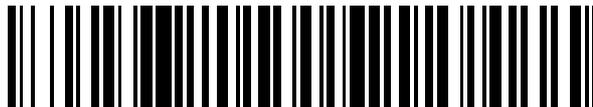


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 256**

51 Int. Cl.:

**C08F 110/06** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**G02B 5/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2006 E 10161894 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2015 EP 2208749**

54 Título: **Películas de polipropileno orientadas biaxialmente**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.02.2016**

73 Titular/es:

**BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)**

**P.O. BOX 330**

**06101 PORVOO, FI**

72 Inventor/es:

**STADLBAUER, MANFRED;**

**ERNST, EBERHARD;**

**LEHMUS, PETRI;**

**DANIELS, YVO y**

**JACOBS, FRANCK**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 558 256 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

Películas de polipropileno orientadas biaxialmente

La presente invención se refiere a una película de polipropileno orientada biaxialmente.

5 Las películas de polipropileno orientadas biaxialmente, también conocidas como películas de polipropileno orientadas, se usan en una amplia variedad de aplicaciones técnicas tales como envasado, cintas o películas de condensador. Las propiedades deseadas de estas películas son alta rigidez y buena resistencia térmica. Al mismo tiempo, la película debe tener propiedades de procesamiento beneficiosas. En particular, es de interés que tenga una temperatura de estirado baja al tiempo que todavía se obtienen películas con altas razones de estirado y sin rotura ni pandeo de la película. Sin embargo, cualquiera mejora en la procesabilidad no debe lograrse a expensas de propiedades mecánicas y/o térmicas de la película final.

10 El documento EP 0745637 A1 da a conocer una película de polipropileno orientada biaxialmente que tiene un alto módulo de superficie y una fracción soluble en n-heptano de menos del 1% en peso. Se usa un catalizador de metalloceno de un único sitio para la preparación del polímero.

15 El documento EP 1 726 602 A1 que tiene componentes solubles en decalina en no más del 1,6% en peso y un índice de polidispersidad (PI) de al menos 5,0. El documento EP 1 726 603 A1 da a conocer una composición adecuada para la fabricación de películas que tienen un equilibrio de rigidez-procesabilidad muy ventajoso que comprenden un polímero de propileno altamente cristalino que tiene una  $T_P$  de al menos 122,5°C y una  $T^w$  de al menos 118°C.

20 El documento WO 98110016 da a conocer una película orientada biaxialmente compuesta por un polipropileno que comprende una fracción de homopolímero y una fracción de copolímero. En el procedimiento para la preparación del polipropileno se usan dos catalizadores de metalloceno diferentes.

25 Considerando los problemas explicados resumidamente antes, un objeto de la presente invención es proporcionar una película de polipropileno orientada biaxialmente que tenga un equilibrio mejorado entre propiedades mecánicas y térmicas y propiedades de procesamiento. En particular, la película debe tener alta rigidez y alta resistencia térmica al tiempo que todavía puede obtenerse con altas razones de estirado a una temperatura de alargamiento baja sin rotura ni pandeo de película.

La presente invención se basa en el hallazgo de que puede lograrse un equilibrio mejorado de propiedades mecánicas y/o térmicas y propiedades de procesamiento introduciendo un grado específico de ramificación de cadena corta en combinación con una cantidad específica de zonas no cristalinas.

30 Se describe una película de polipropileno orientada biaxialmente que comprende un polipropileno que tiene

a) componentes solubles en xileno (XS) de al menos el 0,5% en peso y menos del 1,35% en peso y

b) un índice de endurecimiento por tensión ( $SHI@1s^{-1}$ ) de al menos 0,15 medido a una velocidad de deformación  $de/dt$  de 1,00  $s^{-1}$  a una temperatura de 180°C, en la que

35 el índice de endurecimiento por tensión ( $SHI$ ) se define como la pendiente del logaritmo en base 10 de la función de crecimiento por esfuerzo de tracción ( $\lg(\eta_E^+)$ ) en función del logaritmo en base 10 de la tensión de Hencky ( $\lg(\epsilon)$ ) en el intervalo de las tensiones de Hencky de entre 1 y 3.

40 Sorprendentemente, se ha encontrado que las películas orientadas biaxialmente que comprenden un polipropileno con tales características tienen propiedades superiores en comparación con las películas conocidas en la técnica. Especialmente, las películas de la invención pueden obtenerse con una alta estabilidad de procedimiento y una baja temperatura de procedimiento. Además y sorprendentemente, la película de la invención tiene además buenas propiedades mecánicas como alta rigidez expresada en módulo de tracción.

45 La película orientada biaxialmente descrita comprende un polipropileno que tiene componentes solubles en xileno en cierta medida, es decir de al menos el 0,50% en peso. Los componentes solubles en xileno son la parte del polímero soluble en xileno frío determinada mediante disolución en xileno en ebullición y dejando que la parte insoluble cristalice en la disolución de enfriamiento (para el método, véase más adelante la parte experimental). La fracción de componentes solubles en xileno contiene cadenas de polímero de baja estereorregularidad y es una indicación de la cantidad de zonas no cristalinas.

Preferiblemente, el componente de polipropileno de la película tiene componentes solubles en xileno de más del

0,60% en peso. Por otra parte, la cantidad de componentes solubles en xileno no debe ser demasiado alta, puesto que son perjudiciales para algunas aplicaciones tales como envasado de alimentos y representan un posible riesgo de contaminación.

5 Preferiblemente, la película de polipropileno orientada biaxialmente tiene componentes solubles en xileno de menos del 1,35% en peso. Más preferiblemente, la película tiene componentes solubles en xileno en el intervalo del 0,5% en peso a menos del 1,35% en peso, incluso más preferiblemente del 0,60% en peso a menos del 1,35% en peso, y lo más preferiblemente del 0,60% en peso al 1,00% en peso.

10 El componente de polipropileno de la película según la presente invención se caracteriza en particular por propiedades de flujo del fundido extensional. El flujo extensional, o deformación que implica el alargamiento de un material viscoso, es el tipo dominante de deformación en flujos convergentes y de compresión que se producen en las operaciones típicas de procesamiento de polímeros. Las mediciones de flujo del fundido extensional son particularmente útiles en la caracterización de polímeros porque son muy sensibles a la estructura molecular del sistema polimérico que está sometándose a prueba. Cuando la velocidad de tensión real de la extensión, también denominada la velocidad de tensión de Hencky, es constante, se dice que la extensión simple es un "flujo fuerte" en el sentido de que puede generar un grado mucho mayor de alargamiento y orientación molecular que fluye en cizalla simple. Como consecuencia, los flujos extensionales son muy sensibles a los efectos macroestructurales y de cristalinidad, tales como la ramificación de cadena corta, y como tales pueden ser mucho más descriptivos con respecto a la caracterización del polímero que otros tipos de mediciones reológicas en masa que aplican flujo de cizalla.

20 Por consiguiente un requisito es que el componente de polipropileno de la película orientada biaxialmente tenga un índice de endurecimiento por tensión ( $SHI@1s^{-1}$ ) de al menos 0,15, más preferido de al menos 0,20, aún más preferido el índice de endurecimiento por tensión ( $SHI@1s^{-1}$ ) está en el intervalo de 0,15 a 0,30. En una realización adicional, se prefiere que el índice de endurecimiento por tensión ( $SHI@1s^{-1}$ ) esté en el intervalo de 0,20 a 0,30.

25 El índice de endurecimiento por tensión es una medida para el comportamiento de endurecimiento por tensión de la masa fundida de polipropileno. Además, valores del índice de endurecimiento por tensión ( $SHI@1s^{-1}$ ) de más de 0,10 indican un polímero no lineal, es decir un polímero ramificado de cadena corta. En la presente invención, el índice de endurecimiento por tensión ( $SHI@1s^{-1}$ ) se mide mediante una velocidad de deformación  $d\varepsilon/dt$  de  $1,00 s^{-1}$  a una temperatura de  $180^{\circ}C$  para determinar el comportamiento de endurecimiento por tensión, en el que el índice de endurecimiento por tensión ( $SHI@1s^{-1}$ ) se define como la pendiente de la función de crecimiento por esfuerzo de tracción  $\eta_E^+$  en función de la tensión de Hencky  $\varepsilon$  en una escala logarítmica de entre 1,00 y 3,00 (véase la figura 1).

30 De ese modo, la tensión de Hencky  $\varepsilon$  se define mediante la fórmula  $\varepsilon = \dot{\varepsilon}_H \cdot t$ , en la que la velocidad de tensión de Hencky  $\dot{\varepsilon}_H$  se define mediante la fórmula

$$\dot{\varepsilon}_H = \frac{2 \cdot \Omega \cdot R}{L_0}$$

35 siendo " $L_0$ " la longitud no soportada, fija, de la muestra que está alargándose que es igual a la distancia del eje central entre los tambores principal y auxiliar, " $R$ " es el radio de los tambores de enrollamiento equidimensionales y " $\Omega$ " es una velocidad de rotación de árbol de accionamiento constante.

A su vez, la función de crecimiento por esfuerzo de tracción  $\eta_E^+$  se define mediante la fórmula

$$\eta_E^+(\varepsilon) = \frac{F(\varepsilon)}{\dot{\varepsilon}_H \cdot A(\varepsilon)}$$

siendo

40 
$$T(\varepsilon) = 2 \cdot R \cdot F(\varepsilon)$$

y

$$A(\varepsilon) = A_0 \cdot \left( \frac{d_S}{d_M} \right)^{2/3} \cdot \exp(-\varepsilon)$$

en las que

la velocidad de tensión de Hencky  $\dot{\epsilon}_H$  se define como la tensión de Hencky  $\epsilon$

“F” es la fuerza de alargamiento tangencial

“R” es el radio de los tambores de enrollamiento equidimensionales

5 “T” es la señal de par de torsión medida, en relación con la fuerza de alargamiento tangencial “F”

“A” es el área de sección transversal instantánea de una muestra fundida sometida a alargamiento

“A<sub>0</sub>” es el área de sección transversal de la muestra en estado sólido (es decir antes de la fusión),

“ds” es la densidad en estado sólido y

“d<sub>M</sub>” es la densidad en estado fundido del polímero.

10 Cuando se mide en la película orientada biaxialmente, el índice de endurecimiento por tensión ( $SHI@1s^{-1}$ ) es preferiblemente de al menos 0,15, más preferido de al menos 0,20, aún más preferido el índice de endurecimiento por tensión ( $SHI@1s^{-1}$ ) está en el intervalo de 0,15 a 0,30. En una realización adicional, se prefiere que el índice de endurecimiento por tensión ( $SHI@1s^{-1}$ ) de la película orientada biaxialmente esté en el intervalo de 0,20 a 0,30.

15 Otro parámetro físico que es sensible a los efectos macroestructurales y de cristalinidad es el denominado índice de multirramificación (MBI), tal como se explicará más adelante en más detalle.

De manera similar a la medición de  $SHI@1s^{-1}$ , el índice de endurecimiento por tensión (SHI) puede determinarse a diferentes velocidades de tensión. Un índice de endurecimiento por tensión (SHI) se define como la pendiente del logaritmo en base 10 de la función de crecimiento por esfuerzo de tracción  $\eta_E^+$ ,  $\lg(\eta_E^+)$ , en función del logaritmo en base 10 de la tensión de Hencky  $\epsilon$ ,  $\lg(\epsilon)$ , entre tensiones de Hencky de 1,00 y 3,00 a una temperatura de 180°C, en el que un  $SHI@0,1s^{-1}$  se determina con una velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}_H$  de 0,10  $s^{-1}$ , un  $SHI@0,3s^{-1}$  se determina con una velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}_H$  de 0,30  $s^{-1}$ , un  $SHI@3,0s^{-1}$  se determina con una velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}_H$  de 3,00  $s^{-1}$ , un  $SHI@10,0s^{-1}$  se determina con una velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}_H$  de 10,0  $s^{-1}$ . Comparando el índice de endurecimiento por tensión (SHI) a esas cinco velocidades de tensión  $\dot{\epsilon}_H$  de 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 y 10,00  $s^{-1}$  la pendiente del índice de endurecimiento por tensión (SHI) en función del logaritmo en base 10 de  $\dot{\epsilon}_H$ ,  $\lg(\dot{\epsilon}_H)$ , es una medida característica para la ramificación de cadena corta. Por tanto, un índice de multirramificación (MBI) se define como la pendiente del índice de endurecimiento por tensión (SHI) en función de  $\lg(\dot{\epsilon}_H)$ , es decir la pendiente de una curva de ajuste lineal del índice de endurecimiento por tensión (SHI) frente a  $\lg(\dot{\epsilon}_H)$  aplicando el método de mínimos cuadrados, preferiblemente el índice de endurecimiento por tensión (SHI) se define a velocidades de deformación  $\dot{\epsilon}_H$  de entre 0,05  $s^{-1}$  y 20,00  $s^{-1}$ , más preferiblemente entre 0,10  $s^{-1}$  y 10,00  $s^{-1}$ , todavía más preferiblemente a las velocidades de deformaciones de 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 y 10,00  $s^{-1}$ . Aún más preferiblemente, los valores de SHI determinados por las velocidades de deformación de 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 y 10,00  $s^{-1}$  se usan para el ajuste lineal según el método de mínimos cuadrados cuando se establece el índice de multirramificación (MBI).

