida de acuerdo con la ISO 11357-3, de por lo menos 88 °C, más preferentemente de por lo menos 90 °C. Por consiguiente, el polipropileno tiene preferentemente una temperatura de cristalización ( $T_c$ ), medida de acuerdo con la ISO 11357-3, en el intervalo de entre 88 y 110 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 90 y 105 °C.

50 **[0027]** Adicionalmente, el copolímero de propileno se puede definir por el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) medido de acuerdo con la ISO 6427. Por consiguiente, la composición de copolímero de propileno (P) se caracteriza preferentemente por un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) inferior al 20,0% en peso, más preferentemente inferior al 15,0% en peso, aún más preferentemente igual o inferior al 10,0% en peso, todavía más preferentemente inferior al 5,0% en peso, por ejemplo inferior al 4,0% en peso. Por lo tanto, se valora en particular que la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención tenga un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo de entre el 0,3 y el 20,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 10,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 5,0% en peso.

60 **[0028]** De manera similar a los solubles en xileno en frío (XCS), los solubles en hexano en caliente (HHS) indican aquella parte de un polímero que tiene una isotacticidad y una cristalinidad bajas, y que es soluble en hexano a 50 °C.

**[0029]** Por consiguiente, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de la invención tenga solubles en hexano en caliente (HHS), medidos de acuerdo con la FDA 177.1520, no superiores al 2,5% en peso, más preferentemente no superiores al 2,0% en peso, por ejemplo no superiores al 1,5% en peso.

5 **[0030]** La composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención queda definida además por sus fracciones poliméricas presentes. Por consiguiente, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención comprende por lo menos, preferentemente está compuesta por, dos fracciones, a saber el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B).

10 **[0031]** Además, el copolímero de propileno (A) es preferentemente la fracción pobre en comonómeros, mientras que el copolímero de propileno (B) es la fracción rica en comonómeros. Por consiguiente, el contenido de comonómeros del copolímero de propileno (A) es inferior en comparación al contenido de comonómeros del copolímero de propileno (B). Por lo tanto, se valora que la composición de copolímero de propileno (P) cumpla que la correlación com (P)/ com (A) se sitúe en el intervalo de entre más de 1,0 y 10,0, más preferentemente que se sitúe en el intervalo de entre 1,2 y 6,0, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 1,5 y 5,0,

en donde

20 com (A) es el contenido de comonómeros del copolímero de propileno (A) dado en porcentaje en peso [% peso],  
com (P) es el contenido de comonómeros de la composición de copolímero de propileno (P) dado en porcentaje en peso [% peso].

25 **[0032]** Por tanto, se valora que el copolímero de propileno (A) tenga un contenido de comonómeros de por lo menos el 1,0% en peso, más preferentemente que el contenido de comonómeros esté en el intervalo de entre más del 1,0 y el 4,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 1,2 y el 3,5% en peso.

30 **[0033]** Los comonómeros del copolímero de propileno (A) son  $\alpha$ -olefinas  $C_5$  a  $C_{12}$ , más preferentemente los comonómeros del copolímero de propileno (A) se seleccionan del grupo de  $\alpha$ -olefina  $C_5$   $\alpha$ -olefina  $C_6$   $\alpha$ -olefina  $C_7$   $\alpha$ -olefina  $C_8$   $\alpha$ -olefina  $C_9$   $\alpha$ -olefina  $C_{10}$   $\alpha$ -olefina  $C_{11}$  y  $\alpha$ -olefina  $C_{12}$ , todavía más preferentemente los comonómeros del copolímero de propileno (A) son 1-hexeno y/ó 1-octeno. El copolímero de propileno (A) puede contener más de un tipo de comonómero. Por tanto, el copolímero de propileno (A) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonómeros diferentes. No obstante, se prefiere que el copolímero de propileno (A) contenga solamente un tipo de comonómero. Preferentemente, el copolímero de propileno (A) comprende – además de propileno – solamente 1-hexeno y/ó 1-octeno. En una realización especialmente preferida, el comonómero del copolímero de propileno (A) es solamente 1-hexeno.

35 **[0034]** Por tanto, el copolímero de propileno (A) es, en una realización preferida, un copolímero de propileno con propileno y 1-hexeno solamente, en donde el contenido de 1-hexeno está en el intervalo de entre más del 1,0 y el 4,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 1,2 y el 3,5% en peso.

40 **[0035]** Tal como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómeros mayor que el copolímero de propileno (A). Por consiguiente, el copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómeros de entre el 2,5 y el 20,0% en peso, preferentemente entre más del 3,0 y el 18,0% en peso, más preferentemente de entre el 4,0 y el 15,0% en peso.

45 **[0036]** Los comonómeros del copolímero de propileno (B) son  $\alpha$ -olefinas  $C_5$  a  $C_{12}$ , más preferentemente los comonómeros del copolímero de propileno (B) se seleccionan del grupo de  $\alpha$ -olefina  $C_5$ ,  $\alpha$ -olefina  $C_6$ ,  $\alpha$ -olefina  $C_7$ ,  $\alpha$ -olefina  $C_8$ ,  $\alpha$ -olefina  $C_9$ ,  $\alpha$ -olefina  $C_{10}$ ,  $\alpha$ -olefina  $C_{11}$ , y  $\alpha$ -olefina  $C_{12}$ , todavía más preferentemente los comonómeros del copolímero de propileno (B) son 1-hexeno y/ó 1-octeno. El copolímero de propileno (B) puede contener más de un tipo de comonómero. Por tanto, el copolímero de propileno (B) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonómeros diferentes. No obstante, se prefiere que el copolímero de propileno (B) contenga solamente un tipo de comonómero. Preferentemente, el copolímero de propileno (B) comprende – además de propileno – solamente 1-hexeno y/ó 1-octeno. En una realización especialmente preferida, el comonómero del copolímero de propileno (B) es solamente 1-hexeno.

50 **[0037]** Así, el copolímero de propileno (B) es, en una realización preferida, un copolímero de propileno con propileno y 1-hexeno solamente, en donde el contenido de 1-hexeno está en el intervalo de entre el 2,5 y el 20,0% en peso, preferentemente entre más del 3,0 y el 18,0% en peso, más preferentemente de entre el 4,0 y el 15,0% en peso.

55 **[0038]** Se prefiere en particular que los comonómeros del copolímero de propileno (A) y del copolímero de propileno (B) sean iguales. Por consiguiente, en una realización preferida, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención comprende, preferentemente comprende solamente, un copolímero de propileno (A) y un copolímero de propileno (B), y en los dos polímeros el comonómero es solamente 1-hexeno.

5 **[0039]** Un aspecto importante de la presente invención es que el copolímero de propileno (A) y la composición de copolímero de propileno (P) difieren en el contenido de comonómeros. Adicionalmente, el copolímero de propileno (A) y la composición de copolímero de propileno (P) también pueden diferir en el índice de fluidez. Por consiguiente, la relación MFR (A) / MFR (P) está preferentemente en el intervalo de 0,25 a 10,0, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 5,0, aún más preferentemente en el intervalo de 0,7 a 2,5,

en donde

10 MFR (A) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [g/10 min], medido de acuerdo con la ISO 1133, del copolímero de propileno (A),  
MFR (P) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [g/10 min], medido de acuerdo con la ISO 1133, de la composición de copolímero de propileno (P).