35 Preferiblemente, el componente de polipropileno de la película tiene un índice de multirramificación (MBI) de al menos 0,10, más preferiblemente de al menos 0,15, aún más preferiblemente el índice de multirramificación (MBI) está en el intervalo de 0,10 a 0,30. En una realización preferida, el polipropileno tiene un índice de multirramificación (MBI) en el intervalo de 0,15 a 0,30.

El componente de polipropileno de la película de la presente invención se caracteriza por el hecho de que el índice de endurecimiento por tensión (SHI) aumenta en cierta medida con la velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}_H$  (es decir, polipropilenos ramificados de cadena corta), es decir, un fenómeno que no se observa en polipropilenos lineales. Los tipos de polímero de ramificación única (denominados polímeros Y que tienen una estructura principal con una única cadena lateral larga y una arquitectura que se asemeja a una “Y”) o tipos de polímero ramificados en H (dos cadenas de polímero acopladas con un grupo de unión en puente y una arquitectura que se asemeja a una “H”) así como los polímeros lineales, no muestran una relación de este tipo, es decir el índice de endurecimiento por tensión (SHI) no se ve influido por la velocidad de deformación (véanse las figuras 2). Por consiguiente, el índice de endurecimiento por tensión (SHI) de polímeros conocidos, en particular de polipropilenos conocidos, no aumenta con

5 el aumento de la velocidad de deformación ( $d\varepsilon/dt$ ). Los procedimientos de conversión industriales que implican flujo de elongación funcionan a velocidades de extensión muy rápidas. Por tanto, la ventaja de un material que muestra un endurecimiento por tensión más pronunciado (medido mediante el índice de endurecimiento por tensión  $SHI$ ) a altas velocidades de tensión resulta obvia. Cuanto más rápido se alarga el material, mayor es el índice de endurecimiento por tensión y por tanto más estable será el material en la conversión.

Cuando se mide en la película orientada biaxialmente, el índice de multirramificación ( $MBI$ ) es de al menos 0,10, más preferiblemente de al menos 0,15, aún más preferiblemente el índice de multirramificación ( $MBI$ ) está en el intervalo de 0,10 a 0,30. En una realización preferida, la película tiene un índice de multirramificación ( $MBI$ ) en el intervalo de 0,15 a 0,30.

10 Adicionalmente, el polipropileno de la película orientada biaxialmente de la presente invención tiene preferiblemente un índice de ramificación  $g'$  de menos del 1,00. Todavía más preferiblemente, el índice de ramificación  $g'$  es de más de 0,7. Por tanto, se prefiere que el índice de ramificación  $g'$  del polipropileno esté en el intervalo de más de 0,7 a menos de 1,0. El índice de ramificación  $g'$  define el grado de ramificación y se correlaciona con la cantidad de ramificaciones de un polímero. El índice de ramificación  $g'$  se define como  $g' = [IV]_{br}/[IV]_{lin}$  en la que  $g'$  es el índice de ramificación,  $[IV]_{br}$  es la viscosidad intrínseca del polipropileno ramificado y  $[IV]_{lin}$  es la viscosidad intrínseca del polipropileno lineal que tiene el mismo peso molecular promedio en peso (dentro de un intervalo de  $\pm 3\%$ ) que el polipropileno ramificado. De ese modo, un valor de  $g'$  bajo es un indicador de un polímero altamente ramificado. En otras palabras, si el valor de  $g'$  disminuye, la ramificación del polipropileno aumenta. Se hace referencia en este contexto a B.H. Zimm y W.H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949). Este documento se incluye en el presente documento como referencia.

La viscosidad intrínseca necesaria para determinar el índice de ramificación  $g'$  se mide según la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135°C).

Cuando se mide en la película de polipropileno orientada biaxialmente, el índice de ramificación  $g'$  está preferiblemente en el intervalo de más de 0,7 a menos de 1,0.

25 Para más información en relación con los métodos de medición aplicados para obtener los datos relevantes para el índice de ramificación  $g'$ , la función de crecimiento por esfuerzo de tracción  $\eta_{E^+}$ , la velocidad de tensión de Hencky  $\dot{\varepsilon}_H$ , la tensión de Hencky  $\varepsilon$  y el índice de multirramificación ( $MBI$ ), se remite a la sección de ejemplos.

La distribución de peso molecular (MWD) (también determinada en el presente documento como polidispersidad) es la relación entre el número de moléculas en un polímero y la longitud de cadena individual. La distribución de peso molecular (MWD) se expresa como la razón del peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ). El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) es un peso molecular promedio de un polímero expresado como el primer momento de una representación gráfica del número de moléculas en cada intervalo de peso molecular frente al peso molecular. En efecto, es el peso molecular total de todas las moléculas dividido entre el número de moléculas. A su vez, el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) es el primer momento de una representación gráfica del peso de polímero en cada intervalo de peso molecular frente al peso molecular.

El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ), así como la distribución de peso molecular (MWD), se determinan mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC) usando un instrumento Waters Alliance GPCV 2000 con viscosímetro en línea. La temperatura del horno es de 140°C. Se usa triclorobenceno como disolvente (norma ISO 16014).

40 Se prefiere que la película de la presente invención comprenda un polipropileno que tiene un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de desde 10.000 hasta 2.000.000 g/mol, más preferiblemente desde 20.000 hasta 1.500.000 g/mol.

El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) del polipropileno está preferiblemente en el intervalo de 5.000 a 1.000.000 g/mol, más preferiblemente desde 10.000 hasta 750.000 g/mol.

45 Puesto que una amplia distribución de peso molecular mejora la procesabilidad del polipropileno, la distribución de peso molecular (MWD) está preferiblemente en el intervalo de 1,00 a 4,00.

Además, se prefiere que el componente de polipropileno de la película de la presente invención tenga una velocidad de flujo del fundido (MFR) dada en un intervalo específico. La velocidad de flujo del fundido depende principalmente del peso molecular promedio. Esto se debe al hecho de que las moléculas largas hacen que el material tenga una tendencia a fluir inferior que las moléculas cortas. Un aumento en el peso molecular significa una disminución en el valor de MFR. La velocidad de flujo del fundido (MFR) se mide en g/10 min del polímero descargado a través de una hilera definida en condiciones de temperatura y presión especificadas y la medida de viscosidad del polímero que, a

su vez, para cada tipo de polímero se ve influida principalmente por su peso molecular pero también por su grado de ramificación. La velocidad de flujo del fundido medida bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (norma ISO 1133) se indica como MFR<sub>2</sub>. Por consiguiente, se prefiere que en la presente invención la película orientada biaxialmente comprenda un polipropileno que tiene una MFR<sub>2</sub> de hasta 10,00 g/10 min, más preferiblemente de hasta 6,00 g/10 min. En otra realización preferida, el polipropileno tiene una MFR<sub>2</sub> de hasta 4 g/10 min. Un intervalo preferido para la MFR<sub>2</sub> es de 1,00 a 10,00 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1,00 a 8,00 g/10 min.

Puesto que la reticulación tiene un efecto perjudicial sobre las propiedades de flujo extensional, se prefiere que el polipropileno según esta invención no esté reticulado.

Más preferiblemente, el polipropileno de la película según esta invención tendrá una isotacticidad bastante alta medida por la concentración de mesopéntadas (también denominada en el presente documento concentración de péntadas), es decir superior al 91%, más preferiblemente superior al 93%, todavía más preferiblemente superior al 94% y lo más preferiblemente superior al 95%. Por otra parte, la concentración de péntadas no será superior al 99,5%. La concentración de péntadas es un indicador de la estrechez en la distribución de regularidad del polipropileno y se mide mediante espectroscopía de RMN.

Además, se prefiere que el polipropileno de la película orientada biaxialmente tenga una temperatura de fusión T<sub>m</sub> superior a 148°C, más preferido superior a 150°C. En una realización preferida, la T<sub>m</sub> del componente de polipropileno es superior a 148°C pero inferior a 156°C. El método de medición para la temperatura de fusión T<sub>m</sub> se comenta en la sección de ejemplos.

La temperatura de fusión T<sub>m</sub> de la película de polipropileno orientada biaxialmente es preferiblemente de al menos 148°C, más preferiblemente de al menos 150°C. En una realización preferida, la T<sub>m</sub> de la película de polipropileno orientada biaxialmente es superior a 150°C pero inferior a 160°C.

Preferiblemente, el componente de polipropileno de la película de la presente invención tiene un módulo de tracción de al menos 800 MPa, medido según la norma ISO 527-3 a una velocidad de cruceta de 1 mm/min. Más preferiblemente, el componente de polipropileno tiene un módulo de tracción de al menos 850 MPa, incluso más preferiblemente de 900 MPa, y lo más preferiblemente de al menos 950 MPa.

Preferiblemente, la película de polipropileno orientada biaxialmente de la presente invención tiene un módulo de tracción de al menos 1800 MPa a una razón de estirado de 4 en la dirección de la máquina y una razón de estirado de 4 en la dirección transversal, en la que el módulo de tracción se mide según la norma ISO 527-3 a una velocidad de cruceta de 1 mm/min. Más preferiblemente, la película de polipropileno tiene un módulo de tracción de al menos 1900 MPa, incluso más preferiblemente de 1950 MPa, y lo más preferiblemente de al menos 2000 MPa a una razón de estirado de 4 en la dirección de la máquina y una razón de estirado de 4 en la dirección transversal.

Un módulo de tracción bastante alto de este tipo a una razón de estirado de 4 en la dirección de la máquina y una razón de estirado de 4 en la dirección transversal es apreciado puesto que las películas de polipropileno orientadas biaxialmente se alargan comercialmente con una razón de estirado de 4 a 6 en la dirección de la máquina y con una razón de estirado de 5 a 8 en la dirección transversal.

En una realización preferida, la película tiene un esfuerzo de alargamiento de al menos 2,5 MPa en la dirección de la máquina y al menos 2,5 MPa en la dirección transversal a una temperatura de alargamiento de 157°C o menos, más preferiblemente de 152°C o menos, y una razón de estirado de 4 en la dirección de la máquina y en la dirección transversal. Preferiblemente, la temperatura de alargamiento mencionada anteriormente es de al menos 2°C, más preferiblemente de al menos 3°C por debajo de la temperatura de fusión de la película.

Preferiblemente, el polímero de la película según esta invención tiene niveles bajos de impurezas, es decir niveles bajos de residuo de aluminio (Al) y/o niveles bajos de residuo de silicio (Si) y/o niveles bajos de residuo de boro (B). Por consiguiente, los residuos de aluminio del polipropileno pueden reducirse hasta un nivel de 12,00 ppm. Por otra parte, las propiedades de esta invención no se ven influidas de manera perjudicial por la presencia de residuos. Por tanto, en una realización preferida, la película según esta invención comprende un polipropileno que preferiblemente está esencialmente libre de cualquier residuo de boro y/o silicio, es decir, no son detectables residuos de los mismos (el análisis del contenido en residuos se define en la sección de ejemplos). En otra realización preferida, el polipropileno de la película según esta invención comprende boro y/o silicio en cantidades detectables, es decir en cantidades de más de 0,10 ppm de residuos de boro y/o residuos de silicio, todavía más preferiblemente en cantidades de más de 0,20 ppm de residuos de boro y/o residuos de silicio, aún más preferiblemente en cantidades de más de 0,50 ppm de residuos de boro y/o residuos de silicio. En todavía otra realización preferida, el componente de polipropileno de la película según esta invención comprende residuos de Al en una cantidad de más de 12,00 ppm. Aún en otra realización preferida, el componente de polipropileno de la película según esta invención comprende boro y/o silicio en cantidades detectables, es decir en cantidades de más de 0,20 ppm de residuos de boro y/o residuos de silicio, y residuos de aluminio en cantidades de más de 12,00 ppm, más preferiblemente de

más de 25 ppm.

Preferiblemente, la película según esta invención tiene niveles bajos de impurezas, es decir niveles bajos de residuo de aluminio (Al) y/o niveles bajos de residuo de silicio (Si) y/o niveles bajos de residuo de boro (B). Por consiguiente, los residuos de aluminio de la película pueden reducirse hasta un nivel de 12,00 ppm. Por otra parte, las propiedades de esta invención no se ven influidas de manera perjudicial por la presencia de residuos. Por tanto, en una realización preferida la película según esta invención preferiblemente está esencialmente libre de cualquier residuo de boro y/o silicio, es decir no son detectables residuos de los mismos (el análisis del contenido en residuos se define en la sección de ejemplos). En otra realización preferida, la película según esta invención comprende boro y/o silicio en cantidades detectables, es decir en cantidades de más de 0,10 ppm de residuos de boro y/o residuos de silicio, todavía más preferiblemente en cantidades de más de 0,20 ppm de residuos de boro y/o residuos de silicio, aún más preferiblemente en cantidades de más de 0,50 ppm de residuos de boro y/o residuos de silicio. En todavía otra realización preferida, la película según esta invención comprende residuos de Al en una cantidad de más de 12,00 ppm. Aún en otra realización preferida, la película según esta invención comprende boro y/o silicio en cantidades detectables, es decir en cantidades de más de 0,20 ppm de residuos de boro y/o residuos de silicio, y residuos de aluminio en cantidades de más de 12,00 ppm, más preferiblemente de más de 25 ppm.

En una realización preferida, el polipropileno tal como se definió anteriormente (y como se define adicionalmente a continuación) es preferiblemente unimodal. En otra realización preferida, el polipropileno tal como se definió anteriormente (y como se define adicionalmente a continuación) es preferiblemente multimodal, más preferiblemente bimodal.

“Multimodal” o “distribución multimodal” describe una distribución de frecuencia que tiene varios máximos relativos (a diferencia de unimodal que tiene sólo un máximo). En particular, la expresión “modalidad de un polímero” se refiere a la forma de su curva de distribución de peso molecular (MWD), es decir el aspecto del gráfico de la fracción en peso del polímero en función de su peso molecular. Si el polímero se produce en el procedimiento por etapas secuencial, es decir utilizando reactores acoplados en serie, y usando diferentes condiciones en cada reactor, las diferentes fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tienen cada una su propia distribución de peso molecular que pueden diferir considerablemente entre sí. La curva de distribución de peso molecular del polímero final resultante puede observarse en una superposición de las curvas de distribución de peso molecular de la fracción de polímero que, por consiguiente, mostrará máximos más diferenciados, o al menos ampliados de manera distintiva en comparación con las curvas para fracciones individuales.

Un polímero que muestra una curva de distribución de peso molecular de este tipo se denomina bimodal o multimodal, respectivamente.

En caso de que el polipropileno de la película orientada biaxialmente no sea unimodal, preferiblemente es bimodal.

El polipropileno de la película según esta invención puede ser un homopolímero o un copolímero. En caso de que el polipropileno sea unimodal, el polipropileno es preferiblemente un homopolímero de polipropileno. A su vez, en caso de que el polipropileno sea multimodal, más preferiblemente bimodal, el polipropileno puede ser un homopolímero de polipropileno así como un copolímero de polipropileno. Sin embargo, se prefiere en particular que en caso de que el polipropileno sea multimodal, más preferiblemente bimodal, el polipropileno sea un homopolímero de polipropileno. Además se prefiere que al menos una de las fracciones del polipropileno multimodal sea un polipropileno ramificado de cadena corta, preferiblemente un homopolímero de polipropileno ramificado de cadena corta, tal como se definió anteriormente.

El polipropileno de la película según esta invención es lo más preferiblemente un homopolímero de polipropileno unimodal.

La expresión homopolímero de polipropileno tal como se usa en esta invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir de al menos el 97% en peso, preferiblemente de al menos el 99% en peso, y lo más preferiblemente de al menos el 99,8% en peso en unidades de propileno. En una realización preferida, sólo son detectables unidades de propileno en el homopolímero de polipropileno. El contenido en comonomero puede determinarse con espectroscopia infrarroja con FT, tal como se describe más adelante en los ejemplos.

En caso de que el polipropileno de la película según esta invención sea un copolímero de polipropileno multimodal o bimodal, se prefiere que el comonomero sea etileno. Sin embargo, también son adecuados otros comonomeros conocidos en la técnica. Preferiblemente, la cantidad total de comonomero, más preferiblemente etileno, en el copolímero de propileno es de hasta el 30% en peso, más preferiblemente de hasta el 25% en peso.

En una realización preferida, el copolímero de polipropileno multimodal o bimodal es un copolímero de polipropileno que comprende una matriz de homopolímero de polipropileno que es un polipropileno ramificado de cadena corta tal como se definió anteriormente y un caucho de etileno-propileno (EPR).

La matriz de homopolímero de polipropileno puede ser unimodal o multimodal, es decir bimodal. Sin embargo, se prefiere que la matriz de homopolímero de polipropileno sea unimodal.

5 Preferiblemente, el caucho de etileno-propileno (EPR) en el copolímero de polipropileno multimodal o bimodal total es de hasta el 80% en peso. Más preferiblemente, la cantidad de caucho de etileno-propileno (EPR) en el copolímero de polipropileno multimodal o bimodal total está en el intervalo del 20 al 80% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 30 al 60% en peso.

Además, se prefiere que el copolímero de polipropileno multimodal o bimodal comprenda una matriz de homopolímero de polipropileno que es un polipropileno ramificado de cadena corta tal como se definió anteriormente y un caucho de etileno-propileno (EPR) con un contenido en etileno de hasta el 50% en peso.

10 Además, se prefiere que el polipropileno tal como se definió anteriormente se produzca en presencia del catalizador tal como se define a continuación. Además, para la producción del polipropileno tal como se definió anteriormente, se usa preferiblemente el procedimiento tal como se establece a continuación.

15 El polipropileno de la película orientada biaxialmente según esta invención se ha obtenido en particular mediante un nuevo sistema de catalizador. Este nuevo sistema de catalizador comprende un catalizador simétrico, mediante lo cual el sistema de catalizador tiene una porosidad de menos de 1,40 ml/g, más preferiblemente de menos de 1,30 ml/g y lo más preferiblemente de menos de 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido según la norma DIN 66135 (N<sub>2</sub>). En otra realización preferida, la porosidad no puede detectarse cuando se determina con el método aplicado según la norma DIN 66135 (N<sub>2</sub>).

20 Un catalizador simétrico según esta invención es un compuesto de metalloceno que tiene una simetría en C<sub>2</sub>. Preferiblemente, el metalloceno simétrico en C<sub>2</sub> comprende dos ligandos orgánicos idénticos, todavía más preferiblemente comprende sólo dos ligando orgánicos que son idénticos, aún más preferiblemente comprende sólo dos ligando orgánicos que son idénticos y están unidos a través de un puente.

Dicho catalizador simétrico es preferiblemente un catalizador de un único sitio (SSC).

25 Debido al uso del sistema de catalizador con una porosidad muy baja que comprende un catalizador simétrico, es posible la fabricación del polipropileno ramificado de cadena corta definido anteriormente.

Además se prefiere que el sistema de catalizador tenga un área superficial inferior a 25 m<sup>2</sup>/g, aún más preferido inferior a 20 m<sup>2</sup>/g, todavía más preferido inferior a 15 m<sup>2</sup>/g, aún todavía inferior a 10 m<sup>2</sup>/g y lo más preferido inferior a 5 m<sup>2</sup>/g. El área superficial según esta invención se mide según la norma ISO 9277 (N<sub>2</sub>).

30 En particular se prefiere que el sistema catalítico según esta invención comprenda un catalizador simétrico, es decir un catalizador tal como se definió anteriormente y en más detalle más adelante, y tiene una porosidad no detectable cuando se aplica el método según la norma DIN 66135 (N<sub>2</sub>) y tiene un área superficial medida según la norma ISO 9277 (N<sub>2</sub>) de menos del 5 m<sup>2</sup>/g.

Preferiblemente, el compuesto de catalizador simétrico, es decir el metalloceno simétrico en C<sub>2</sub>, tiene la fórmula (I):



35 en la que

M es Zr, Hf o Ti, más preferiblemente Zr, y

X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ

R es un grupo en puente que une los dos ligandos Cp

40 Cp es un ligando orgánico seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahydroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido,

con la condición de que ambos ligandos Cp se seleccionen del grupo indicado anteriormente y ambos ligandos Cp sean químicamente iguales, es decir sean idénticos.

45 El término "ligando σ" se entiende en la descripción global de manera conocida, es decir un grupo unido al metal en uno o más lugares a través de un enlace sigma. Un ligando aniónico monovalente preferido es un halógeno, en

particular cloro (Cl).

Preferiblemente, el catalizador simétrico es de fórmula (I) indicada anteriormente, en la que M es Zr y cada X es Cl.

Preferiblemente, ambos ligandos Cp idénticos están sustituidos.

- 5 El uno o más sustituyentes opcionales unidos a ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo pueden seleccionarse de un grupo que incluye halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en el resto de anillo, heteroarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, -SiR<sup>3</sup><sub>3</sub>, -OSiR<sup>3</sup><sub>3</sub>, -SR<sup>2</sup>, -PR<sup>2</sup><sub>2</sub> y -NR<sup>2</sup><sub>2</sub>, en los que cada R<sup>2</sup> es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>.
- 10 Más preferiblemente, ambos ligandos Cp idénticos son restos indenilo en los que cada resto indenilo porta uno o dos sustituyentes tal como se definió anteriormente. Más preferiblemente, cada uno de los ligandos Cp idénticos es un resto indenilo que porta dos sustituyentes tal como se definió anteriormente, con la condición de que los sustituyentes se eligen de tal manera que ambos ligandos Cp son de la misma estructura química, es decir ambos ligandos Cp tienen los mismos sustituyentes unidos químicamente al mismo resto indenilo.
- 15 Todavía más preferiblemente, ambos Cp idénticos son restos indenilo en los que los restos indenilo comprenden al menos en el anillo de cinco miembros del resto indenilo, más preferiblemente en la posición 2, un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo, tal como alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo y trialquiloxisiloxilo, en los que cada alquilo se selecciona independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tal como metilo o etilo, con la condición de que los restos indenilo de ambos Cp sean de la misma estructura química, es decir que ambos ligandos Cp tengan los mismos sustituyentes unidos químicamente al mismo resto indenilo.
- 20 Todavía más preferido ambos Cp idénticos son restos indenilo en los que los restos indenilo comprenden al menos en el anillo de seis miembros del resto indenilo, más preferiblemente en la posición 4, un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un resto de anillo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, tal como fenilo o naftilo, preferiblemente fenilo, que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, tal como alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y un resto de anillo heteroaromático, con la condición de que los restos indenilo de ambos Cp sean de la misma estructura química, es decir que ambos ligandos Cp tengan los mismos sustituyentes unidos químicamente al mismo resto indenilo.
- 25 Aún más preferiblemente, ambos Cp idénticos son restos indenilo en los que los restos indenilo comprenden en el anillo de cinco miembros del resto indenilo, más preferiblemente en la posición 2, un sustituyente y en el anillo de seis miembros del resto indenilo, más preferiblemente en la posición 4, un sustituyente adicional, en los que el sustituyente del anillo de cinco miembros se selecciona del grupo que consiste en alquilo, tal como alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo y trialquiloxisiloxilo y el sustituyente adicional del anillo de seis miembros se selecciona del grupo que consiste en un resto de anillo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, tal como fenilo o naftilo, preferiblemente fenilo, que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, tal como alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y un resto de anillo heteroaromático, con la condición de que los restos indenilo de ambos Cp sean de la misma estructura química, es decir que ambos ligandos Cp tengan los mismos sustituyentes unidos químicamente al mismo resto indenilo.
- 30
- 35

En relación con el resto "R", se prefiere que "R" tenga la fórmula (II)



en la que

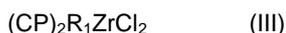
Y es C, Si o Ge, y

- 40 R' es alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o arilalquilo o trimetilsililo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>.

En caso de que ambos ligandos Cp del catalizador simétrico tal como se definió anteriormente, en particular en caso de que dos restos indenilo estén unidos con un elemento de puente R, el elemento de puente R normalmente está situado en la posición 1. El elemento de puente R puede contener uno o más átomos de puente seleccionados de por ejemplo C, Si y/o Ge, preferiblemente de C y/o Si. Un puente R preferible es -Si(R')<sub>2-</sub>, en el que R' se selecciona independientemente de uno o más de por ejemplo trimetilsililo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, tal como arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, o C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, tal como arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, en el que alquilo como tal o como parte de arilalquilo es preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tal como etilo o metilo, preferiblemente metilo, y arilo es preferiblemente fenilo. El puente -Si(R')<sub>2-</sub> es preferiblemente por ejemplo -Si(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2-</sub>, -Si(fenil)<sub>2-</sub> o -Si(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(fenil)-, tal como -Si(Me)<sub>2-</sub>.

45

- 50 En una realización preferida, el catalizador simétrico, es decir el metalloceno simétrico en C<sub>2</sub>, se define mediante la fórmula (III)



en la que

5 ambos Cp se coordinan con M y se seleccionan del grupo que consiste en ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahidroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido,

con la condición de que ambos ligandos Cp sean químicamente iguales, es decir sean idénticos, y

R es un grupo en puente que une dos ligandos L,

en la que R se define mediante la fórmula (II)



10 en la que

Y es C, Si o Ge, y

R' es alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>.