15 **[0040]** Además, se valora que el copolímero de propileno (A) tenga un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de por lo menos 0,5 g/10 min, más preferentemente de por lo menos 2,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 0,5 y 70 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 50,0 g/10 min, por ejemplo entre 5,5 y 20,0 g/10 min.

20 **[0041]** En la medida en la que un índice de fluidez alto indica un peso molecular bajo, se valora que el copolímero de propileno (A) tenga un peso molecular medio en peso (M<sub>w</sub>) inferior a 450 kg/mol, todavía más preferentemente inferior a 400 kg/mol, aún más preferentemente en el intervalo de entre 150 e inferior a 450 kg/mol, por ejemplo en el intervalo de entre 180 y 400 kg/mol.

25 **[0042]** Además, el copolímero de propileno (A) tiene preferentemente un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) inferior al 2,0% en peso, más preferentemente inferior al 1,5% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 0,3 y el 2,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 1,5% en peso. Se prefiere en particular que el copolímero de propileno (A) tenga un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) menor que el del copolímero de propileno (B).

30 **[0043]** La composición de copolímero de propileno (P) puede contener aditivos conocidos en la técnica, como antioxidantes, agentes nucleantes, agentes de deslizamiento y agentes antiestáticos. La fracción polimérica, preferentemente la suma de las fracciones del copolímero de propileno (A) y del copolímero de propileno (B), es por lo menos del 90% en peso, más preferentemente por lo menos del 95% en peso, todavía más preferentemente por lo menos del 98% en peso, por ejemplo por lo menos del 99% en peso.

35 **[0044]** La composición de copolímero de propileno (P) se puede obtener en particular, preferentemente se obtiene, mediante un proceso según se define de forma detallada posteriormente.

40 **[0045]** Además, la invención se refiere al uso de la presente composición de copolímero de propileno (P) como película, por ejemplo una película fundida moldeada (*cast film*), una película por extrusión-soplado o una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP). La composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención también se puede usar como recubrimiento de un sustrato recubierto por extrusión.

45 **[0046]** Por consiguiente, la invención se refiere también a una capa pelicular, preferentemente a una capa de sellado de una película fundida moldeada, de una película de extrusión-soplado o de una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), comprendiendo dicha capa pelicular (capa de sellado) por lo menos un 70% en peso, más preferentemente por lo menos un 80% en peso, por ejemplo por lo menos un 90% en peso, de la composición de copolímero de propileno (P) según la presente invención. En una realización especialmente preferida, la capa pelicular (capa de sellado) está compuesta por la composición de copolímero de propileno (P) que se define en la presente.

50 **[0047]** Además, la presente invención se refiere a un sustrato recubierto por extrusión que comprende un recubrimiento, comprendiendo dicho recubrimiento por lo menos un 70% en peso, más preferentemente por lo menos un 90% en peso, por ejemplo por lo menos un 95% en peso, de la composición de copolímero de propileno (P) según la presente invención. En una realización especialmente preferida, el recubrimiento del sustrato recubierto por extrusión está compuesto por la composición de copolímero de propileno (P) según se define en la presente. El sustrato puede ser, por ejemplo, papel, cartón, géneros y hojas metálicas.

60 **[0048]** Adicionalmente, la presente invención se refiere a la preparación de la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención. Por consiguiente, el proceso para la preparación de una composición de copolímero de propileno (P) según se ha definido anteriormente, es un proceso de polimerización secuencial que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie, en donde dicho proceso comprende las etapas de

(A) polimerizar en un primer reactor (R-1), que es un reactor de suspensión (*slurry*) (SR), preferentemente un reactor de bucle (LR), propileno y por lo menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>, preferentemente 1-hexano, obteniendo un

copolímero de propileno (A) según se define en la presente invención, preferentemente según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 8 a 10,

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

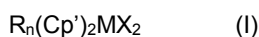
(C) alimentar a dicho segundo reactor (R-2) propileno y por lo menos una  $\alpha$ -olefina  $C_5$  a  $C_{12}$ ,

(D) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicho primer copolímero de propileno (A), propileno y por lo menos una  $\alpha$ -olefina  $C_5$  a  $C_{12}$ , obteniendo un copolímero de propileno (B) según se define en la presente invención, preferentemente según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 8 ó 9, formando dicho copolímero de propileno (A) y dicho copolímero de propileno (B) la composición de copolímero de propileno (P) según se define en la presente invención, preferentemente según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,

en donde además

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

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



en donde

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

cada "X" es independientemente un  $\sigma$ -ligando aniónico monovalente,

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

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

"n" es 1 ó 2, preferentemente 1, y

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

**[0049]** En relación con la definición de la composición de copolímero de propileno (P), el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B), se remite a las definiciones proporcionadas anteriormente.

**[0050]** Debido al uso del sistema catalizador (SCS) en un proceso de polimerización secuencial, es posible la fabricación de la composición de copolímero de propileno (P) antes definida. En particular, gracias a la preparación de un copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno (A), en el primer reactor (R-1) y al transporte de dicho copolímero de propileno y especialmente al transporte de comonómeros sin reaccionar al segundo reactor (R-2), es posible producir una composición de copolímero de propileno (P) con un alto contenido de comonómeros en un proceso de polimerización secuencial. Normalmente, la preparación de un copolímero de propileno con un alto contenido de comonómeros en un proceso de polimerización secuencial conduce a incrustaciones (*fouling*) o, en casos serios, al bloqueo de las líneas de transferencia ya que normalmente los comonómeros que no han reaccionado se condensan en las líneas de transferencia. No obstante, con el nuevo método se potencia la conversión de los comonómeros, y con ello se obtiene una mejor incorporación a la cadena polimérica lo cual conduce a un contenido de comonómeros más alto y a una reducción de los problemas de adherencia.

**[0051]** La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que la composición de copolímero de propileno (P) se produce en por lo menos dos reactores conectados en serie. De forma más precisa, la expresión "proceso de polimerización secuencial" indica, en la presente solicitud, que el polímero del primer reactor (R-1) se transporta directamente con comonómeros sin reaccionar al segundo reactor (R-2). Por consiguiente, un aspecto decisivo del presente proceso es la preparación de la composición de copolímero de propileno (P) en dos reactores diferentes, en donde el material de reacción del primer reactor (R-1) se transporta directamente al segundo reactor (R-2). De este modo, el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor (R-1) y un segundo reactor (R-2). En una realización específica, el presente proceso está compuesto por dos reactores de polimerización (R-1) y (R-2). La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en caso de que el proceso esté compuesto por dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso total comprenda, por ejemplo, una etapa de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. La expresión "está compuesto por" es únicamente una formulación cerrada teniendo en cuenta los reactores de polimerización principales.

5 **[0052]** El primer reactor (R-1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque agitado, por lotes, sencillo o continuo, o cualquier reactor de bucle que funcionen en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende por lo menos un 60% (peso/peso), preferentemente un 100% de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (en masa) (LR).

10 **[0053]** El segundo reactor (R-2) y cualquier reactor subsiguiente son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualesquiera reactores mezclados mecánicamente o de lecho fluido. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de los gases de por lo menos 0,2 m/s. Así, se valora que el reactor de fase gaseosa sea un reactor de tipo lecho fluidificado preferentemente con un agitador mecánico.

15 **[0054]** La condición (temperatura, presión, tiempo de reacción, aportación de monómero) en cada reactor depende del producto deseado, lo cual se sitúa dentro de los conocimientos de un experto en la materia. Como ya se ha indicado anteriormente, el primer reactor (R-1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R-2) es preferentemente un reactor de fase gaseosa (GPR-1). Los reactores subsiguientes – si estuvieran presentes – son también preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR).

20 **[0055]** Un proceso preferido de múltiples etapas es un proceso de “bucle-fase gaseosa”, tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de las patentes, tal como en el documento EP 0 887 379 ó en el documento WO 92/12182.

25 **[0056]** Se pueden producir polímeros multimodales de acuerdo con varios procesos que se describen, por ejemplo, en los documentos WO 92/12182, EP 0 887 379, y WO 98/58976. El contenido de estos documentos se incluye en la presente a título de referencia.

30 **[0057]** Preferentemente, en el presente proceso para producir composición de copolímero de propileno (P) según se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R-1), es decir, el reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), de la etapa (A) pueden ser las siguientes:

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

35 **[0058]** Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (A) se transfiere al segundo reactor (R-2), es decir, reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la etapa (D), con lo cual las condiciones de la etapa (D) son preferentemente las siguientes:

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

**[0059]** El tiempo de residencia puede variar en las dos zonas de reactor.

45 **[0060]** En una realización del proceso para producir composición de copolímero de propileno (P), el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo, bucle, está en el intervalo de entre 0,2 y 4 horas, por ejemplo entre 0,3 y 1,5 horas, y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa estará generalmente entre 0,2 y 6,0 horas, por ejemplo entre 0,5 y 4,0 horas.

50 **[0061]** Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida, en condiciones supercríticas, en el primer reactor (R-1), es decir, en el reactor de suspensión (SR), por ejemplo en el reactor de bucle (LR), y/o, como modo condensado, en el reactor de fase gaseosa (GPR-1).

55 **[0062]** Las condiciones en los otros reactores de fase gaseosa (GPR), si estuvieran presentes, son similares al segundo reactor (R-2).

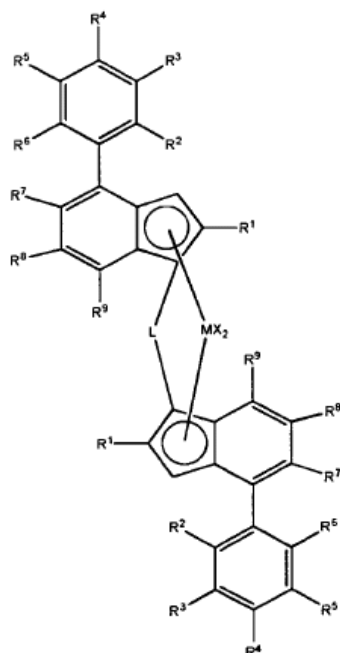
60 **[0063]** El presente proceso también puede abarcar una pre-polimerización previa a la polimerización del primer reactor (R-1). La pre-polimerización se puede llevar a cabo en el primer reactor (R-1), aunque se prefiere que la pre-polimerización tenga lugar en un reactor aparte, denominado reactor de pre-polimerización.

**[0064]** En una realización específica, el sistema catalizador sólido (SCS) tiene una porosidad, medida de acuerdo con la ASTM 4641, menor que 1,40 ml/g y/o un área superficial, medida de acuerdo con la ASTM D 3663, menor que 25 m<sup>2</sup>/g.



- [0065]** Preferentemente, el sistema catalizador sólido (SCS) tiene un área superficial menor de 15 m<sup>2</sup>/g, aún todavía menor de 10 m<sup>2</sup>/g y, de la forma más preferente, menor de 5 m<sup>2</sup>/g, que es el límite de medición más bajo. El área superficial según esta invención se mide de acuerdo con la ASTM D 3663 (N<sub>2</sub>).
- 5 **[0066]** De manera alternativa o adicional, se valora que el sistema catalizador sólido (SCS) tenga una porosidad menor de 1,30 ml/g y, más preferentemente, menor de 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido de acuerdo con la ASTM 4641 (N<sub>2</sub>). En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado de acuerdo con la ASTM 4641 (N<sub>2</sub>).
- 10 **[0067]** Además, el sistema catalizador sólido (SCS) típicamente tiene un tamaño medio de las partículas no mayor de 500 µm, es decir, preferentemente en el intervalo de entre 2 y 500 µm, más preferentemente entre 5 y 200 µm. En particular, se prefiere que el tamaño medio de las partículas esté por debajo de 80 µm, todavía más preferentemente por debajo de 70 µm. Un intervalo preferido para el tamaño medio de las partículas es entre 5 y 70 µm, o incluso entre 10 y 60 µm.
- 15 **[0068]** Tal como se ha expuesto anteriormente, el metal de transición (M) es circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferentemente circonio (Zr).
- 20 **[0069]** El término "σ-ligando" se interpreta en toda la descripción según una manera conocida, es decir, un grupo enlazado al metal a través de un enlace sigma. De este modo, los ligandos aniónicos "X" pueden ser independientemente halógeno o se pueden seleccionar del grupo compuesto por el grupo R', OR', SiR'<sub>3</sub>, OSiR'<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCOR', SR', NR'<sub>2</sub> ó PR'<sub>2</sub>, en donde R' es independientemente hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquino C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, arilalqueno C<sub>8</sub> a C<sub>20</sub>, cíclico o acíclico, lineal o ramificado, en el cual el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos pertenecientes a los grupos 14 a 16. En una realización preferida, los ligandos aniónicos "X" son idénticos y uno de entre halógeno, por ejemplo Cl, o metilo o bencilo.
- 25 **[0070]** Un ligando aniónico monovalente preferido es halógeno, en particular cloro (Cl).
- 30 **[0071]** El(los) ligando(s) de tipo ciclopentadienilo sustituido puede(n) tener uno o más sustituyente(s) que se selecciona(n) del grupo compuesto por halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquino C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, por ejemplo cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>20</sub> sustituido con alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> sustituido con cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>20</sub> en donde el residuo de cicloalquilo se sustituye por alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub> que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en la fracción anular, heteroarilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, -SiR'<sub>3</sub>, -SR', -PR'<sub>2</sub> ó -NR'<sub>2</sub>, cada R' es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquino C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, o arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>) o, por ejemplo, en el caso de -NR'<sub>2</sub>, los dos sustituyentes R' pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.
- 35 **[0072]** Además, "R" de la fórmula (I) es preferentemente un puente de 1 a 4 átomos, de manera que dichos átomos son independientemente átomo(s) de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), con lo cual cada uno de los átomos del puente puede ser portador independientemente de sustituyentes, tales como hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, tri(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)sililo, tri(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)siloxi y, más preferentemente, "R" es un puente de un átomo como, por ejemplo, -SiR'<sub>2</sub>-, en donde cada R' es independientemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquino C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo o arilalquilo, o residuo de tri(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)silil-, tal como trimetilsilil-, o los dos R' pueden ser parte de un sistema anular que incluye el átomo puente de Si.
- 40 **[0072]** Además, "R" de la fórmula (I) es preferentemente un puente de 1 a 4 átomos, de manera que dichos átomos son independientemente átomo(s) de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), con lo cual cada uno de los átomos del puente puede ser portador independientemente de sustituyentes, tales como hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, tri(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)sililo, tri(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)siloxi y, más preferentemente, "R" es un puente de un átomo como, por ejemplo, -SiR'<sub>2</sub>-, en donde cada R' es independientemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquino C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo o arilalquilo, o residuo de tri(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)silil-, tal como trimetilsilil-, o los dos R' pueden ser parte de un sistema anular que incluye el átomo puente de Si.
- 45 **[0072]** Además, "R" de la fórmula (I) es preferentemente un puente de 1 a 4 átomos, de manera que dichos átomos son independientemente átomo(s) de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), con lo cual cada uno de los átomos del puente puede ser portador independientemente de sustituyentes, tales como hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, tri(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)sililo, tri(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)siloxi y, más preferentemente, "R" es un puente de un átomo como, por ejemplo, -SiR'<sub>2</sub>-, en donde cada R' es independientemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquino C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo o arilalquilo, o residuo de tri(alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)silil-, tal como trimetilsilil-, o los dos R' pueden ser parte de un sistema anular que incluye el átomo puente de Si.