15 Más preferiblemente, el catalizador simétrico se define mediante la fórmula (III), en la que ambos Cp se seleccionan del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido.

En una realización preferida, el catalizador simétrico es bicloruro de dimetilsilil(2-metil-4-fenil-indenil)<sub>2</sub>circonio. Más preferido, dicho catalizador simétrico no está soportado sobre sílice.

Los componentes de catalizador simétrico descritos anteriormente se preparan según los métodos descritos en el documento WO 01/48034.

20 En particular se prefiere que el catalizador simétrico pueda obtenerse mediante la tecnología de solidificación en emulsión tal como se describe en el documento WO 03/051934. Este documento se incluye en el presente documento en su totalidad como referencia. Por tanto, el catalizador simétrico está preferiblemente en forma de partículas de catalizador sólidas, que pueden obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas de

a) preparar una disolución de uno o más componentes de catalizador simétrico;

25 b) dispersar dicha disolución en un disolvente inmiscible con la misma para formar una emulsión en la que dicho uno o más componentes de catalizador están presentes en las gotitas de la fase dispersa,

c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotitas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

30 Preferiblemente, se usa un disolvente, más preferiblemente un disolvente orgánico, para formar dicha disolución. Todavía más preferiblemente, el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en un alcano lineal, alcano cíclico, alqueno lineal, alqueno cíclico, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

35 Además, el disolvente inmiscible que forma la fase continua es un disolvente inerte, más preferiblemente el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, todavía más preferiblemente, el disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semifluorado, altamente fluorado o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. Se prefiere en particular, que dicho disolvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferiblemente perfluoroalcanos, perfluoroalquenos o perfluorocicloalcanos C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>, más preferido perfluoroalcanos, perfluoroalquenos o perfluorocicloalcanos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, particularmente preferido perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro(metilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

40 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. Puede usarse un emulsionante para formar la emulsión. Tras la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma *in situ* a partir de componentes de catalizador en dicha disolución.

En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tengan ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser por ejemplo un tensioactivo a base de hidrocarburos interrumpido opcionalmente con (a) heteroátomo(s), preferiblemente hidrocarburos halogenados que tienen opcionalmente un grupo funcional, preferiblemente hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados tal como se conoce en la técnica. Alternativamente, el agente emulsionante puede prepararse durante la preparación de la emulsión, por ejemplo haciendo reaccionar un precursor de tensioactivo con un compuesto de la disolución de catalizador. Dicho precursor de tensioactivo puede ser un hidrocarburo halogenado con al menos un grupo funcional, por ejemplo un alcohol de C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> altamente fluorado, que reacciona por ejemplo con un componente de cocatalizador, tal como aluminóxano.

En principio, puede usarse 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 tanto, la emulsión se somete a un cambio gradual de temperatura de hasta 10°C/min, preferiblemente de 0,5 a 6°C/min y más preferiblemente de 1 a 5°C/min. Incluso más preferido, la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40°C, preferiblemente de más de 50°C en el plazo de menos de 10 segundos, preferiblemente menos de 6 segundos.

Las partículas recuperadas tienen preferiblemente un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 µm, más preferiblemente de 10 a 100 µm.

Además, la forma de las partículas solidificadas tienen preferiblemente una forma esférica, una distribución de tamaño de partícula predeterminada y un área superficial tal como se mencionó anteriormente de preferiblemente menos de 25 m<sup>2</sup>/g, todavía más preferiblemente menos de 20 m<sup>2</sup>/g, aún más preferiblemente menos de 15 m<sup>2</sup>/g, aún todavía más preferiblemente menos de 10 m<sup>2</sup>/g y lo más preferiblemente menos de 5 m<sup>2</sup>/g, obteniéndose dichas partículas mediante el procedimiento tal como se describió anteriormente.

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

Los componentes de catalizador simétrico descritos anteriormente se preparan según los métodos descritos en el documento WO 01/48034.

Tal como se mencionó anteriormente, el sistema de catalizador puede comprender además un activador como cocatalizador, tal como se describe en el documento WO 03/051934, que se incluye en el presente documento con referencia.

Como cocatalizadores para metalocenos y no metalocenos, si se desea, se prefieren los aluminóxanos, en particular los alquilaluminóxanos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, lo más particularmente metilaluminóxano (MAO). Tales aluminóxanos pueden usarse como el único cocatalizador o junto con otro(s) cocatalizador(es). Por tanto, aparte de o además de los aluminóxanos, pueden usarse otros activadores de catalizadores de formación de complejos catiónicos. Dichos activadores están disponibles comercialmente o pueden prepararse según la bibliografía de la técnica anterior.

En el documento WO 94/28034 se describen cocatalizadores de aluminóxano adicionales que se incorporan al presente documento como referencia. Estos son oligómeros lineales o cíclicos que tienen hasta 40, preferiblemente de 3 a 20, unidades de repetición de -(Al(R''')O)- (en las que R''' es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> (preferiblemente metilo) o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> o mezclas de los mismos).

El uso y las cantidades de tales activadores están dentro de los conocimientos de un experto en el campo. Como ejemplo, con los activadores de boro, puede usarse una razón de 5:1 a 1:5, preferiblemente de 2:1 a 1:2, tal como de 1:1, del metal de transición con respecto al activador de boro. En el caso de los aluminóxanos preferidos, tal como el metilaluminóxano (MAO), la cantidad de Al, proporcionada por el aluminóxano, puede elegirse para proporcionar una razón molar de Al:metal de transición por ejemplo en el intervalo de 1 a 10000, de manera adecuada de 5 a 8000, preferiblemente de 10 a 7000, por ejemplo de 100 a 4000, tal como de 1000 a 3000. Normalmente, en el caso de un catalizador sólido (heterogéneo) la razón está preferiblemente por debajo de 500.

La cantidad de cocatalizador que va a emplearse en el catalizador de la invención es por tanto variable, y depende de las condiciones y del compuesto de metal de transición particular elegido de manera bien conocida por un experto en la técnica.

Cualquier componente adicional que vaya a estar contenido en la disolución que comprende el compuesto de transición orgánico puede añadirse a dicha disolución antes o, alternativamente, después de la etapa de dispersión.

Además, la presente invención se refiere al uso del sistema de catalizador definido anteriormente para la producción

de un polipropileno según esta invención.

Además, la presente invención se refiere al procedimiento para producir el polipropileno de la invención, mediante lo cual se emplea el sistema de catalizador tal como se definió anteriormente. Además se prefiere que la temperatura de procedimiento sea superior a 60°C. Preferiblemente, el procedimiento es un procedimiento de múltiples fases para obtener polipropileno multimodal tal como se definió anteriormente.

Los procedimientos de múltiples fases incluyen también reactores en masa/fase gaseosa conocidos como reactores en fase gaseosa de múltiples zonas para producir polímero de propileno multimodal.

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

Los polímeros multimodales pueden producirse según varios procedimientos que se describen, por ejemplo en los documentos WO 92/12182, EP 0 887 379 y WO 97/22633.

Un polipropileno multimodal según esta invención se produce preferiblemente en un procedimiento de múltiples fases en una secuencia de reacción de múltiples fases tal como se describe en el documento WO 92/12182. El contenido de este documento se incluye en el presente documento como referencia.

Se conoce previamente producir polipropileno multimodal, en particular bimodal, en dos o más reactores conectados en serie, es decir en diferentes etapas (a) y (b).

Según la presente invención, las principales fases de polimerización se llevan a cabo preferiblemente como una combinación de una polimerización en masa/polimerización en fase gaseosa.

Las polimerizaciones en masa se realizan preferiblemente en un denominado reactor en bucle.

Para producir el polipropileno multimodal según esta invención, se prefiere un modo flexible. Por este motivo, se prefiere que la composición se produzca en dos fases de polimerización principales en combinación de reactor en bucle/reactor en fase gaseosa.

De manera opcional y preferible, el procedimiento también puede comprender una etapa de prepolimerización de manera conocida en el campo y que puede preceder a la etapa de polimerización (a).

Si se desea, puede incorporarse un componente de comonomero elastomérico adicional, denominado componente de caucho de etileno-propileno (EPR) como en esta invención, en la matriz de homopolímero de polipropileno obtenida para formar un copolímero de propileno tal como se definió anteriormente. El componente de caucho de etileno-propileno (EPR) puede producirse preferiblemente tras la etapa de polimerización en fase gaseosa (b) en una segunda polimerización posterior o en polimerizaciones en fase gaseosa adicionales usando uno o más reactores en fase gaseosa.

El procedimiento es preferiblemente un procedimiento continuo.

Preferiblemente, en el procedimiento para producir el polímero de propileno tal como se definió anteriormente, las condiciones para el reactor en masa de la etapa (a) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 40°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, de 70 a 90°C,

- la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 30 bar y 60 bar,

- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de manera conocida *per se*.

Posteriormente, se transfiere la mezcla de reacción procedente del reactor en masa (en masa) (etapa a) al reactor en fase gaseosa, es decir a la etapa (b), mediante lo cual las condiciones en la etapa (b) son preferiblemente las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 130°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C,

- la presión está dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, preferiblemente entre 15 bar y 35 bar,

- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de manera conocida *per se*.

El tiempo de residencia puede variar en ambas zonas del reactor. En una realización del procedimiento para producir el polímero de propileno, el tiempo de residencia en el reactor en masa, por ejemplo el bucle, está en el intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo de 0,5 a 2 horas y el tiempo de residencia en el reactor en fase gaseosa será generalmente de 1 a 8 horas.

- 5 Si se desea, la polimerización puede efectuarse de manera conocida en condiciones supercríticas en el reactor en masa, preferiblemente en bucle, y/o como un modo condensado en el reactor en fase gaseosa.

- 10 El procedimiento de la invención o cualquier realización de la misma anterior permite un medio sumamente viable para producir y adaptar adicionalmente la composición de polímero de propileno dentro de la invención, por ejemplo pueden ajustarse o controlarse las propiedades de la composición de polímero de manera conocida por ejemplo con uno o más de los siguientes parámetros de procedimiento: temperatura, alimentación de hidrógeno, alimentación de comonomero, alimentación de propileno por ejemplo en el reactor en fase gaseosa, catalizador, el tipo y la cantidad de un donador externo (si se usa), dividido entre componentes.

El procedimiento anterior permite medios muy viables para obtener el polipropileno preparado en el reactor tal como se definió anteriormente.

- 15 Según una primera realización de la presente invención, el objeto explicado resumidamente antes se soluciona proporcionado una película de polipropileno orientada biaxialmente en la que la película tiene

a) componentes solubles en xileno de menos del 1,35% en peso, y

b) una distribución de peso molecular (MWD) medida según la norma ISO 16014 en el intervalo de 1,00 a 4,00, y

- 20 c) un módulo de tracción de al menos 1800 MPa a una razón de estirado de 4 en la dirección de la máquina y una razón de estirado de 4 en la dirección transversal, en la que el módulo de tracción se mide según la norma ISO 527-3 a una velocidad de cruceta de 1 mm/min.

La cantidad específica de componentes solubles en xileno en combinación con el módulo de tracción tal como se especificó anteriormente permite mejorar el equilibrio de propiedades de procesamiento y rigidez de la película final.

- 25 En una realización preferida, la película tiene componentes solubles en xileno en el intervalo del 0,5% en peso a menos del 1,35% en peso, más preferiblemente del 0,60% en peso a menos del 1,35% en peso, y lo más preferiblemente del 0,60% en peso al 1,00% en peso.

- 30 Preferiblemente, la película de polipropileno orientada biaxialmente de la presente invención tiene un módulo de tracción de al menos 2000 MPa a una razón de estirado de 4 en la dirección de la máquina y una razón de estirado de 4 en la dirección transversal. Más preferiblemente, la película de polipropileno tiene un módulo de tracción de al menos 2300 MPa, incluso más preferiblemente de 2500 MPa a una razón de estirado de 4 en la dirección de la máquina y una razón de estirado de 4 en la dirección transversal.

- 35 En una realización preferida, la película de la presente invención tiene un esfuerzo de alargamiento de al menos 2,5 MPa en la dirección de la máquina y de al menos 2,5 MPa en la dirección transversal a una temperatura de alargamiento de 152°C o menos y una razón de estirado de 4 en la dirección de la máquina y en la dirección transversal. Preferiblemente, la temperatura de alargamiento mencionada anteriormente es de al menos 2°C, más preferiblemente de al menos 3°C por debajo de la temperatura de fusión de la película.

Con respecto a las propiedades del componente de polipropileno de la segunda realización, se hace referencia a las afirmaciones proporcionadas anteriormente cuando se comentó la primera realización.