[0073] En una realización preferida, el compuesto de metal de transición tiene la fórmula (II)



en donde

- M es circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferentemente circonio (Zr),
- X son ligandos con un enlace  $\sigma$  al metal "M", preferentemente aquellos que se han definido anteriormente para la fórmula (I), preferentemente cloro (Cl) o metilo (CH<sub>3</sub>), prefiriéndose especialmente el primero,
- R<sup>1</sup> son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo compuesto por alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, y arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferentemente son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y son hidrocarbilo ramificado o lineal C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, más preferentemente son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y son alquilo ramificado o lineal C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>,
- R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo compuesto por hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, y arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferentemente son iguales o diferentes entre sí y son hidrocarbilo ramificado o lineal C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, más preferentemente son iguales o diferentes entre sí y son alquilo ramificado o lineal C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>,
- R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo compuesto por hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR<sup>10</sup><sub>3</sub>, GeR<sup>10</sup><sub>3</sub>, OR<sup>10</sup>, SR<sup>10</sup> y NR<sup>10</sup><sub>2</sub>, en donde R<sup>10</sup> se selecciona del grupo compuesto por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, y arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), y/o siendo opcionalmente R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> parte de un sistema anular de carbonos C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> junto con los carbonos de indenilo a los cuales están unidos, preferentemente un anillo C<sub>5</sub>, opcionalmente un átomo de carbono se puede sustituir por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,
- R<sup>9</sup> son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo compuesto por hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, OR<sup>10</sup>, y SR<sup>10</sup>, preferentemente R<sup>9</sup> son iguales o diferentes entre sí y son H o CH<sub>3</sub>, en donde R<sup>10</sup> es tal como se ha definido anteriormente,

- L es un grupo bivalente que puentea los dos ligandos de indenilo, siendo preferentemente una unidad de  $C_2R^{11}_4$  ó un  $SiR^{11}_2$  ó  $GeR^{11}_2$ , en donde,  $R^{11}$  se selecciona del grupo compuesto por H, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  saturado lineal, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  insaturado lineal, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  saturado ramificado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  insaturado ramificado, cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{20}$ , arilo  $C_6$  a  $C_{20}$ , alquilarilo  $C_7$  a  $C_{20}$  o arilalquilo  $C_7$  a  $C_{20}$ , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferentemente  $Si(CH_3)_2$ ,  $SiCH_3C_6H_{11}$ , o  $SiPh_2$ , en donde  $C_6H_{11}$  es ciclohexilo.
- 5
- [0074]** Preferentemente, el compuesto de metal de transición de fórmula (II) tiene simetría  $C_2$  o seudosimetría  $C_2$ . En relación con la definición de simetría, se remite a *Chemical Reviews*, 2000, vol. 100, n.º 4. 1263, de Resconi et al., y a las referencias citadas en la presente.
- 10
- [0075]** Preferentemente, los residuos  $R^1$  son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo compuesto por alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  saturado lineal, alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  insaturado lineal, alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  saturado ramificado, alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  insaturado ramificado y arilalquilo  $C_7$  a  $C_{12}$ . Aún más preferentemente, los residuos  $R^1$  son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo compuesto por alquilo  $C_1$  a  $C_6$  saturado lineal, alquilo  $C_1$  a  $C_6$  insaturado lineal, alquilo  $C_1$  a  $C_6$  saturado ramificado, alquilo  $C_1$  a  $C_6$  insaturado ramificado y arilalquilo  $C_7$  a  $C_{10}$ . Aún más preferentemente, los residuos  $R^1$  son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo compuesto por hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_4$  lineal o ramificado, tal como, por ejemplo, metilo o etilo.
- 15
- [0076]** Preferentemente, los residuos  $R^2$  a  $R^6$  son iguales o diferentes entre sí y alquilo  $C_1$  a  $C_4$  saturado lineal o alquilo  $C_1$  a  $C_4$  saturado ramificado. Todavía más preferentemente, los residuos  $R^2$  a  $R^6$  son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo compuesto por metilo, etilo, iso-propilo y tert-butilo.
- 20
- [0077]** Preferentemente,  $R^7$  y  $R^8$  son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre hidrógeno y metilo, o forman parte de un anillo de 5-metileno que incluye los dos carbonos del anillo de indenilo a los cuales están unidos. En otra realización preferida,  $R^7$  se selecciona de entre  $OCH_3$  y  $OC_2H_5$ , y  $R^8$  es tert-butilo.
- 25
- [0078]** En una realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-metil(ciclohexil)silanodiil bis(2-metil-4-(4-tert-butilfenil)indenil)circonio.
- 30
- [0079]** En una segunda realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-fenil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)circonio.
- 35
- [0080]** En una tercera realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-tert-butilindenil)circonio.
- 40
- [0081]** Otro requisito adicional el sistema catalizador sólido (SCS) según esta invención debe comprender un cocatalizador (Co) que comprenda un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, el cocatalizador (Co) comprende un compuesto de Al.
- 45
- [0082]** Son ejemplos de dicho cocatalizador (Co) compuestos de organo aluminio, tales como compuestos de aluminóxano.
- 50
- [0083]** Dichos compuestos de Al, preferentemente aluminóxanos, se pueden usar como el único compuesto del cocatalizador (Co) o junto con otro(s) compuesto(s) del cocatalizador. Así, además de o de forma adicional a los compuestos de Al, es decir, los aluminóxanos, se pueden usar otros compuestos de cocatalizador formadores de complejos catiónicos, como compuestos de boro. Dichos cocatalizadores están disponibles comercialmente o se pueden preparar de acuerdo con la bibliografía de la técnica anterior. No obstante, preferentemente, en la fabricación del sistema catalizador sólido, se utilizan únicamente compuestos de Al como cocatalizador (Co).
- 55
- [0084]** En particular, los cocatalizadores (Co) preferidos son los aluminóxanos, en particular los alquilaluminóxanos  $C_1$  a  $C_{10}$ , de la forma más particular metilaluminóxano (MAO).
- 60
- [0085]** Preferentemente, el compuesto de organo-circonio de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema catalizador sólido (SCS) representan por lo menos el 70% en peso, más preferentemente por lo menos el 80% en peso, todavía más preferentemente por lo menos el 90% en peso, aún todavía más preferentemente por lo menos el 95% en peso del sistema catalizador sólido. Así, se valora que el sistema catalizador sólido esté caracterizado por el hecho de que sea autosustentado, es decir, que no comprenda ningún material de soporte catalíticamente inerte, como, por ejemplo, sílice, alúmina o  $MgCl_2$  ó material polimérico poroso, que por otro lado se usa comúnmente en sistemas catalizadores heterogéneos, es decir, el catalizador no se sustenta sobre un material de soporte o portador externo. Como consecuencia de ello, el sistema catalizador sólido (SCS) es autosustentado y presenta un área superficial bastante baja.

**[0086]** En una realización, el sistema catalizador metalocénico sólido (SCS) se obtiene mediante la tecnología de solidificación en emulsión, cuyos principios básicos se describen en el documento WO 03/051934. Por la presente, este documento se incluye en su totalidad a título de referencia.

5

**[0087]** Por tanto, el sistema catalizador sólido (SCS) está preferentemente en forma de partículas de catalizador sólidas, obtenibles mediante un proceso que comprende las etapas de

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

15 **[0088]** Para formar dicha solución se usa preferentemente un primer disolvente, más preferentemente un primer disolvente orgánico. Todavía más preferentemente, el disolvente orgánico se selecciona del grupo compuesto por un alcano lineal, alcano cíclico, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

20 **[0089]** Por otra parte, el segundo disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte con respecto a componentes del catalizador. El segundo disolvente podría ser inmisible con respecto a la solución de los componentes del catalizador por lo menos en las condiciones (como temperatura) reinantes durante la etapa de dispersión. La expresión "inmisible con la solución del catalizador" significa que el segundo disolvente (fase continua) es totalmente inmisible o parcialmente inmisible, es decir, no es totalmente miscible con la solución de fase dispersa.

25 **[0090]** Preferentemente, el disolvente inmisible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, todavía más preferentemente el disolvente inmisible comprende un hidrocarburo semi-, altamente- o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. En particular se prefiere que dicho disolvente inmisible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferentemente C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> perfluoroalcanos, -alquenos o -cicloalcanos, más preferentemente C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> perfluoro-alcanos, -alquenos o -cicloalcanos, de forma particularmente preferente perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro(metilciclohexano) o perfluoro(1,3-dimetilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

30 **[0091]** Además, se prefiere que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersa sea un sistema bi- o multifásico tal como se conoce en la técnica. Para formar y estabilizar la emulsión se puede usar un emulsionante. Después de la formación del sistema de la emulsión, dicho catalizador se forma in situ a partir de componentes del catalizador en dicha solución.

35 **[0092]** En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto negativo sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser, por ejemplo, un surfactante basado en hidrocarburos opcionalmente interrumpidos con (un) heteroátomo(s), preferentemente hidrocarburos halogenados que tengan opcionalmente un grupo funcional, preferentemente hidrocarburos semi-perfluorados, altamente perfluorados o per-fluorados tal como es sabido en la técnica. Alternativamente, el agente emulsionante se puede preparar durante la preparación de la emulsión, por ejemplo, haciendo reaccionar un precursor de surfactante con un compuesto de la solución del catalizador. Dicho precursor del surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado con por lo menos un grupo funcional, por ejemplo, un alcohol C<sub>1-n</sub> (adecuadamente C<sub>4</sub>30 ó C<sub>5</sub>-15) altamente fluorado (por ejemplo heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxido (por ejemplo, propenóxido) o éster de acrilato que reaccione, por ejemplo, con un componente de cocatalizador, tal como aluminóxano para formar el surfactante "real".

40 **[0093]** En principio, se puede usar cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotitas dispersas. Según una realización preferible, la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por ello, la emulsión se somete a un cambio de temperatura gradual de hasta 10 °C/minuto, preferentemente de 0,5 a 6 °C/minuto y más preferentemente de 1 a 5 °C/minuto. Todavía más preferentemente, la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40 °C, preferentemente más de 50 °C en menos de 10 segundos, preferentemente en menos de 6 segundos.

45 **[0094]** Para obtener detalles, realizaciones y ejemplos adicionales del sistema de fase continua y dispersa, del método de formación de la emulsión, del agente emulsionante y de los métodos de solidificación, se remite, por ejemplo, a la solicitud de patente internacional WO 03/051934 antes citada.

60

**[0095]** La totalidad o parte de las etapas de preparación se puede realizar de una manera continua. Se hace referencia al documento WO 2006/069733 que describe principios de dichos métodos de preparación continuos o semicontinuos de los tipos de catalizador sólido, preparados a través del método de emulsión/solidificación.

[0096] Los componentes de catalizador antes descritos se preparan de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 01/48034.

5 [0097] Por otra parte, la presente invención se refiere a la fabricación de los sustratos recubiertos por extrusión, mediante un recubrimiento convencional por extrusión de la composición de copolímero de propileno (P) que se define en la presente.

10 [0098] La película según la presente invención se puede obtener de una manera convencional, por ejemplo, mediante tecnología de películas fundidas moldeadas o tecnología de películas por extrusión-soplado. En caso de que la película se estire, es decir, una película de polipropileno orientado biaxialmente, la misma se produce preferentemente de la manera siguiente: en primer lugar, se prepara una película fundida moldeada mediante extrusión de composición de copolímero de propileno (P) en forma de pellets. Las películas fundidas moldeadas que se han preparado pueden tener típicamente un grosor de entre 50 y 100  $\mu\text{m}$  que se usa para un estirado posterior de la película. Posteriormente, se puede preparar una pila de películas fundidas moldeadas a partir de una serie de láminas de películas fundidas moldeadas para obtener un grosor específico de la pila, por ejemplo entre 700 y 1.000  $\mu\text{m}$ . La temperatura de estirado se fija típicamente a una temperatura ligeramente inferior al punto de fusión, por ejemplo entre 2 y 4°C inferior al punto de fusión, y la película se estira con una relación de estirado específica en la dirección de la máquina y la dirección transversal.