- 40 La película de polipropileno orientada biaxialmente puede prepararse mediante procedimientos de estirado convencionales conocidos en la técnica. Normalmente, se prepara una película colada en primer lugar mediante extrusión de gránulos de polipropileno. Las películas coladas preparadas normalmente pueden tener un grosor de 50-100  $\mu\text{m}$  tal como se usa para el alargamiento de película adicional. Posteriormente, puede prepararse un producto principal de películas coladas a partir de varias láminas de película colada hasta lograr un grosor de producto principal específico, por ejemplo de 700-1000  $\mu\text{m}$ . La temperatura de alargamiento se fija normalmente a una temperatura ligeramente por debajo del punto de fusión, por ejemplo 2-4°C por debajo del punto de fusión, y la película se alarga a una razón de estirado específica en la dirección de la máquina y la dirección transversal.

Ahora se describirá la presente invención en mayor detalle mediante los ejemplos siguientes.

## Ejemplos

## 1. Definiciones/métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención así como a los ejemplos siguientes, a menos que se defina de otro modo.

### A. Concentración de péntadas

- 5 Para el análisis de concentración de mesopéntadas, también denominado en el presente documento análisis de concentración de péntadas, se realiza el análisis de asignación según T Hayashi, Pentad concentration, R. Chujo y T. Asakura, *Polymer* 29 138-43 (1988) y Chujo R, *et al.*, *Polymer* 35 339 (1994).

### B. Índice de multirramificación

#### 1. Adquisición de datos experimentales

- 10 Se funde el polímero a  $T=180^{\circ}\text{C}$  y se alarga con la plataforma de pruebas universal SER tal como se describe más adelante a velocidades de deformación de  $d\varepsilon/dt = 0,1, 0,3, 1,0, 3,0$  y  $10 \text{ s}^{-1}$  en experimentos posteriores. El método para adquirir los datos sin procesar se describe en Sentmanat *et al.*, *J. Rheol.* 2005, Measuring the Transient Elongational Rheology of Polyethylene Melts Using the SER Universal Testing Platform.

#### Configuración experimental

- 15 Se usan un dispositivo Paar Physica MCR300, equipado con una unidad de control de temperatura TC30 y un horno CTT600 (calentamiento por convección y radiación) y un dispositivo extensional SERVP01-025 con sensor de temperatura y un software RHEOPLUS/32 v2.66.

#### Preparación de la muestra

- 20 Se moldean por compresión gránulos estabilizados a  $220^{\circ}\text{C}$  (tiempo de gelificación 3 min, tiempo de presión 3 min, tiempo de moldeo total  $3+3 = 6$  min) en un molde a una presión suficiente para evitar burbujas en la muestra, se enfría hasta temperatura ambiente. A partir de una placa preparada de este tipo de 0,7 mm de grosor, se cortan bandas de una anchura de 10 mm y una longitud de 18 mm.

#### Comprobación del dispositivo SER

- 25 Debido a las pequeñas fuerzas que actúan sobre las muestras sometidas a alargamiento hasta obtener grosores delgados, cualquier fricción esencial del dispositivo deterioraría la precisión de los resultados y tiene que evitarse.

Para asegurarse de que la fricción del dispositivo es inferior a un umbral de  $5 \times 10^{-3}$  mNm (milli-Newton-metro) que se requiere para mediciones precisas y correctas, se realiza el siguiente procedimiento de comprobación antes de cada medición:

- 30
- El dispositivo se fija a una temperatura de prueba ( $180^{\circ}\text{C}$ ) durante un mínimo de 20 minutos sin muestra en presencia de pinzas
  - Se realiza una prueba convencional con  $0,3 \text{ s}^{-1}$  con el dispositivo a la temperatura de prueba ( $180^{\circ}\text{C}$ )
  - Se registra el par motor (medido en mNm) y se representa gráficamente frente al tiempo
  - El par motor no debe superar un valor de  $5 \times 10^{-3}$  mNm para asegurarse de que la fricción del dispositivo está en un intervalo aceptablemente bajo

#### 35 Realización del experimento

Se calienta el dispositivo durante 20 min hasta la temperatura de prueba ( $180^{\circ}\text{C}$  medida con el termopar unido al dispositivo SER) con pinzas pero sin muestra. Posteriormente, la muestra (0,7 x 10 x 18 mm), preparada tal como se describió anteriormente, se sujeta con pinzas al dispositivo caliente. Se permite que la muestra se funda durante 2 minutos +/- 20 segundos antes de comenzar el experimento.

- 40 Durante el experimento de alargamiento bajo atmósfera inerte (nitrógeno) a velocidad de tensión de Hencky constante, se registra el par motor en función del tiempo en condiciones isotérmicas (medidas y controladas con el termopar unido al dispositivo SER).

Tras el alargamiento, se abre el dispositivo y se inspecciona la película sometida a alargamiento (que se enrolla en los tambores). Se requiere una extensión homogénea. Puede determinarse visualmente a partir de la forma de la película sometida a alargamiento en los tambores si el alargamiento de la muestra ha sido homogéneo o no. La cinta debe enrollarse de manera simétrica sobre ambos tambores, pero también de manera simétrica en la pita superior e inferior de la muestra.

Si se confirma el alargamiento simétrico por la presente, se calcula la viscosidad de elongación transitoria a partir del par motor registrado tal como se explica resumidamente a continuación.

## 2. Evaluación

Para cada una de las diferentes velocidades de tensión  $d\varepsilon/dt$  aplicadas, se representa gráficamente la función de crecimiento por esfuerzo de tracción  $\eta_E^+$  ( $d\varepsilon/dt$ , t) resultante frente a la tensión de Hencky  $\varepsilon$  total para determinar el comportamiento de endurecimiento por tensión de la masa fundida, véase la figura 1.

En el intervalo de tensiones de Hencky de entre 1,0 y 3,0, la función de crecimiento por esfuerzo de tracción  $\eta_E^+$  puede ajustarse bien con una función

$$\eta_E^+(\dot{\varepsilon}, \varepsilon) = c_1 \cdot \varepsilon^{c_2}$$

en la que  $c_1$  y  $c_2$  son variables de ajuste. Tal  $c_2$  derivada es una medida del comportamiento de endurecimiento por tensión de la masa fundida y se denomina índice de endurecimiento por tensión *SHI*.

Dependiendo de la arquitectura del polímero, *SHI* puede

- ser independiente de la velocidad de tensión (materiales lineales, estructuras en Y o H)

- aumentar con la velocidad de tensión (estructuras con ramificación de cadena, hiperramificadas o multirramificadas).

Esto se ilustra en la figura 2.

Para el polietileno, se conocen bien estructuras lineales (HDPE), ramificadas de cadena corta (LLDPE) e hiperramificadas (LDPE) y por tanto se usan para ilustrar los datos analíticos estructurales basándose en los resultados sobre la viscosidad extensional. Se comparan con un polipropileno con estructuras en Y y H con respecto a su cambio en el comportamiento de endurecimiento por tensión en función de la velocidad de tensión, véase la figura 2 y la tabla 1.

Para ilustrar la determinación de *SHI* a diferentes velocidades de tensión así como el índice de multirramificación (*MBI*), se examinan cuatro polímeros de arquitectura de cadena conocida con el procedimiento analítico descrito anteriormente.

El primer polímero es un homopolímero de polipropileno con forma de H e Y preparado según el documento EP 879 830 ("A"). Tiene una MFR230/2,16 de 2,0 g/10 min, un módulo de tracción de 1950 MPa y un índice de ramificación  $g'$  de 0,7.

El segundo polímero es un LDPE hiperramificado comercial, Borealis "B", preparado en un procedimiento de alta presión conocido en la técnica. Tiene una MFR190/2,16 de 4,5 y una densidad de 923 kg/m<sup>3</sup>.

El tercer polímero es un LLDPE ramificado de cadena corta, Borealis "C", preparado en un procedimiento de baja presión conocido en la técnica. Tiene una MFR190/2,16 de 1,2 y una densidad de 919 kg/m<sup>3</sup>.

El cuarto polímero es un HDPE lineal, Borealis "D", preparado en un procedimiento de baja presión conocido en la técnica. Tiene una MFR190/2,16 de 4,0 y una densidad de 954 kg/m<sup>3</sup>.

Los cuatro materiales de arquitectura de cadena conocida se investigan por medio de la medición de la viscosidad de elongación transitoria a 180°C a velocidades de tensión de 0,10, 0,30, 1,0, 3,0 y 10 s<sup>-1</sup>. Los datos obtenidos (viscosidad de elongación transitoria frente a tensión de Hencky) se ajustan con una función

$$\eta_E^+ = c_1 * \epsilon^{c_2}$$

5 para cada una de las velocidades de tensión mencionadas. Los parámetros  $c_1$  y  $c_2$  se encuentran a través de la representación gráfica del logaritmo de la viscosidad de elongación transitoria frente al logaritmo de la tensión de Hencky y realizando un ajuste lineal de estos datos aplicando el método de mínimos cuadrados. El parámetro  $c_1$  se calcula a partir de la ordenada en el origen del ajuste lineal de los datos  $\lg(\eta_E^+)$  frente a  $\lg(\epsilon)$  a partir de

$$C_1 = 10^{\text{ordenada en el origen}}$$

y  $c_2$  es el índice de endurecimiento por tensión ( $SHI$ ) a la velocidad de tensión particular.

Este procedimiento se realiza para las cinco velocidades de tensión y por tanto se determinan  $SHI@0,1s^{-1}$ ,  $SHI@0,3s^{-1}$ ,  $SHI@1,0s^{-1}$ ,  $SHI@3,0s^{-1}$ ,  $SHI@10s^{-1}$ , véase la figura 1.

$d\epsilon/dt$	$\lg(d\epsilon/dt)$	Propiedad	Ramificado en Y y H A	Multiramificado B	Ramificado de cadena corta C	Lineal D
0,1	-1,0	$SHI@0,1s^{-1}$	2,05	-	0,03	0,03
0,3	-0,5	$SHI@0,3s^{-1}$	-	1,36	0,08	0,03
1	0,0	$SHI@1,0s^{-1}$	2,19	1,65	0,12	0,11
3	0,5	$SHI@3,0s^{-1}$	-	1,82	0,18	0,01
10	1,0	$SNI@10s^{-1}$	2,14	2,06	-	-

10 A partir del comportamiento de endurecimiento por tensión medido mediante los valores de  $SHI@1s^{-1}$  ya puede distinguirse claramente entre dos grupos de polímeros: los lineales y ramificados de cadena corta tienen un  $SHI@1s^{-1}$  significativamente menor de 0,30. En cambio, los materiales ramificados en Y y H, así como los hiperramificados tienen un  $SHI@1s^{-1}$  significativamente mayor de 0,30.

15 En comparación con el índice de endurecimiento por tensión a esas cinco velocidades de tensión  $\dot{\epsilon}_H$  de 0,10, 0,30, 1,0, 3,0 y 10  $s^{-1}$ , la pendiente de  $SHI$  en función del logaritmo de  $\dot{\epsilon}_H$ ,  $\lg(\dot{\epsilon}_H)$  es una medida característica de la multiramificación. Por tanto, se calcula el índice de multiramificación ( $MBI$ ) a partir de la pendiente de una curva de ajuste lineal de  $SHI$  frente a  $\lg(\dot{\epsilon}_H)$ :

$$SHI(\dot{\epsilon}_H) = c_3 + MBI * \lg(\dot{\epsilon}_H)$$

20 Los parámetros  $c_3$  y  $MBI$  se encuentran a través de la representación gráfica de  $SHI$  frente al logaritmo de la velocidad de tensión de Hencky  $\lg(\dot{\epsilon}_H)$  y realizando un ajuste lineal de estos datos aplicando el método de mínimos cuadrados. Véase la figura 2.

Propiedad	Ramificado en Y y H A	Multiramificado B	Ramificado de cadena corta C	Lineal D
$MBI$	0,04	0,45	0,10	0,01

25 El índice de multiramificación  $MBI$  permite distinguir ahora entre polímeros ramificados en Y o H que muestran un  $MBI$  menor de 0,05 y polímeros hiperramificados que muestran un  $MBI$  mayor de 0,15. Además, permite distinguir entre polímeros ramificados de cadena corta con  $MBI$  mayor de 0,10 y materiales lineales que tienen un  $MBI$  menor de 0,10.

Combinando ambos, el índice de endurecimiento por tensión y el índice de multiramificación, puede evaluarse la arquitectura de cadena tal como se indica en la tabla 3:

Tabla 3: Índice de endurecimiento por tensión ( $SHI$ ) e índice de multiramificación ( $MBI$ ) para diversas arquitecturas de cadena

Propiedad	Ramificado en Y y H	Multiramificado	Ramificado de cadena corta	Lineal
$SHI@1,0s^{-1}$	>0,30	>0,30	≤0,30	≤0,30
$MBI$	≤0,10	>0,10	>0,10	≤0,10

## C. Análisis elemental

El análisis elemental descrito a continuación se usa para determinar el contenido de residuos elementales que se original principalmente a partir del catalizador, especialmente los residuos de Al, B y Si en el polímero. Dichos residuos de Al, B y Si pueden estar en cualquier forma, por ejemplo en forma elemental o iónica, que pueden recuperarse y detectarse a partir del polipropileno usando el método de ICP descrito a continuación. El método también puede usarse para determinar el contenido en Ti del polímero. Se entiende que también pueden usarse otros métodos conocidos que darían como resultado resultados similares.

Espectrometría de ICP (emisión de plasma de acoplamiento inductivo)

Instrumento de ICP: El instrumento para la determinación del contenido en Al, B y Si es un dispositivo de ICP Optima 2000 DV, PSN 620785 (proveedor Perkin Elmer Instruments, Bélgica) con software del instrumento.

Los límites de detección son 0,10 ppm (Al), 0,10 ppm (B), 0,10 ppm (Si).

En primer lugar se incineró la muestra de polímero de manera conocida, entonces se disolvió en un disolvente ácido apropiado. Las diluciones de los patrones para la curva de calibración se disuelven en el mismo disolvente que la muestra y las concentraciones se eligen de modo que la concentración de la muestra se encuentre dentro de la curva de calibración patrón.

ppm: significa partes por millón en peso

Contenido en ceniza: El contenido en ceniza se mide según la norma ISO 3451-1 (1997).

Ceniza calculada, contenido en Al, Si y B:

La ceniza y los elementos enumerados anteriormente, Al y/o Si y/o B también pueden calcularse a partir de un polipropileno basándose en la actividad de polimerización del catalizador tal como se ejemplifica en los ejemplos. Estos valores darían el límite superior de la presencia de dichos residuos que se originan a partir del catalizador.

Por tanto, el residuo de catalizador estimado se basa en la composición del catalizador y en la productividad de polimerización, pudiendo estimarse los residuos de catalizador en el polímero según:

$$\text{Residuos de catalizador totales [ppm]} = 1/\text{productividad [kg}_{pp}/\text{g}_{\text{catalizador}}] \times 100$$

Residuos de Al [ppm] =  $W_{Al, \text{ catalizador}} [\%] \times \text{residuos de catalizador totales [ppm]}/100$

Residuos de Zr [ppm] =  $W_{Zr, \text{ catalizador}} [\%] \times \text{residuos de catalizador totales [ppm]}/100$

(También se aplican cálculos similares para residuos de B, Cl y Si)

Contenido en residuos de cloro: El contenido de residuos de Cl se mide a partir de muestras de manera conocida usando espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF). El instrumento fue el espectrómetro de fluorescencia de rayos X de Philips PW2400, PSN 620487, (proveedor: Philips, Bélgica) software X47. El límite de detección para el Cl es 1 ppm.

## D. Métodos de medición adicionales

Distribución del tamaño de partícula: La distribución del tamaño de partícula se mide a través de un contador Coulter LS 200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

RMN

Mediciones de espectroscopía de RMN:

Se registraron los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de polipropilenos en un espectrómetro Bruker 400 MHz a 130°C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d<sub>6</sub> (90/10 p/p). Para el análisis de péntadas, la asignación se realiza según los métodos descritos en la bibliografía: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō, y T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) y Chujo R, *et al*, Polymer 35 339 (1994).

La medición mediante RMN se usó para determinar la concentración de péntadas mmmm de manera bien conocida

en la técnica.

5 El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y la distribución de peso molecular (MWD) se determinan mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC) usando un instrumento Waters Alliance GPCV 2000 con viscosímetro en línea. La temperatura del horno es de 140°C. Se usa triclorobenceno como disolvente (norma ISO 16014).

10 Los componentes solubles en xileno (XS, % en peso): Análisis según el método conocido: se disuelven 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C con agitación. Tras 30±2 minutos, se deja enfriar la disolución durante 15 minutos a temperatura ambiente y entonces se deja sedimentar durante 30 minutos a 25±0,5°C. Se filtra la disolución y se evapora en flujo de nitrógeno y se seca el residuo a vacío a 90°C hasta que se alcanza un peso constante.

$$XS\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1),$$

en la que

$m_0$  = cantidad de polímero inicial (g)

$m_1$  = peso de residuo (g)

15  $v_0$  = volumen inicial (ml)

$v_1$  = volumen de muestra analizada (ml)

20 Temperatura de fusión  $T_m$ , temperatura de cristalización  $T_c$  y el grado de cristalinidad: se miden con un dispositivo Mettler TA820 de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en muestras de 5-10 mg. Se obtuvieron tanto curvas de cristalización como de fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10°C/min entre 30°C y 225°C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de endotermas y exotermas.

También se midió la entalpía de fusión y de cristalización ( $H_m$  y  $H_c$ ) mediante el método de DSC según la norma ISO 11357-3.

25 Técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST): La cristalización isotérmica para el análisis de SIST se realizó en un dispositivo de DSC Mettler TA820 en muestras de 3±0,5 mg a temperaturas decrecientes de entre 200°C y 105°C.

(i) Se fundieron las muestras a 225°C durante 5 min,

(ii) entonces se enfriaron con 80°C/min hasta 145°C,

(iii) se mantuvieron durante 2 horas a 145°C,

(iv) entonces se enfriaron con 80°C/min hasta 135°C,

30 (v) se mantuvieron durante 2 horas a 135°C,

(vi) entonces se enfriaron con 80°C/min hasta 125°C,

(vii) se mantuvieron durante 2 horas a 125°C,

(viii) entonces se enfriaron con 80°C/min hasta 115°C,

(ix) se mantuvieron durante 2 horas a 115°C,

35 (x) entonces se enfriaron con 80°C/min hasta 105°C,

(xi) se mantuvieron durante 2 horas a 105°C.

Tras la última etapa, se enfrió la muestra hasta temperatura ambiental y se obtuvo la curva de fusión calentando la muestra enfriada a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 200°C. Todas las mediciones se realizaron en una atmósfera de nitrógeno. Se registra la entalpía de fusión en función de la temperatura y se evalúa a través de la

medición de la entalpía de fusión de fracciones que se funden dentro de los intervalos de temperatura indicados en la tabla 4

La curva de fusión del material cristalizado de este modo puede usarse para calcular la distribución del grosor laminar según la ecuación de Thomson-Gibbs (Ec 1.).

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

5

en la que  $T_0=457$  K,  $\Delta H_0 = 184 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup>,  $\sigma = 0,049,6$  J/m<sup>2</sup> y L es el grosor laminar.

MFR<sub>2</sub>: medida según la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga).

10 El contenido en comonomero se mide con espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con <sup>13</sup>C-RMN. Cuando se midió el contenido de etileno en polipropileno, se preparó una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 μm) mediante prensado en caliente. Se midió el área del pico de absorción de -CH<sub>2</sub>- (800-650 cm<sup>-1</sup>) con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. Se calibró el método mediante datos de contenido de etileno medido mediante <sup>13</sup>C-RMN.

15 Rigidez de la película, TD (dirección transversal), rigidez de la película, MD (dirección de la máquina), elongación a la rotura, TD y elongación a la rotura, MD: se determinan según la norma ISO527-3 (velocidad de cruceta: 1 mm/min).

Turbidez y transparencia: se determinan según la norma ASTM D1003-92 (turbidez).

Viscosidad intrínseca: se mide según la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135°C).

Porosidad: se mide según la norma DIN 66135

Área superficial: se mide según la norma ISO 9277

### 20 3. Ejemplos

#### Ejemplo de la invención 1 (I1)

Preparación del catalizador

Se preparó el catalizador tal como se describe en el ejemplo 5 del documento WO 03/051934, siendo las razones de Al y Zr tal como se facilitan en dicho ejemplo (Al/Zr = 250).

25 Características del catalizador:

Se analizó el contenido en Al y Zr a través del método mencionado anteriormente hasta el 36,27% en peso de Al y el 0,42% en peso de Zr. El diámetro de partícula promedio (analizado a través del contador Coulter) es de 20 μm y la distribución de tamaño de partícula se muestra en la figura 3.

Polimerización

30 Se usó un reactor de acero inoxidable de 5 litros para las polimerizaciones de propileno. Se alimentaron 1100 g de propileno líquido (calidad para polimerización de Borealis) al reactor. Se alimentaron 0,2 ml de trietilamonio (100%, adquirido de Crompton) como eliminador y 15 mmol de hidrógeno (calidad 6.0, suministrado por Aga) como agente de transferencia de cadena. Se fijó la temperatura del reactor a 30°C. Se purgaron 29,1 mg de catalizador en el reactor con sobrepresión de nitrógeno. Se calentó el reactor hasta 70°C en un periodo de aproximadamente 35 14 minutos. Se continuó con la polimerización durante 50 minutos a 70°C, entonces se eliminó por purgado el propileno, se alimentaron 5 mmol de hidrógeno y se aumentó la presión del reactor hasta 20 bares mediante alimentación de propileno (gaseoso). Se continuó con la polimerización en fase gaseosa durante 144 minutos, entonces se purgó el reactor, se secó y se pesó el polímero.

40 Se ponderó el rendimiento del polímero a 901 g, que equivale a una productividad de 31 kg<sub>PP</sub>/g<sub>catalizador</sub>. Se añadieron 1000 ppm de un estabilizador comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) al polvo. Se compuso en estado fundido el polvo con una amasadora de laboratorio Prism TSE16 a 250 rpm a una temperatura de 220-230°C.

**Ejemplo de la invención 2 (I2)**

Se usó un catalizador tal como el usado en I1.

5 Se usó un reactor de acero inoxidable de 5 litros para las polimerizaciones de propileno. Se alimentaron 1100 g de propileno líquido (calidad para polimerización de Borealis) al reactor. Se alimentaron 0,5 ml de trietilamonio (100%, adquirido de Crompton) como eliminador y 50 mmol de hidrógeno (calidad 6.0, suministrado por Aga) como agente de transferencia de cadena. Se fijó la temperatura del reactor a 30°C. Se purgaron 19,9 mg de catalizador en el reactor con sobrepresión de nitrógeno. Se calentó el reactor hasta 70°C en un periodo de aproximadamente 14 minutos. Se continuó con la polimerización durante 40 minutos a 70°C, entonces se eliminó por purgado el propileno, se aumentó la presión del reactor hasta 20 bares mediante alimentación de propileno (gaseoso). Se continuó con la polimerización en fase gaseosa durante 273 minutos, entonces se purgó el reactor, se secó y se pesó el polímero.

10 Se ponderó el rendimiento del polímero a 871 g, que equivale a una productividad de 44 kg<sub>PP</sub>/g<sub>catalizador</sub>. Se añadieron 1000 ppm de un estabilizador comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) al polvo. Se compuso en estado fundido el polvo con una amasadora de laboratorio Prism TSE16 a 250 rpm a una temperatura de 220-230°C.

**15 Ejemplo de la invención 3 (I3)**

Se mezclaron el 50% en peso de I3a con el 50% en peso de I3b antes de la composición y la granulación para obtener un polipropileno bimodal a partir de la combinación en estado fundido con una amasadora de laboratorio Prism TSE16 a 250 rpm a una temperatura de 220-230°C.

Procedimiento de polimerización I 3a:

20 Se usó el mismo catalizador que en el ejemplo I1.

25 Se usó un reactor de acero inoxidable de 20 litros para la polimerización de propileno. Se alimentaron 1000 g de propileno líquido (calidad para polimerización de Borealis) al reactor. Se alimentaron 0,4 ml de trietilamonio (100% (adquirido de Crompton), añadido como disolución 1 molar en hexano)) como eliminador y 60 mmol de hidrógeno (calidad 6.0, suministrado por Aga) como agente de transferencia de cadena usando propileno como agente de vertido (250 resp. 500 g). Se fijó la temperatura del reactor a 13°C. Se purgaron 73,4 mg de catalizador en el reactor con 250 g de propileno líquido. Se sometió a prepolimerización el catalizador durante 10 min. Entonces se calentó el reactor hasta 70°C en un periodo de aproximadamente 15 minutos añadiendo 2470 g de propileno adicionales. Se continuó con la polimerización durante 30 minutos a 70°C. Tras esto, se purgó el propileno y se secó y se pesó el polímero.

30 El rendimiento del polímero fue de 1185 g, que equivalía a una productividad de 16,14 kg<sub>PP</sub>/g<sub>catalizador</sub>. Se añadieron 1000 ppm de un estabilizador comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) al polvo.

Procedimiento de polimerización I3b:

Se usó el mismo catalizador que en el ejemplo I1.

35 Se usó un reactor de acero inoxidable de 20 litros para la polimerización de propileno. Se alimentaron 1000 g de propileno líquido (calidad para polimerización de Borealis) al reactor. Se alimentaron 0,4 ml de trietilamonio (100% (adquirido de Crompton), añadido como disolución 1 molar en hexano)) como eliminador y 60 mmol de hidrógeno (calidad 6.0, suministrado por Aga) como agente de transferencia de cadena usando propileno como agente de vertido (250 resp. 500 g). Se fijó la temperatura del reactor a 14°C. Se purgaron 70,9 mg de catalizador, puesto en contacto con 1,8 ml de aceite mineral blanco (PRIMOL 352 D / Esso) durante 15 min, en el reactor con 250 g de propileno líquido. Se sometió a prepolimerización el catalizador durante 10 min. Entonces se calentó el reactor hasta 70°C en un periodo de aproximadamente 17 minutos añadiendo 2470 g de propileno adicionales y 413 mmol de H<sub>2</sub>. Se continuó con la polimerización durante 30 minutos a 70°C. Tras esto, se purgó el propileno y se secó y se pesó el polímero.

45 El rendimiento del polímero fue de 1334 g, que equivalía a una productividad de 18,82 kg<sub>PP</sub>/g<sub>catalizador</sub>. Se añadieron 1000 ppm de un estabilizador comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) al polvo.

**Ejemplo comparativo 1 (C 1)**

Se preparó un catalizador de metaloceno soportado sobre sílice (I) según el documento WO 01/48034 (ejemplo 27). La porosidad del soporte es de 1,6 ml/g. Se usó un metaloceno asimétrico, dicloruro de dimetilsilil[(2-metil-(4'-terc-

butil)-4-fenil-indenil)(2-isopropil-(4'-terc-butil)-4-fenil-indenil)]circonio.

- Se usó un reactor de acero inoxidable de 20 litros para la homopolimerización de propileno. Se alimentaron 4470 g de propileno líquido (calidad para polimerización de Borealis) al reactor. Se alimentaron 0,4 ml de trietilamonio (100% (adquirido de Crompton), añadido como disolución 1 molar en hexano) como eliminador y 4 mmol de hidrógeno (calidad 6.0, suministrado por Aga) como agente de transferencia de cadena usando propileno como agente de vertido (250 g). Se fijó la temperatura del reactor a 30°C y se presurizó el reactor con N<sub>2</sub> hasta 25 bar. Se purgaron 214 mg de catalizador en el reactor a través de N<sub>2</sub> (aumentando la presión aproximadamente 0,9 bar en el reactor). Tras esto, se fijó el control de temperatura del reactor temperatura hasta 70°C. Se continuó con la polimerización durante 30 minutos a 70°C. Entonces se purgaron los monómeros y se secó y se pesó el polímero.
- 10 El rendimiento del polímero fue de 656 g, que equivalía a una productividad de 3 kg<sub>PP</sub>/g<sub>catalizador</sub>. Se añadieron 000 ppm de un estabilizador comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) al polvo. Se compuso en estado fundido el polvo con una amasadora de laboratorio Prism TSE16 a 250 rpm a una temperatura de 220-230°C.

### Ejemplo comparativo 2 (C 2)

Se usó un homopolímero de polipropileno comercial de Borealis.

- 15 Ejemplo comparativo 3 (C 3)

Se usó un homopolímero de polipropileno comercial de Borealis.

En las tablas 1, 2 y 3 se resumen las propiedades de las muestras C1-C3 y 11-13. Además, la tabla 1 proporciona una evaluación de las propiedades de procesamiento, la rigidez y la resistencia al calor.

Tabla 1: Propiedades del polipropileno según la invención y los ejemplos comparativos

Muestra	Tipo	SHI	XS (% en peso)	Procesamiento	Rigidez	Resist. al calor
C1	Homo-PP, unimodal, preparado con catalizador de un único sitio sobre soporte de sílice	n/d	X	-	n/d	+
C2	Homo-PP, preparado con catalizador de Ziegler-Natta	0	3,26	~	+	+
C3	Homo-PP, preparado con catalizador de Ziegler-Natta	n/d	1,39	~	+	+
I1	Homo-PP, preparado con catalizador de un único sitio sobre soporte distinto de sílice con baja porosidad	0,15	0,85	+	+	+
I2	Homo-PP, preparado con catalizador de un único sitio sobre soporte distinto de sílice con baja porosidad	n/d	0,66	+	n/d	+
I3	Homo-PP, preparado con catalizador de un único sitio sobre soporte distinto de sílice con baja porosidad	0,27	0,61	+	+	+

20 Tabla 2: Propiedades del polipropileno según la invención y los ejemplos comparativos

Muestra	SHI @ 1,0s <sup>-1</sup>	MBI	g'	Al [ppm]	B [ppm]
C1	0	<0,1	1	79	0
C2	0	<0,1	1	n/d	0
C3	0	<0,1	1	1-2	0
I1	0,15	0,20	0,9	11	0
I2	n/d	n/d	0,8	14	0
I3	0,27	0,27	0,9	24	0

Tabla 3: Datos de materiales

Unidad	T <sub>m</sub> <sup>1</sup> °C	T <sub>c</sub> <sup>2</sup> °C	H <sub>m</sub> <sup>3</sup> J/g	H <sub>c</sub> <sup>4</sup> J/g	XS % en peso	M <sub>w</sub> kg/mol	M <sub>n</sub> kg/mol	MWD -	IV ml/g
C1	156,1	107,2	95,7	90,7	X	443	163	2,7	265
C2	162,6	110,7	103,6	97,6	3,26	506	110	4,6	306
C3	163,2	112,6	107,1	104	1,39	628	73	8,6	366
I1	150,6	119,9	99,5	74,6	0,85	453	162	2,8	246
I2	150,8	111,2	100,1	92,8	0,66	405	76	5,3	207
I3	153,2	112,7	105,7	97,4	0,61	453	77	5,9	240

<sup>1</sup>T<sub>m</sub>: Temperatura de fusión<sup>2</sup>T<sub>c</sub>: Temperatura de cristalización<sup>3</sup>H<sub>m</sub>: Entalpía de fusión<sup>4</sup>H<sub>c</sub>: Entalpía de cristalización

En la tabla 4, se determina el comportamiento de cristalización de las muestras C3, I1 e I2 a través de la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST).

Tabla 4: Resultados a partir de la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST)

ID de pico	Intervalo [°C]	I1 H <sub>m</sub> [J/g]	I2 H <sub>m</sub> [J/g]	C3 H <sub>m</sub> [J/g]
1	<110	6,0	4,3	0,6
2	110-120	3,8	3,1	1,0
3	120-130	4,8	5,9	2,0
4	130-140	11,4	13,3	U 3,9
5	140-150	27,5	38,2	10,6
6	150-160	29,2	42,3	25,4
7	160-170	16,9	10,9	50,7
8	>170	0,1	0,0	37,5

H<sub>m</sub> = entalpía de fusión

- 5 Se prepara una película orientada biaxialmente tal como sigue:

En el dispositivo de alargamiento biaxial Bruckner Karo IV, se sujetan con pinzas muestras de película y se extienden tanto en dirección longitudinal como transversal, a velocidad de alargamiento constante. La longitud de la muestra aumenta durante el alargamiento en dirección longitudinal y se calcula la razón de alargamiento en dirección longitudinal a partir de la razón de la longitud actual con respecto a la longitud original de la muestra. Posteriormente, se alarga la muestra en la dirección transversal en la que está aumentando la anchura de la muestra. Por tanto, la razón de alargamiento se calcula a partir de la anchura actual de la muestra con respecto a la anchura original de la muestra.

10

En la tabla 5, se resumen las propiedades de alargamiento de las muestras I1-I3 y C1-C3.

Tabla 5: Propiedades de alargamiento

Unidad	Alargamiento, T °C	Esfuerzo, MD4 <sup>1</sup> MPa	Esfuerzo, TD4 <sup>2</sup> MPa	Esfuerzo, MD5 <sup>3</sup> MPa	Esfuerzo, TD5 <sup>4</sup> MPa
C1	152	rotura	rotura	rotura	rotura
C2	158	3,44	2,94	4,94	3,92
C3	158	4,27	3,43	5,31	4,20
I1	147	3,59	3,02	n/d	n/d
I2	147	2,69	2,53	3,51	3,40
I3	150	2,74	2,89	3,09	3,55

<sup>1</sup>Esfuerzo, MD4: Esfuerzo de alargamiento en la dirección de la máquina a una razón de estirado de 4<sup>2</sup>Esfuerzo, TD4: Esfuerzo de alargamiento en la dirección transversal a una razón de estirado de 4<sup>3</sup>Esfuerzo, MD5: Esfuerzo de alargamiento en la dirección de la máquina a una razón de estirado de 5<sup>4</sup>Esfuerzo, TD5: Esfuerzo de alargamiento en la dirección transversal a una razón de estirado de 5.

- 15 En la tabla 6, se resumen las propiedades de las películas de polipropileno orientadas biaxialmente preparadas a partir de las muestras I1-I3 y C1-C3.

Tabla 6: Propiedades de películas de PP orientadas biaxialmente

Unidad	Módulo de tracción	Resistencia a la tracción	Tensión de tracción en resistencia	Trabajo en resistencia a	Esfuerzo de tracción a la rotura	Tensión de tracción a la rotura	Trabajo a la rotura
	MPa	MPa	%	J	MPa	%	J
C1	2118	84	140	8,2	82	142	8,3
C2	2953	188	49	3,7	187	51	3,9
C3	3003	192	52	4,0	192	52	4,0
I1	2550	146	79	3,9	142	80	3,9
I2	2020	115	59	2,5	107	62	2,6
I3	2523	n/d	n/d	n/d	n/d	82	n/d

**REIVINDICACIONES**

1. Película de polipropileno orientada biaxialmente, en la que la película tiene
  - (a) componentes solubles en xileno de menos del 1,35% en peso,
  - (b) una distribución de peso molecular (MWD) medida según la norma ISO 16014 en el intervalo de 1,00 a 4,00, y
- 5 (c) un módulo de tracción de al menos 1800 MPa a una razón de estirado de 4 en la dirección de la máquina y una razón de estirado de 4 en la dirección transversal, en la que el módulo de tracción se mide según la norma ISO 527-3 a una velocidad de cruceta de 1 mm/min.
2. Película según la reivindicación 1, en la que la película tiene componentes solubles en xileno (XS) en el intervalo del 0,5 al 1,35% en peso
- 10 3. Película según la reivindicación 1 ó 2, en la que la película tiene un índice de endurecimiento por tensión ( $SHI@1s^{-1}$ ) de al menos 0,15 medido a una velocidad de deformación  $d\epsilon/dt$  de  $1,00 s^{-1}$  a una temperatura de 180°C, en la que el índice de endurecimiento por tensión (SHI) se define como la pendiente del logaritmo en base 10 de la función de crecimiento por esfuerzo de tracción ( $1g(\eta_E^+)$ ) en función del logaritmo en base 10 de la tensión de Hencky ( $1g(\epsilon)$ ) en el intervalo de tensiones de Hencky de entre 1 y 3.
- 15 4. Película según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la película y/o el polipropileno tiene(n)
  - (a) un índice de endurecimiento por tensión ( $SHI@1s^{-1}$ ) en el intervalo de 0,15 a 0,30, y/o
  - (b) un índice de multirramificación (MBI) de al menos 0,10, en la que el índice de multirramificación (MBI) se define como la pendiente del índice de endurecimiento por tensión (SHI) en función del logaritmo en base 10 de la velocidad de tensión de Hencky ( $1g(d\epsilon/dt)$ ), en la que
- 20 (i)  $d\epsilon/dt$  es la velocidad de deformación,
- (ii)  $\epsilon$  es la tensión de Hencky, y
- (iii) el índice de endurecimiento por tensión (SHI) se mide a una temperatura de 180°C, en la que el índice de endurecimiento por tensión (SHI) se define como la pendiente del logaritmo en base 10 de la función de crecimiento por esfuerzo de tracción ( $1g(\eta_E^+)$ ) en función del logaritmo en base 10 de la tensión de Hencky ( $1g(\epsilon)$ ) en el intervalo
- 25 de las tensiones de Hencky de entre 1 y 3.
5. Película según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la película y/o el polipropileno tiene(n) un índice de ramificación  $g'$  de menos de 1,00.
6. Película según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno es unimodal o multimodal.
- 30 7. Película según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno tiene una velocidad de flujo del fundido  $MFR_2$  (230°C) medida según la norma ISO 1133 de hasta 10 g/10 min.
8. Película según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno tiene una concentración de péntadas mmmm superior al 94% determinada mediante espectroscopía de RMN.
- 35 9. Película según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno se ha producido en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo de metalloceno, preferiblemente que comprende un complejo de metalloceno simétrico, en la que el sistema catalítico tiene una porosidad medida según la norma DIN 66135 de menos de 1,40 ml/g.
10. Película según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la película tiene
  - (a) un módulo de tracción a una razón de estirado de 4 en la dirección de la máquina y una razón de estirado de 4 en la dirección transversal de al menos 2000 MPa, en la que el módulo de tracción se mide según la norma ISO 527-3 a una velocidad de cruceta de 1 mm/min, y/o
  - (b) un esfuerzo de alargamiento de al menos 2,5 MPa en la dirección de la máquina y al menos 2,5 MPa en la
- 40

dirección transversal a una temperatura de alargamiento de 152°C o menos y una razón de estirado de 4 en la dirección de la máquina y en la dirección transversal.

11. Película según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la película y/o el polipropileno tiene(n) un punto de fusión  $T_m$  de al menos 148°C, preferiblemente en el intervalo de 148 a 158°C.

5 12. Película según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno es un homopolímero de propileno.

13. Procedimiento para la preparación de una película de polipropileno orientada biaxialmente, en el que

(a) se proporciona un polipropileno, teniendo dicho polipropileno

(a1) componentes solubles en xileno de menos del 1,35% en peso,

10 (a2) una distribución de peso molecular (MWD) medida según la norma ISO 16014 en el intervalo de 1,00 a 4,00, y

(a3) un índice de endurecimiento por tensión ( $SHI@1s^{-1}$ ) en el intervalo de 0,15 a 0,30,

(b) el polipropileno se alarga en la dirección de la máquina y la dirección transversal, en el que dicha película de polipropileno orientada biaxialmente tiene

(i) componentes solubles en xileno de menos del 1,35% en peso,

15 (ii) una distribución de peso molecular (MWD) medida según la norma ISO 16014 en el intervalo de 1,00 a 4,00, y

(iii) un módulo de tracción de al menos 1800 MPa a una razón de estirado de 4 en la dirección de la máquina y una razón de estirado de 4 en la dirección transversal, en el que el módulo de tracción se mide según la norma ISO 527-3 a una velocidad de cruceta de 1 mm/min.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el polipropileno

20 (a) tiene un índice de multirramificación (MBI) de al menos 0,10, en el que el índice de multirramificación (MBI) se define como la pendiente del índice de endurecimiento por tensión (SHI) en función del logaritmo en base 10 de la velocidad de tensión de Hencky ( $\lg(d\varepsilon/dt)$ ), en el que

(i)  $d\varepsilon/dt$  es la velocidad de deformación,

(ii)  $\varepsilon$  es la tensión de Hencky, y

25 (iii) el índice de endurecimiento por tensión (SHI) se mide a una temperatura de 180°C, en el que el índice de endurecimiento por tensión (SHI) se define como la pendiente del logaritmo en base 10 de la función de crecimiento por esfuerzo de tracción ( $\lg(\eta_E^+)$ ) en función del logaritmo en base 10 de la tensión de Hencky ( $\lg(\varepsilon)$ ) en el intervalo de las tensiones de Hencky de entre 1 y 3,

y/o

30 (b) tiene un índice de ramificación  $g'$  de menos del 1,00,

y/o

(c) tiene una velocidad de flujo del fundido  $MFR_2$  (230°C) medida según la norma ISO 1133 de hasta 10 g/10 min,

y/o

(d) tiene una concentración de péntadas mmmm superior al 94% determinada mediante espectroscopía de RMN,

35 y/o

(e) es un homopolímero de propileno.

15. Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, en el que el polipropileno se prepara usando un sistema de

catalizador de baja porosidad, comprendiendo el sistema de catalizador un catalizador simétrico, en el que el sistema de catalizador tiene una porosidad medida según la norma DIN 66135 de menos de 1,40 ml/g.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que el sistema de catalizador

(a) no está soportado sobre sílice,

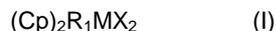
5 y/o

(b) tiene una porosidad por debajo del límite de detección de la norma DIN 66135,

y/o

(c) tiene un área superficial de menos de 25 m<sup>2</sup>/g, medida según la norma ISO 9277.

10 17. Procedimiento según la reivindicación 15 ó 16, en el que el catalizador simétrico es un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en la que

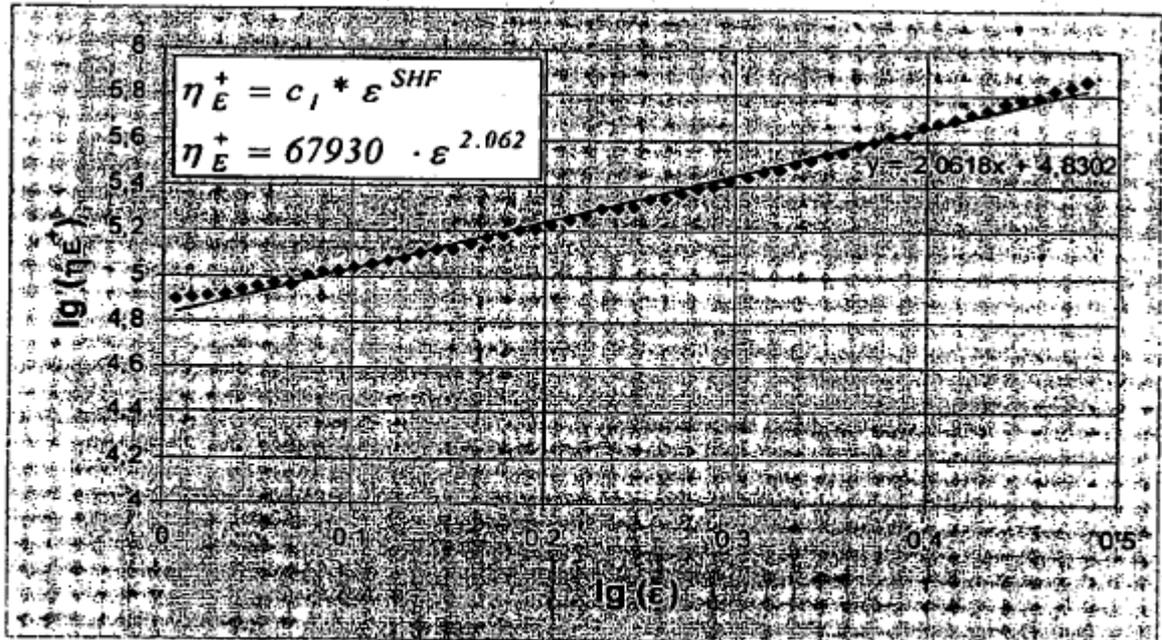
M es Zr, Hf o Ti, más preferiblemente Zr,

X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como ligando  $\sigma$ ,

15 R es un grupo en puente que une los dos ligandos Cp,

Cp es un ligando orgánico seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahydroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo no sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido, con la condición de que ambos ligandos Cp se seleccionen del grupo indicado anteriormente y ambos ligandos Cp sean químicamente iguales, es decir sean idénticos.

20



**Figura 1:** Determinación del SHI de WB130HMS a una velocidad de tensión de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  (SHI@ $0,1 \text{ s}^{-1}$ )

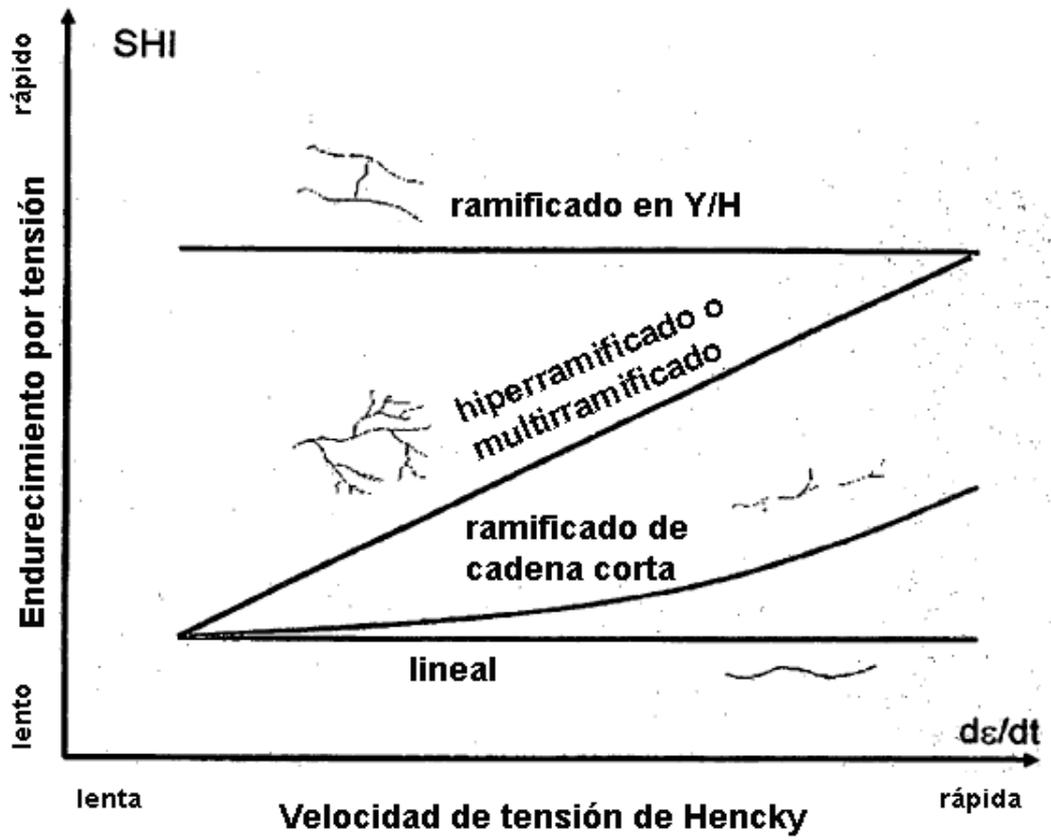
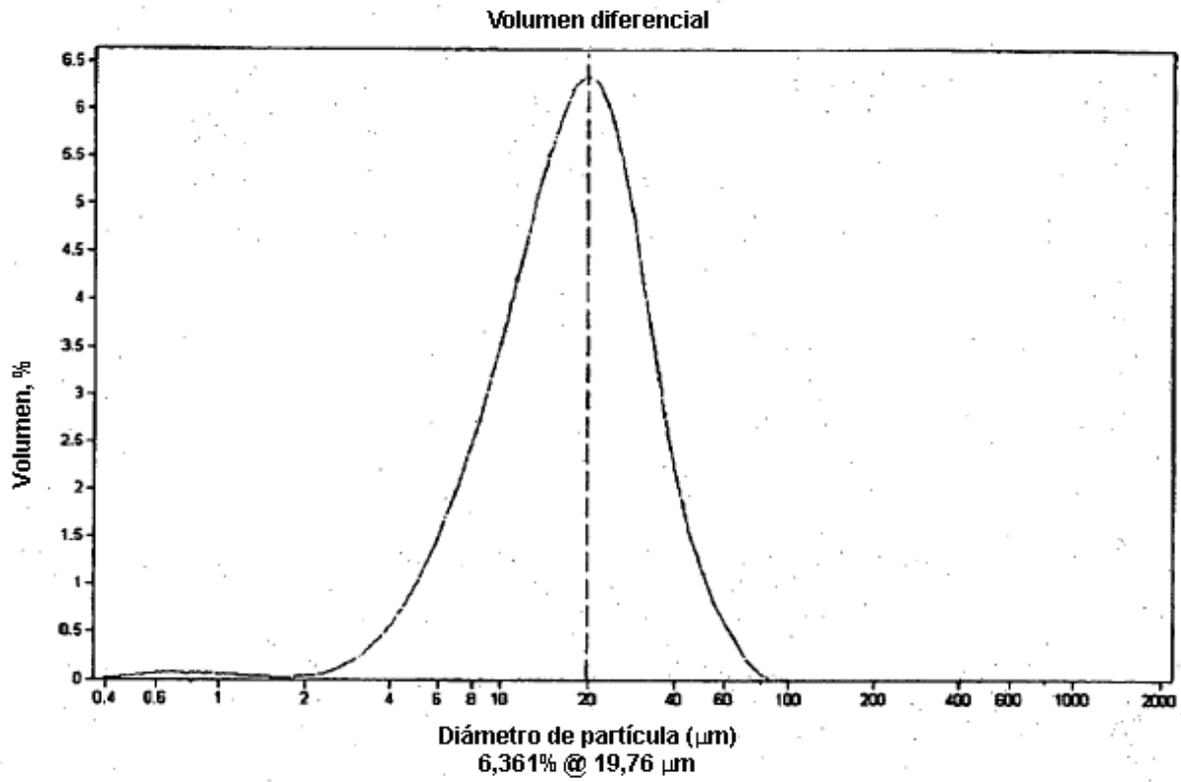


Figura 2



**Figura 3: Distribución de tamaño de partícula de catalizador a través de contador Coulter**