20 [0099] El proceso de recubrimiento por extrusión se puede llevar a cabo usando técnicas convencionales de recubrimiento por extrusión. Por tanto, la composición de copolímero de propileno (P) obtenida a partir del proceso de polimerización antes definido se alimenta, típicamente en forma de pellets, que contienen opcionalmente aditivos, a un dispositivo de extrusión. Desde la extrusora, la masa fundida polimérica se hace pasar preferentemente a través de una matriz plana hacia el sustrato a recubrir. Debido a la distancia entre la boquilla de la matriz y el estrechamiento, el plástico fundido se oxida al aire durante un periodo breve de tiempo, lo cual conduce habitualmente a una adherencia mejorada entre el recubrimiento y el sustrato. El sustrato recubierto se refrigera en un rodillo de enfriamiento, tras lo cual se hace pasar a recortadores de bordes y es bobinado. La anchura de la línea puede variar entre, por ejemplo, 500 y 1.500 mm, por ejemplo, entre 800 y 1.100 mm, con una velocidad de línea de hasta 1.000 m/min, por ejemplo entre 300 y 800 m/min. La temperatura de la masa fundida polimérica está típicamente entre 275 y 330 °C. La composición de copolímero de propileno (P) de la invención se puede extruir sobre el sustrato en forma de un recubrimiento monocapa o como una capa en coextrusión. En cualquiera de estos casos, es posible usar la composición de copolímero de propileno (P) como tal o mezclar la composición de copolímero de propileno (P) con otros polímeros. El mezclado se puede producir en un tratamiento post-reactor o justo antes de la extrusión en el proceso de recubrimiento. No obstante, se prefiere que se recubra por extrusión solamente la composición de copolímero de propileno (P) según se define en la presente invención. En un recubrimiento por extrusión multicapa, las otras capas pueden comprender cualquier resina polimérica que tenga las propiedades y procesabilidad deseadas. Los ejemplos de dichos polímeros incluyen: capa barrera PA (poliamida) y EVA; copolímeros polares de etileno, tales como copolímeros de etileno y alcohol vinílico o copolímeros de etileno y un monómero de acrilato; capas adhesivas, por ejemplo, ionómeros, copolímeros de etileno y acrilato de etilo, etcétera; HDPE para la rigidez; resinas de LDPE producidas en un proceso de alta presión; resinas de LLDPE producidas mediante la polimerización de comonómeros de etileno y alfa-olefina en presencia de un catalizador Ziegler, de cromo o metalloceno; y resinas de MDPE.

45 [0100] Así, la presente invención se refiere preferentemente a sustratos recubiertos por extrusión que comprenden un sustrato y por lo menos una capa de la composición de copolímero de propileno (P) aplicada como recubrimiento por extrusión sobre dicho sustrato según se define en la presente invención.

[0101] Además, la presente invención va dirigida también al uso del artículo de la invención como material de envasado, en particular como material de envasado para productos alimenticios y/o médicos.

50 [0102] A continuación, la presente invención se describe por medio de ejemplos.

## Ejemplos

### A. Métodos de medición

55 [0103] Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como a los siguientes ejemplos, a no ser que se defina lo contrario.

### Cuantificación de la microestructura por espectroscopia de NMR

60 [0104] Para cuantificar la isotacticidad, la regio-regularidad y el contenido de comonómeros de los polímeros se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) cuantitativa.

5 **[0105]** Se grabaron espectros de NMR  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  cuantitativa en estado fundido usando un espectrómetro de NMR Bruker Advance III 500, que funcionaba a 500,13 y 125,76 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  respectivamente. Todos los espectros se grabaron usando un cabezal de sonda de giro al ángulo mágico (MAS) de 7 mm, optimizado para  $^{13}\text{C}$ , a 180 °C, usando gas nitrógeno para todos los componentes neumáticos. Un rotor de MAS de circonia, de diámetro exterior de 7 mm, se llenó con aproximadamente 200 mg de material y se hizo girar a 4 kHz. Se usó excitación de un solo impulso, normalizada, utilizando el NOE con retardos de recirculación cortos (según se describe en *Macromolecules* 2004,37,813, de Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., y en *Macromol. Chem. Phys.* 2006,207,382, de Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M.) y el esquema de desacoplamiento de RS-HEPT (según se describe en *J. Mag. Resn.* 2005,176,239, de Filip, X., Tripon, C., Filip, C., y en *Mag. Res. in Chem.* 2007,45,S1,S198, de Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S.P.). Se adquirió un total de 1.024 (1k) transitorios por espectros.

10 **[0106]** Se procesaron espectros de NMR  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  cuantitativa, los mismos se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos están referidos internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

15 **[0107]** La distribución de la tacticidad se cuantificó a través de integración de la región de metilo en los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , corrigiendo cualquier señal no relacionada con las estereo-secuencias de propeno insertadas primarias (1,2), según se describe en *Prog. Polym. Sci.* 2001,26,443, de Busico, V., Cipullo, R., y en *Macromolecules* 1997, 30,6251, de Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L.

20 **[0108]** Se observaron señales características correspondientes a regio-defectos (*Chem. Rev.* 2000,100,1253, de Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F.). La influencia de los regio-defectos sobre la cuantificación de la distribución de la tacticidad se corrigió mediante sustracción de integrales de regio-defectos representativas con respecto a integrales específicas de las estereo-secuencias.

25 **[0109]** La isotacticidad se determinó en el nivel de las tríadas y se comunicó como el porcentaje de tríada isotáctica mm con respecto a todas las secuencias de tríadas:

30 
$$\%mm = (mm / (mm+mr+rr))*100$$

**[0110]** Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-hexeno, y se calculó el contenido de 1-hexeno como el porcentaje molar de 1-hexeno en el polímero, H(% molar), según:

35 
$$[H] = H_{tot} / (P_{tot} + H_{tot})$$

donde:

40 
$$H_{tot} = I(\alpha B_4)/2 + I(\alpha\alpha B_4)x2$$

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

45 
$$H(\% \text{ molar}) = 100x[H]$$

que a continuación se convierte en % peso usando la correlación

50 
$$H(\% \text{ peso}) = (100xH\%molarx84,16)/(H\%molarx84,16+(100-H\%molar)x42,08)$$

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

55 
$$[HH] < [H]^2$$

Cálculo del contenido de comonomeros del copolímero de propileno (B):

60 
$$\frac{C(CPP) - w(A)x C(A)}{w(B)} = C(B)$$

en donde

- w(A) es la fracción en peso del copolímero de propileno (A),  
 w(B) es la fracción en peso del copolímero de propileno (B),  
 C(A) es el contenido de comonómeros [en % peso] medido mediante espectroscopia <sup>13</sup>C NMR del copolímero de propileno (A), es decir, del producto del primer reactor (R1),  
 5 C(CPP) es el contenido de comonómeros [en % peso], medido por espectroscopia <sup>13</sup>C NMR, del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla del copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) [de la composición de copolímero de propileno (P)],  
 C(B) es el contenido de comonómeros calculado [en % peso] del copolímero de propileno (B)

10 **Mw, Mn, MWD**

**[0111]** Mw/Mn/MWD se miden mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

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

25

**Índice de fluidez (MFR)**

**[0112]** Los índices de fluidez se miden con una carga de 2,16 kg (MFR<sub>2</sub>) a 230 °C. El índice de fluidez es aquella cantidad de polímero en gramos que extruye el aparato de ensayo normalizado a la ISO 1133, en 10 minutos, a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg. Cálculo del índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) del copolímero de propileno (B):

30

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

35 en donde

- w(A) es la fracción en peso del polipropileno (A),  
 w(B) es la fracción en peso del copolímero de propileno (B),  
 40 MFR(A) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10 minutos], medido de acuerdo con la ISO 1133, del polipropileno (A),  
 MFR(P) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10 minutos], medido de acuerdo con la ISO 1133, de la composición de copolímero de propileno (P),  
 MFR(B) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10 minutos] calculado del copolímero de propileno (B).

45 **Fracción soluble en xileno en frío (XCS % peso)**

**[0113]** La fracción de solubles en xileno en frío (XCS) se determina a 23 °C de acuerdo con la ISO 6427.

**Solubles en hexano**

50

**[0114]** Sección FDA 177.1520. 1 g de una película polimérica de 100 µm de grosor se adiciona a 400 ml de hexano a 50 °C durante 2 horas mientras se agita con un refrigerante de reflujo.

**[0115]** Después de 2 horas, la mezcla se filtra inmediatamente con un papel de filtro N°41.

55

**[0116]** El precipitado se recoge en un recipiente de aluminio y el hexano residual se evapora en un baño de vapor bajo flujo de N<sub>2</sub>.

**[0117]** La cantidad de solubles en hexano se determina mediante la fórmula

60

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

**[0118]** Se miden la **temperatura de fusión T<sub>m</sub>**, la **temperatura de cristalización T<sub>c</sub>**, con calorimetría diferencial de

barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de entre 5 y 10 mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión durante barridos de refrigeración y calentamiento de 10 °C/minuto entre 30 °C y 225 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos endotérmicos y exotérmicos.

5 **[0119]** Se midieron también la entalpía de fusión y de cristalización (**Hm y He**) mediante el método DSC según la ISO 11357-3.

**[0120] Porosidad:** BET con gas N<sub>2</sub>, ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras: a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

10

**[0121] Área superficial:** BET con gas N<sub>2</sub>, ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

**Módulo de tracción:**

15

**[0122]** Los módulos de tracción en la dirección de la máquina y transversal se determinaron de acuerdo con la ISO 527-3 sobre películas con un espesor de 100 µm a una velocidad del travesaño de 1 mm/minuto. Posteriormente, se determinó el alargamiento de rotura en la dirección de la máquina y transversal de acuerdo con la ISO 527-3 sobre las mismas muestras usando una velocidad del travesaño de 50 mm/minuto. La velocidad de la prueba se cambió después de una deformación del 0,25%. Se usó una muestra de tipo 2 de acuerdo con la ISO 527-3 en forma de tiras con una anchura de 15 mm y una longitud de 200 mm.

20

**[0123] Temperatura de inicio del sellado (SIT); temperatura final del sellado (SET), intervalo de sellado:** El método determina el intervalo de temperaturas de sellado (intervalo de sellado) de películas de polipropileno, en particular películas sopladas o películas fundidas moldeadas. El intervalo de temperaturas de sellado es el intervalo de temperaturas en el cual las películas se pueden sellar de acuerdo con condiciones que se ofrecen a continuación. El límite inferior (temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico) es la temperatura de sellado en la que se logra una resistencia de sellado de > 3 N. El límite superior (temperatura final de sellado (SET)) se alcanza cuando las películas se pegan al dispositivo de sellado.

25

30

**[0124]** El intervalo de sellado se determina en una Máquina de Sellado Universal J&B Tipo 3000 con una película de 100 µm de espesor con los siguientes parámetros adicionales:

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

---

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

---

35 **[0125]** Se determina la temperatura en la cual la resistencia de sellado alcanza 3 N.

**Fuerza de pegajosidad en caliente (*hot tack*):**

**[0126]** La fuerza de pegajosidad en caliente se determina en un Aparato para Ensayos de Pegajosidad en Caliente J&B con una película de 100 µm de espesor, con los siguientes parámetros adicionales:

40

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

**[0127]** Se determina y se anota la fuerza máxima de pegajosidad en caliente, es decir, el máximo de un diagrama de fuerza/temperatura.

45

**B. Ejemplos**



5 [0128] Los polímeros de la tabla 1 se han producido en una planta piloto de PP Borstar en un proceso de polimerización de dos etapas que comienza en un reactor de bucle de fase en masa, seguido por una polimerización en un reactor de fase gaseosa, variando el peso molecular así como el contenido de etileno y hexeno mediante aportaciones apropiadas de hidrógeno y comonómeros. El catalizador usado en el proceso de polimerización fue un catalizador metalocénico según se describe en el ejemplo 1 del documento EP 1 741 725 A1.

Tabla 1: preparación de los ejemplos

		CE 1	CE 2	IE 1	IE 2	IE 3	IE 4
<b>Bucle</b>							
MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	6,0	0,9	7,9	7,4	10,3	9,5
Mw	[kg/mol]	460	820	365	380	265	322
C6	[% peso]	0,0	0,0	3,5	1,3	2,2	2,9
C2	[% peso]	2,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
XCS	[% peso]	1,8	0,7	0,8	1,4	1,1	0,7
<b>GPR</b>							
MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	5,8	67,4	6,8	4,8	5,5	5,7
C6	[% peso]	0,0	5,2	13,0	4,1	6,9	9,3
C2	[% peso]	3,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
XCS	[% peso]	6,2	1,4	14,6	1,2	1,5	9,5
Proporción bucle/GPR	[%]	59/41	42/58	74/26	59/41	64/36	69/31
<b>FINAL</b>							
C6	[% peso]	0,0	3,0	6,0	2,4	3,9	4,9
C2	[% peso]	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
XCS	[% peso]	3,7	1,1	14,6	1,3	1,3	3,4
Hexano	[% peso]	1,5	1,5	1,3	0,9	0,8	1,0
MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	5,9	11,0	7,6	6,2	8,1	8,1
Mw	[kg/mol]	-	-	208	192	206	183
MWD	[-]	3,0	-	2,9	2,8	3,0	2,7
Tm	[°C]	135	147	128	138	134	131
Tc	[°C]	99	106	93	104	98	97
Bucle define el polipropileno (A) GPR define el copolímero de propileno (B) Final define la composición de copolímero de propileno (P) C6 es el contenido de 1-hexeno C2 es el contenido de etileno							

10

Tabla 2: propiedades de los ejemplos

		CE 1	CE 2	IE 1	IE 2	IE 3	IE 4
<b>FINAL</b>							
TM (MD)	[MPa]	482	589	413	606	527	485
TM (TD)	[MPa]	497	582	418	617	525	483
SIT	[°C]	112	112	96	116	110	104
SET	[°C]	120	126	118	128	122	120
SET - SIT	[°C]	8	14	22	12	12	16
ST	[°C]	105	120	85	98	90	85
HTF	[N]	1,4	3,2	3,6	2,6	3,3	3,4
TPE	[J/mm]	16,0	8,3	16,3	17	14,7	16,6
TM (MD) es el módulo de tracción en la dirección de la máquina TM (TD) es el módulo de tracción en la dirección transversal SIT es la temperatura de inicio del sellado térmico SET es la temperatura final del sellado térmico SET - SIT es la diferencia de SET y SIT ST es la temperatura de sellado HTF es la fuerza de pegajosidad en caliente TPE es la energía de penetración total							

## REIVINDICACIONES

## 1. Composición de copolímero de propileno (P) que comprende

- 5 (a) un copolímero de propileno (A) que tiene un contenido de comonómeros de por lo menos el 1,0% en peso, siendo los comonómeros  $\alpha$ -olefinas C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>, y  
 (b) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonómeros de entre el 4,0 y el 20,0% en peso, siendo los comonómeros  $\alpha$ -olefinas C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>,

10 en donde además

- (i) el contenido de comonómeros en el copolímero de propileno (A) es menor en comparación con el contenido de comonómeros del copolímero de propileno (B),  
 15 (ii) la composición de copolímero de propileno (P) tiene un contenido de comonómeros de entre el 2,0 y el 10,0% en peso, siendo los comonómeros  $\alpha$ -olefinas C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>,  
 (iii) la relación en peso del copolímero de propileno (A) con respecto al copolímero de propileno (B) está en el intervalo de 20/80 a 80/20.

20 2. Composición de copolímero de propileno (P) según la reivindicación 1, en la que com (P) / com (A) está en el intervalo de 1,0 a 10,0, en donde

com (A) es el contenido de comonómeros del copolímero de propileno (A), dado en porcentaje en peso [% peso],  
 com (P) es el contenido de comonómeros de la composición de copolímero de propileno (P), dado en porcentaje en peso [% peso].

25

3. Composición de copolímero de propileno (P) según la reivindicación 1 ó 2, en donde la composición de copolímero de propileno (P) cumple la ecuación (I)

$$T_m - SIT \geq 22 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (I)$$

30

en donde

T<sub>m</sub> es la temperatura de fusión, dada en grados centígrados [°C], del copolímero de propileno (P), medida según la ISO 11357-3,  
 35 SIT es la temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico, dada en grados centígrados [°C], del copolímero de propileno (P).

35

40 4. Composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de copolímero de propileno (P) tiene una temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico no superior a 120 °C.

40

5. Composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de copolímero de propileno (P) tiene

- 45 (a) un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 2,0 y 50,0 g/10 min,  
 y/o  
 (b) una temperatura de fusión T<sub>m</sub> de por lo menos 125 °C,  
 y/o  
 50 (c) un contenido de solubles en xileno (XCS), determinado a 23 °C de acuerdo con la ISO 6427, inferior al 20,0% en peso.

45

55 6. Composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los comonómeros se seleccionan del grupo de  $\alpha$ -olefina C<sub>5</sub>,  $\alpha$ -olefina C<sub>6</sub>,  $\alpha$ -olefina C<sub>7</sub>,  $\alpha$ -olefina C<sub>8</sub>,  $\alpha$ -olefina C<sub>9</sub>,  $\alpha$ -olefina C<sub>10</sub>,  $\alpha$ -olefina C<sub>11</sub> y  $\alpha$ -olefina C<sub>12</sub>.

55

60 7. Composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de copolímero de propileno (P) tiene una distribución de pesos moleculares (MWD), medida por cromatografía de permeación en gel (GPC), no superior a 4,0.

60

8. Composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación MFR (A) / MFR (P) está en el intervalo de 0,25 a 10,0

en donde

MFR (A) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [g/10 min], medido de acuerdo con la ISO 1133, del copolímero de propileno (A),  
 MFR (P) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [g/10 min], medido de acuerdo con la ISO 1133, de la composición de copolímero de propileno (P).

5

9. Composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno (A) tiene

10

(a) un contenido de comonomeros en el intervalo de entre el 1,0 y el 4,0% en peso,  
 y/o

(b) un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de por lo menos 0,5 g/10 min,  
 y/o

15

(c) un contenido de solubles en xileno (XCS) inferior al 2,0% en peso.

10. Composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno (A) y/o el copolímero de propileno (B) comprende(n) 1-hexeno como comonomero.

20

11. Composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de copolímero de propileno (P) se puede obtener mediante un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15.

25

12. Película, preferentemente película orientada biaxialmente o película fundida moldeada, que comprende una composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11.

25

13. Sustrato recubierto por extrusión que comprende un recubrimiento, comprendiendo dicho recubrimiento una composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11.

30

14. Proceso para la preparación de una composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11, en donde el proceso es un proceso de polimerización secuencial que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie, en donde dicho proceso comprende las etapas de

35

(A) polimerizar en un primer reactor (R-1), que es un reactor de suspensión (*slurry*) (SR), preferentemente un reactor de bucle (LR), propileno y por lo menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>, preferentemente 1-hexeno, obteniendo un copolímero de propileno (A) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 8 a 10,

35

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

35

(C) alimentar a dicho segundo reactor (R-2) propileno y por lo menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>,

40

(D) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicho primer copolímero de propileno (A), propileno y por lo menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>, obteniendo un copolímero de propileno (B) según se define en la reivindicación 1 ó 10, formando dicho copolímero de propileno (A) y dicho copolímero de propileno (B) la composición de copolímero de propileno (P) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,

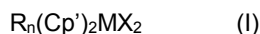
45

en donde además

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

50

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



55

en donde

55

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

cada "X" es independientemente un  $\sigma$ -ligando aniónico monovalente,

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

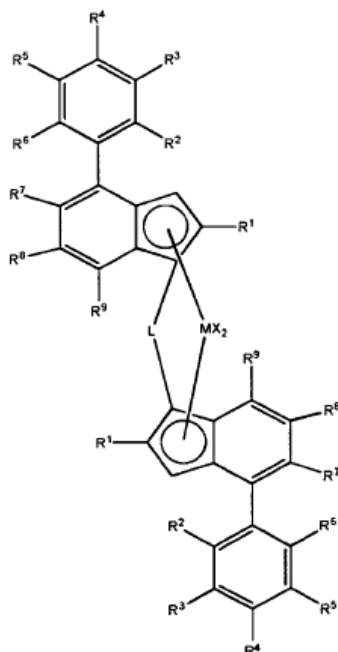
60

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

"n" es 1 ó 2, preferentemente 1, y

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

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



en donde

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

X son ligandos con un enlace  $\sigma$  al metal "M",

R<sup>1</sup> son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan del grupo compuesto por alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, y arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo compuesto por hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, y arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

R<sup>7</sup> y R<sup>9</sup> son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo compuesto por hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR<sup>10</sup><sub>3</sub>, GeR<sup>10</sup><sub>3</sub>, OR<sup>10</sup>, SR<sup>10</sup> y NR<sup>10</sup><sub>2</sub>,

en donde

R<sup>10</sup> se selecciona del grupo compuesto por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, y arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

y/o

siendo opcionalmente R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> parte de un sistema anular de carbonos C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> junto con los carbonos de indenilo a los cuales están unidos, preferentemente un anillo C<sub>5</sub>, opcionalmente un átomo de carbono se puede sustituir por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

R<sup>9</sup> son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo compuesto por hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, OR<sup>10</sup>, y SR<sup>10</sup>,

en donde

R<sup>10</sup> es tal como se ha definido anteriormente,

L es un grupo bivalente que puentea los dos ligandos de indenilo, siendo preferentemente una unidad de C<sub>2</sub>R<sup>11</sup><sub>4</sub> ó un SiR<sup>11</sup><sub>2</sub> ó GeR<sup>11</sup><sub>2</sub>, en donde,

## ES 2 544 512 T3

R<sup>11</sup> se selecciona del grupo compuesto por H, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> o arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC).