

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 183**

51 Int. Cl.:

C09D 123/12 (2006.01)

C09D 123/14 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.01.2012 E 12700371 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2661466**

54 Título: **Material de sellado de polipropileno con alta temperatura de fusión**

30 Prioridad:

03.01.2011 EP 11150026

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

09.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**REICHEL, KRISTIN;
STOCKREITER, WOLFGANG y
AGUAYO ARELLANO, PABLO IVAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 569 183 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

Material de sellado de polipropileno con alta temperatura de fusión

La presente invención se refiere a una nueva composición de copolímero de propileno, a su fabricación y a su uso.

5 Los polipropilenos son adecuados para muchas aplicaciones. Por ejemplo el polipropileno puede aplicarse en áreas en las que las propiedades de sellado desempeñan un papel importante, como en la industria del envasado de alimentos. Independientemente del tipo de polímero, un polímero debe satisfacer lo mejor posible todas las propiedades finales deseadas y adicionalmente debe ser fácilmente procesable, es decir debe soportar la tensión. Sin embargo, las propiedades finales y las propiedades de procesamiento a menudo son contradictorias.

10 En muchos casos, el sello que se forma entre las superficies que van a sellarse se somete a carga mientras todavía está caliente. Esto significa que las propiedades de pegado en caliente del polipropileno son cruciales para garantizar que se forme un sello fuerte incluso antes del enfriamiento. Pero no sólo la resistencia de pegado en caliente debe ser bastante alta, sino que además la temperatura de iniciación del termosellado debe ser bastante baja. Al trabajar a una temperatura inferior existe el beneficio de que el artículo que va a sellarse no se expone a una alta temperatura. También hay ventajas económicas puesto que temperaturas inferiores son evidentemente más baratas de generar y mantener.

Aparte de las propiedades de sellado, se requieren altas temperaturas de fusión para evitar problemas de pegajosidad durante la fabricación de películas orientadas biaxialmente.

20 El documento WO 2004/087419 da a conocer una película de múltiples capas, en la que al menos una capa exterior comprende del 90 al 99,9 por ciento en peso de una composición de polipropileno, que está compuesta por un copolímero al azar de propileno y del 0,1 al 10,0 por ciento en peso de un homopolímero de propileno que tiene una MFR > 100 g/10 min (230°C, 2,16 kg).

25 El documento WO 03/031514 se refiere a una composición de polímero de propileno que comprende (en peso): A) desde el 15% hasta 60% de un copolímero de propileno con α -olefinas C4 a C8, que contiene más del 10%, pero menos del 14%, de dichas α -olefinas C4 a C8; B) desde el 40% hasta el 85% de un copolímero de propileno con α -olefinas C4 a C8, preferiblemente buteno, que contiene desde el 14% hasta el 30% de dichas α -olefinas C4 a C8, y opcionalmente desde el 0,5% hasta el 3% de etileno; siempre que el contenido total de α -olefinas C4 a C8 en la composición de polímero de propileno sea superior al 10%.

30 Por consiguiente el objeto de la presente invención es proporcionar una composición de polipropileno con alta resistencia de pegado en caliente, baja temperatura de iniciación del termosellado (SIT) y que permita producir películas orientadas biaxialmente con altas velocidades de procesamiento.

El hallazgo de la presente invención es proporcionar una composición de polipropileno que comprende un homopolímero de propileno y un copolímero de propileno con un contenido en comonomero bastante alto, el comonomero es 1-hexeno, y dicho copolímero de propileno comprende dos fracciones diferentes, dichas fracciones difieren en el contenido en comonomero.

35 Por consiguiente la presente invención se refiere a una composición de polipropileno que comprende

(a) un homopolímero de propileno (H-PP), y

(b) un copolímero de propileno (C-PP) que comprende

(b-1) una fracción de copolímero de propileno (A) que tiene un contenido en comonomero igual o superior al 1,0% en peso, el comonomero es 1-hexeno,

40 y

(b-2) una fracción de copolímero de propileno (B) que tiene un contenido en comonomero del 4,0 al 20,0% en peso, el comonomero es 1-hexeno,

en la que además

45 (i) el contenido en comonomero en la fracción de copolímero de propileno (A) es inferior en comparación con el contenido en comonomero en la fracción de copolímero de propileno (B),

(ii) el copolímero de propileno (C-PP) tiene un contenido en comonomero de al menos el 2,0% en peso, el comonomero es 1-hexeno,

(iii) la razón en peso [(A)/(B)] de la fracción de copolímero de propileno (A) con respecto a la fracción de copolímero de propileno (B) está en el intervalo de 20/80 a 80/20, y

5 (iv) la razón en peso [(C-PP)/(H-PP)] del copolímero de propileno (C-PP) con respecto al homopolímero de propileno (H-PP) está en el intervalo de 95/5 a 75/25.

Preferiblemente la composición de polipropileno comprende el homopolímero de propileno (H-PP) y el copolímero de propileno (C-PP) como los únicos componentes de polímero. Además se aprecia que el copolímero de propileno (C-PP) comprende la fracción de copolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) como los
10 únicos componentes de polímero.

Se ha encontrado sorprendentemente que una composición de polipropileno de este tipo tiene una alta temperatura de fusión Tf, una baja temperatura de iniciación del termosellado (SIT) y una temperatura de cristalización cercana a la temperatura de iniciación del termosellado (SIT) (véase la sección de ejemplos).

A continuación se define la invención con más detalle.

15 Tal como se mencionó anteriormente, se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP) y el copolímero de propileno (C-PP) sean los únicos componentes de polímero de la composición de polipropileno. Por consiguiente la cantidad del homopolímero de propileno (H-PP) y el copolímero de propileno (C-PP) juntos dentro de la composición de polipropileno es de al menos el 80% en peso, más preferiblemente al menos el 90% en peso, aún más preferiblemente al menos el 95% en peso, como al menos el 98% en peso. La parte restante son aditivos típicos,
20 como antioxidantes, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento y/o agentes antiestáticos. Además se aprecia que el homopolímero de propileno (H-PP) y el copolímero de propileno (C-PP) están presentes en la composición de polipropileno de la presente invención en una razón en peso específica. Por tanto en una realización preferida la razón en peso [(C-PP)/(H-PP)] del copolímero de propileno (C-PP) con respecto al homopolímero de propileno (H-PP) está en el intervalo de 95/5 a 75/25, más preferiblemente en el intervalo de 90/10 a 80/20, aún más preferiblemente en el intervalo de 88/12 a 83/17.
25

Además, se prefiere que la composición de polipropileno de la presente invención tenga una velocidad de flujo del fundido (MFR) dada en un intervalo específico. La velocidad de flujo del fundido medida bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (norma ISO 1133) se indica como MFR₂ (230°C). Por consiguiente, se prefiere que en la presente invención la
30 composición de polipropileno tenga una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 50,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 20,0 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 10,0 g/10 min.

La composición de polipropileno según esta invención puede definirse adicionalmente por su contenido en comonomero. Un "comonomero" según esta invención es 1-hexeno que es una unidad polimerizable diferente de propileno. Por consiguiente la composición de polipropileno según esta invención tendrá un contenido en comonomero en el intervalo del 1,0 al 10,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 2,0 al 8,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 7,0% en peso.
35

Tal como se mencionó anteriormente, la composición de polipropileno comprende como componentes principales de polímero el homopolímero de propileno (H-PP) y el copolímero de propileno (C-PP). Por consiguiente los comonomeros se originan a partir del copolímero de propileno (C-PP). Por tanto los comonomeros identificados para
40 la composición de polipropileno son preferiblemente los comonomeros del copolímero de propileno (C-PP). Por tanto con respecto a los comonomeros preferidos de la composición de polipropileno se remite a los comonomeros preferidos del copolímero de propileno (C-PP) tal como se define a continuación.

Tal como se mencionó anteriormente, la composición de polipropileno de la invención será especialmente adecuada para la industria de los envases. Por consiguiente se desean buenas propiedades de sellado, como una temperatura de iniciación del termosellado (SIT) bastante baja. Además la velocidad de procesamiento en el procedimiento de polipropileno orientado biaxialmente puede aumentarse en el caso de que el polímero usado se caracterice por una temperatura de fusión bastante alta.
45

Por consiguiente se prefiere que la composición de polipropileno satisfaga la ecuación (I), más preferiblemente la ecuación (Ia), todavía más preferiblemente la ecuación (Ib),

50
$$T_f - SOT \geq 24^\circ\text{C} \quad (I),$$

$$T_f - SOT \geq 28^\circ\text{C} \quad (Ia),$$

$$T_f - SOT \geq 35^\circ\text{C} \quad (\text{Ib}),$$

en las que

T_f es la temperatura de fusión dada en grados centígrados [$^\circ\text{C}$] de la composición de polipropileno,

5 SIT es la temperatura de iniciación del termosellado (SIT) dada en grados centígrados [$^\circ\text{C}$] de la composición de polipropileno.

Para lograr altas fuerzas de pegado en caliente, la temperatura de cristalización T_c de la composición de polipropileno debe estar próxima a la temperatura de iniciación del sellado (SIT). Por consiguiente se prefiere además que la composición de polipropileno satisfaga la ecuación (II), más preferiblemente la ecuación (IIa), todavía más preferiblemente la ecuación (IIb),

$$10 \quad \text{SIT} - T_c \leq 5 \text{ }^\circ\text{C}(\text{II}),$$

$$\text{SIT} - T_c \leq 4 \text{ }^\circ\text{C}(\text{IIa}),$$

$$\text{SIT} - T_c \leq 3 \text{ }^\circ\text{C}(\text{IIb}),$$

en las que

15 SIT es la temperatura de iniciación del termosellado (SIT) dada en grados centígrados [$^\circ\text{C}$] de la composición de polipropileno,

T_c es la temperatura de cristalización dada en grados centígrados [$^\circ\text{C}$] de la composición de polipropileno.

20 La temperatura de fusión (T_f) medida según la norma ISO 11357-3 de la composición de polipropileno es preferiblemente de al menos $130,0^\circ\text{C}$, más preferiblemente de al menos 134°C , aún más preferiblemente de al menos 145°C , como al menos 150°C . Por tanto se aprecia en particular que la temperatura de fusión (T_f) medida según la norma ISO 11357-3 de la composición está en el intervalo de 130 a 155°C , más preferiblemente en el intervalo de 134 a 153°C , aún más preferiblemente en el intervalo de 145 a 153°C . Las temperaturas de fusión de más de 145°C pueden alcanzarse especialmente con un homopolímero de polipropileno producido en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, es decir con un polipropileno que tiene regiodefectos $\langle 2,1 \rangle$ de menos del 0,4% en moles determinados mediante espectroscopía de ^{13}C .

25 Además se prefiere que la temperatura a la que el 30% de la composición de polipropileno se funde (el 30% de la entalpía total) sea igual o mayor de 99°C , más preferiblemente igual o mayor de 101°C , más preferiblemente en el intervalo de 99 a 110°C , como en el intervalo de 101 a 106°C .

30 Adicionalmente se aprecia que la composición de polipropileno de la presente invención tiene una temperatura de cristalización (T_c) medida según la norma ISO 11357-3 de al menos 95°C , más preferiblemente de al menos 98°C . Por consiguiente la composición de polipropileno tiene preferiblemente una temperatura de cristalización (T_c) medida según la norma ISO 11357-3 en el intervalo de 95 a 110°C , más preferiblemente en el intervalo de 99 a 107°C .

35 Además se prefiere que la composición de polipropileno tenga una temperatura de iniciación del termosellado (SIT) de no más de 120°C , más preferiblemente no más de 110°C , todavía más preferiblemente en el intervalo de 100 a 120°C , aún más preferiblemente en el intervalo de 102 a 118°C . Adicionalmente el copolímero de propileno puede definirse por el contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) medido según la norma ISO 6427. Por consiguiente la composición de polipropileno se caracteriza preferiblemente por con contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) de menos del 18,0% en peso, más preferiblemente de menos del 15,0% en peso, aún más preferiblemente igual o menor del 10,0% en peso, todavía más preferiblemente menor del 5,0% en peso, como menor del 4,0% en peso. Por tanto se aprecia en particular que la composición de polipropileno de la presente invención tiene un contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 0,3 al 18,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 10,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 5,0% en peso.

40 A continuación la composición de polipropileno se define adicionalmente por sus componentes individuales, es decir por el homopolímero de propileno (H-PP) y por el copolímero de propileno (C-PP).

45 La expresión homopolímero de propileno usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente en, es decir de más del 99,7% en peso, todavía más preferiblemente de al menos el 99,8% en

peso, de unidades de propileno. En una realización preferida sólo pueden detectarse unidades de propileno en el homopolímero de propileno. El contenido en comonomero puede determinarse con espectroscopía de ^{13}C -RMN, tal como se describe más adelante en los ejemplos.

5 El homopolímero de propileno (H-PP) tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR_2 (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 15,0 g/10 min.

10 El homopolímero de propileno (H-PP) de la presente invención puede obtenerse mediante un procedimiento en el que se ha usado o bien un catalizador de un solo sitio o bien un catalizador de Ziegler-Natta. Normalmente los polipropilenos obtenidos mediante estos dos tipos de catalizador difieren en sus regiodefectos $\langle 2,1 \rangle$: Por consiguiente se aprecia que el homopolímero de propileno tiene

(a) regiodefectos $\langle 2,1 \rangle$ determinados mediante espectroscopía de ^{13}C de igual o más del 0,4% en moles, más preferiblemente de igual o más del 0,6% en moles, como en el intervalo del 0,7 al 0,9% en moles,

o

15 (b) regiodefectos $\langle 2,1 \rangle$ determinados mediante espectroscopía de ^{13}C de menor del 0,4% en moles, más preferiblemente de igual o menos del 0,2% en moles, como de igual o menos del 0,1% en moles.

En una realización el homopolímero de propileno (H-PP) tiene regiodefectos $\langle 2,1 \rangle$ tal como se definen en el punto (b) del párrafo anterior.

20 Además se aprecia que el contenido en componentes solubles en xileno (XCS) del homopolímero de propileno (H-PP) es bastante bajo. Por tanto se prefiere que el contenido en componentes solubles en xileno (XCS) según la norma ISO 6427 del homopolímero de propileno (H-PP) esté por debajo del 3,0% en peso, más preferiblemente por debajo del 2,0% en peso. En el caso de que el homopolímero de propileno (H-PP) tenga regiodefectos $\langle 2,1 \rangle$ de igual o más del 0,4% en moles el contenido en componentes solubles en xileno (XCS) determinado a 23°C según la norma ISO 6427 está por debajo del 1,5% en peso, como en el intervalo del 0,5 al 1,2% en peso.

25 La temperatura de fusión T_f del homopolímero de propileno (H-PP) es preferiblemente de al menos 145°C, más preferiblemente al menos 148°C. En el caso de que el homopolímero de propileno (H-PP) tenga regiodefectos $\langle 2,1 \rangle$ de menos del 0,4% en moles, la temperatura de fusión es preferiblemente de al menos 150°C, como al menos 152°C.

30 El copolímero de propileno (C-PP) se caracteriza por un contenido en comonomero bastante alto. El contenido en comonomero bastante alto se logra debido al hecho de que el copolímero de propileno (C-PP) comprende dos fracciones de copolímero de propileno tal como se define en el presente documento. Por consiguiente el copolímero de propileno (C-PP) tendrá un contenido en comonomero de al menos el 2,0% en peso, más preferiblemente de al menos el 2,4% en peso, más preferiblemente de al menos el 3,0% en peso, todavía más preferiblemente de al menos el 3,5% en peso, como al menos el 3,8% en peso. Por tanto se prefiere que el copolímero de propileno (C-PP) tenga un contenido en comonomero en el intervalo del 2,0 al 10,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 2,4 al 8,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 8,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 3,5 al 8,0% en peso, como en el intervalo del 3,5 al 6,5% en peso.

El comonomero del copolímero de propileno (C-PP) es 1-hexeno. El copolímero de propileno (C-PP) comprende, aparte de propileno, sólo 1-hexeno.

40 El copolímero de propileno (C-PP) así como la fracción de copolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) son preferiblemente copolímeros de propileno al azar. El término "copolímero al azar" tiene que entenderse preferiblemente según la IUPAC (Pure Appl. Chem., vol. n.º 68, 8, págs. 1591 a 1595, 1996). Preferiblemente la concentración molar de díadas de comonomeros, como díadas de 1-hexeno, obedece a la relación

$$[\text{HH}] < [\text{H}]^2$$

45 en la que

[HH] es la fracción molar de unidades de monómero adyacentes, como de unidades de 1-hexeno adyacentes, y [H] es la fracción molar de unidades de comonomeros totales, como de unidades de 1-hexeno totales, en el polímero.

Preferiblemente el copolímero de propileno (C-PP) así como la fracción de copolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) tal como se definen en detalle a continuación son isotácticas. Por consiguiente se aprecia que el copolímero de propileno (C-PP), la fracción de copolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) tienen una concentración de tríadas isotácticas bastante alta, es decir superior al 90%, más preferiblemente superior al 92%, todavía más preferiblemente superior al 93% y aún más preferiblemente superior al 95%, como superior al 97%.

La distribución de peso molecular (MWD) es la relación entre los números de moléculas en un polímero y la longitud de cadena individual. La distribución de peso molecular (MWD) se expresa como la razón de peso molecular promedio en peso (M_w) y 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 un gráfico del número de moléculas en cada intervalo de peso molecular frente al peso molecular. En efecto, éste 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 un gráfico 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).

Por consiguiente se prefiere que el copolímero de propileno (C-PP) tenga un peso molecular promedio en peso (M_w) de desde 100 hasta 700 kg/mol, más preferiblemente desde 150 hasta 400 kg/mol.

El peso molecular promedio en número (M_n) del copolímero de propileno (C-PP) está preferiblemente en el intervalo de 25 a 200 kg/mol, más preferiblemente desde 30 hasta 150 kg/mol.

Además se aprecia que la distribución de peso molecular (MWD) medida según la norma ISO 16014 no es de más de 4,0, más preferiblemente no más de 3,5, como no más de 3,0. Por tanto la distribución de peso molecular (MWD) del copolímero de propileno (C-PP) es preferiblemente de entre 2,0 y 4,0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 3,5, como de 2,0 a 3,0.

Además, se prefiere que el copolímero de propileno (C-PP) de la presente invención tenga una velocidad de flujo del fundido (MFR) dada en un intervalo específico. La velocidad de flujo del fundido medida bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (norma ISO 1133) se indica como MFR₂ (230°C). Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (C-PP) tenga una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,0 a 50,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 25,0 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 4,0 a 20,0 g/10 min.

La temperatura de fusión (T_f) medida según la norma ISO 11357-3 del copolímero de propileno (C-PP) es preferiblemente de al menos 125,0°C, más preferiblemente de al menos 128°C. Por tanto se aprecia en particular que la temperatura de fusión (T_f) medida según la norma ISO 11357-3 del copolímero de propileno (C-PP) esté en el intervalo de 125 a 145°C, más preferiblemente en el intervalo de 128 a 140°C.

Adicionalmente el copolímero de propileno (C-PP) puede definirse mediante el contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) medido según la norma ISO 6427. Por consiguiente el copolímero de propileno (C-PP) se caracteriza preferiblemente por un contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) de menos del 20,0% en peso, más preferiblemente de menos del 15,0% en peso, aún más preferiblemente igual o menor del 10,0% en peso, todavía más preferiblemente menor del 5,0% en peso, como menor del 4,0% en peso. Por tanto se aprecia en particular que el copolímero de propileno (C-PP) de la presente invención tiene un contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 0,3 al 20,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 10,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 5,0% en peso.

El copolímero de propileno (C-PP) se define adicionalmente por sus fracciones de polímero presentes. Por consiguiente el copolímero de propileno (C-PP) de la presente invención comprende al menos, preferiblemente consiste en, dos fracciones, concretamente la fracción de copolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B).

La fracción adicional de copolímero de propileno (A) es preferiblemente la fracción pobre en comonomeros mientras que la fracción de copolímero de propileno (B) es la fracción rica en comonomeros. Por consiguiente el contenido en comonomero en la fracción de copolímero de propileno (A) es inferior en comparación con el contenido en comonomero de la fracción de copolímero de propileno (B). Por tanto se aprecia que el copolímero de propileno (C-PP) satisface la correlación $\text{com (C-PP)}/\text{com (A)}$ que está en el intervalo de más de 1,0 a 10,0, más preferiblemente que está en el intervalo de 1,2 a 6,0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 5,0, en la que com (A) es el contenido en comonomero de la fracción de copolímero de propileno (A) dado en tanto por ciento en peso [% en

peso], com (C-PP) es el contenido en comonomero del copolímero de propileno (C-PP) dado en tanto por ciento en peso [% en peso].

5 Por tanto se aprecia que la fracción de copolímero de propileno (A) tiene un contenido en comonomero de al menos el 1,0% en peso, más preferiblemente el contenido en comonomero está en el intervalo de más del 1,0 al 4,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 1,2 al 3,5% en peso.

El comonomero de la fracción de copolímero de propileno (A) es 1-hexeno. La fracción de copolímero de propileno (A) comprende, aparte de propileno, sólo 1-hexeno.

10 Por tanto la fracción de copolímero de propileno (A) es en una realización preferida un copolímero de propileno de propileno y 1-hexeno sólo, en la que el contenido en 1-hexeno está en el intervalo de más del 1,0 al 4,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 1,2 al 3,5% en peso.

Tal como se mencionó anteriormente, la fracción de copolímero de propileno (B) tiene un contenido en comonomero mayor que la fracción de copolímero de propileno (A). Por consiguiente la fracción de copolímero de propileno (B) tiene un contenido en comonomero del 4,0 al 20,0% en peso, preferiblemente de más del 4,0 al 18,0% en peso, más preferiblemente del 4,0 al 15,0% en peso.

15 El comonomero de la fracción de copolímero de propileno (B) es 1-hexeno. La fracción de copolímero de propileno (B) comprende, aparte de propileno, sólo 1-hexeno.

Por tanto la fracción de copolímero de propileno (B) es en una realización preferida un copolímero de propileno y 1-hexeno solo, en la que el contenido en 1-hexeno está en el intervalo del 4,0 al 20,0% en peso, preferiblemente de más del 4,0 al 18,0% en peso, más preferiblemente del 4,0 al 15,0% en peso.

20 Los comonomeros de la fracción de copolímero de propileno (A) y de la fracción de copolímero de propileno (B) son iguales. Por consiguiente el copolímero de propileno (C-PP) comprende, preferiblemente comprende sólo, una fracción de copolímero de propileno (A) y una fracción de copolímero de propileno (B), en el que en ambos polímeros el comonomero es sólo 1-hexeno.

25 Un aspecto adicional preferido de la presente invención es que la fracción de copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (C-PP) difieren en el contenido en comonomero. Adicionalmente la fracción de copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (C-PP) también pueden diferir en la velocidad de flujo del fundido. Por consiguiente la razón MFR (A)/MFR (C-PP) está preferiblemente en el intervalo de 0,25 a 10,0, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 5,0, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 2,5, en la que

30 MFR (A) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] medida según la norma ISO 1133 de la fracción de copolímero de propileno (A),

MFR (C-PP) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] medida según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (C-PP).

35 Además se aprecia que la fracción de copolímero de propileno (A) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 de al menos 0,5 g/10 min, más preferiblemente de al menos 2,0 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 70 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 50,0 g/10 min, como de 5,5 a 20,0 g/10 min.

40 Puesto que una alta velocidad de flujo del fundido indica un bajo peso molecular, se aprecia que la fracción de copolímero de propileno (A) tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de menos de 450 kg/mol, todavía más preferiblemente de menos de 400 kg/mol, aún más preferiblemente en el intervalo de 150 a menos de 450 kg/mol, como en el intervalo de 180 a 400 kg/mol.

45 Además la fracción de copolímero de propileno (A) tiene preferiblemente un contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) de menos del 2,0% en peso, más preferiblemente de menor del 1,5% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 0,3 al 2,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 1,5% en peso. Se prefiere en particular que la fracción de copolímero de propileno (A) tenga un contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) menor que la fracción de copolímero de propileno (B).

Además la invención se refiere al uso de la presente composición de polipropileno como una película, como una película colada, una película soplada por extrusión o una película de polipropileno orientada biaxialmente (BOPP). La composición de polipropileno de la presente invención también puede usarse como recubrimiento de un sustrato recubierto por extrusión.

5 Por consiguiente la invención también se refiere a una capa de película, preferiblemente a una capa de sellado de una película colada, a una película soplada por extrusión o a una película de polipropileno orientada biaxialmente (BOPP), dicha película, es decir capa de película (capa de sellado), la película soplada por extrusión o la película de polipropileno orientada biaxialmente (BOPP), comprende al menos el 70% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso, como al menos el 90% en peso, de la composición de polipropileno según la presente invención. En una realización especialmente preferida la película, es decir la capa de película (capa de sellado) de o bien la película soplada por extrusión o bien la película de polipropileno orientada biaxialmente (BOPP), consiste en la composición de polipropileno tal como se define en el presente documento.

10 Además la presente invención se refiere a un sustrato recubierto por extrusión que comprende un recubrimiento, dicho recubrimiento comprende al menos el 70% en peso, más preferiblemente al menos el 90% en peso, como al menos el 95% en peso, de la composición de polipropileno según la presente invención. En una realización especialmente preferida el recubrimiento del sustrato recubierto por extrusión consiste en la composición de polipropileno tal como se define en el presente documento. El sustrato puede ser por ejemplo papel, cartón, materiales textiles y láminas de metal.

15 Adicionalmente la presente invención se refiere a la preparación de la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención. Por consiguiente, la composición de polipropileno de la presente invención puede obtenerse en particular, preferiblemente se obtiene, mediante un procedimiento tal como se define en detalle a continuación. En una primera etapa el homopolímero de propileno (H-PP) y el copolímero de propileno (C-PP) se producen por separado y se mezclan posteriormente, es decir se extruyen en estado fundido.

20 El homopolímero de propileno (H-PP) se produce de una manera conocida en presencia de o bien un catalizador de un solo sitio o bien un catalizador de Ziegler-Natta, prefiriéndose este último. Con respecto a la polimerización en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, se remite a las solicitudes de patente EP 591 224 A1 y EP 1 801 157 A1. Con respecto a un procedimiento preferido que usa un catalizador de un solo sitio se hace referencia a las solicitudes de patente EP 1 847 551 A1 y EP 1 847 552 A1.

25 El copolímero de propileno (C-PP) puede obtenerse en particular, preferiblemente se obtiene, mediante un procedimiento de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en el que dicho procedimiento comprende las etapas de

30 (A) polimerizar en un primer reactor (R-1) que es un reactor de suspensión (SR), preferiblemente un reactor de bucle (LR), propileno y 1-hexeno, obteniendo una fracción de copolímero de propileno (A) tal como se define en la presente invención, preferiblemente tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 10 y 11,

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

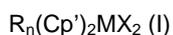
(C) alimentar a dicho segundo reactor (R-2) propileno y 1-hexeno,

35 (D) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicha primera fracción de copolímero de propileno (A) propileno y 1-hexeno obteniendo una fracción de copolímero de propileno (B) tal como se define en la presente invención, preferiblemente tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 10, dicha fracción de copolímero de propileno (A) y dicha fracción de copolímero de propileno (B) forman el copolímero de propileno (C-PP) tal como se define en la presente invención, preferiblemente tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 7 u 8,

40 en el que además

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

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



45 en la que

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

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

cada "Cp" es un ligando orgánico de tipo ciclopentadienilo seleccionado independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido o no sustituido, dichos ligandos orgánicos se coordinan con el metal de transición (M),

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

5 "n" es 1 ó 2, preferiblemente 1, y

(ii) opcionalmente un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente un cocatalizador (Co) que comprende un compuesto de A1.

Con respecto a la definición del copolímero de propileno (C-PP), la fracción de copolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) se remite a las definiciones proporcionadas anteriormente.

10 Debido al uso del sistema de catalizador (SCS) en un procedimiento de polimerización secuencial, es posible la fabricación del copolímero de propileno (C-PP) definido anteriormente. En particular debido a la preparación de un copolímero de propileno, es decir la fracción de copolímero de propileno (A), en el primer reactor (R-1) y el transporte de dicho copolímero de propileno y especialmente el transporte de comonómeros sin reaccionar al segundo reactor (R-2) es posible producir un copolímero de propileno (C-PP) con un alto contenido en comonómero en un procedimiento de polimerización secuencial. Normalmente la preparación de un copolímero de propileno con un alto contenido en comonómero en un procedimiento de polimerización secuencial conduce a incrustación o en casos graves al bloqueo de las líneas de transferencia ya que normalmente se condensan comonómeros sin reaccionar en las líneas de transferencia. Sin embargo con el nuevo método la conversión de los comonómeros aumenta y con ello una mejor incorporación en la cadena de polímero que conduce a un contenido en comonómero superior y a problemas de pegajosidad reducidos.

El término "procedimiento de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno (C-PP) se produce en al menos dos reactores conectados en serie. De manera más precisa el término "procedimiento de polimerización secuencial" indica en la presente solicitud que el polímero del primer reactor (R-1) se transporta directamente con comonómeros sin reaccionar al segundo reactor (R-2). Por consiguiente un aspecto decisivo del presente procedimiento es la preparación del copolímero de propileno (C-PP) en dos reactores diferentes, en el que el material de reacción del primer reactor (R-1) se transporta directamente al segundo reactor (R-2). Por tanto el presente procedimiento comprende al menos un primer reactor (R-1) y un segundo reactor (R-2). En una realización específica el presente procedimiento consiste en dos reactores de polimerización (R-1) y (R-2). El término "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por tanto en el caso de que el procedimiento consista en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el procedimiento global comprenda por ejemplo una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" es sólo una formulación cierre en vista de los reactores de polimerización principales.

El primer reactor (R-1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque discontinuo con agitación sencillo o continuo o reactor de bucle que funciona en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende de al menos el 60% (p/p), preferiblemente el 100% de monómero. Según la presente invención el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (LR) (en masa).

El segundo reactor (R-2) y cualquier reactor posterior son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o mezclado mecánicamente. Preferiblemente los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por tanto se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo lecho fluidizado con un agitador mecánico.

La condición (temperatura, presión, tiempo de reacción, alimentación de monómeros) en cada reactor depende del producto deseado, lo que forma parte del conocimiento de un experto en la técnica. Tal como ya se indicó anteriormente, el primer reactor (R-1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R-2) es preferiblemente un reactor de fase gaseosa (GPR-1). Los reactores posteriores, si están presentes, también son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR).

Un procedimiento de múltiples fases preferido es un procedimiento de "fase de bucle-gas", 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.

Pueden producirse polímeros multimodales según varios procedimientos que se describen, por ejemplo en los documentos WO 92/12182, EP 0 887 379 y WO 98/58976. El contenido de estos documentos se incluye en el presente documento como referencia.

Preferiblemente, en el presente procedimiento para producir copolímero de propileno (C-PP) tal como se definió anteriormente las condiciones para el primer reactor (R-1), es decir el reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), de la etapa (A) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 40°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, de 70 a 90°C,
- 5 - la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar y 70 bar,
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (A) se transfiere al segundo reactor (R-2), es decir el reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir a la etapa (D), mediante lo cual las condiciones en etapa (D) son preferiblemente las siguientes:

- 10 - 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 40 bar,
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

El tiempo de residencia puede variar en ambas zonas del reactor.

- 15 En una realización del procedimiento para producir el copolímero de propileno (C-PP) el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo el bucle está en el intervalo de 0,2 a 4 horas, por ejemplo de 0,3 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, como de 0,5 a 4,0 horas.

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

- 20 Las condiciones en los otros reactores de fase gaseosa (GPR), si están presentes, son similares a las del segundo reactor (R-2).

El presente procedimiento puede englobar también una prepolimerización antes de la polimerización en el primer reactor (R-1). La prepolimerización puede realizarse en el primer reactor (R-1), sin embargo se prefiere que la prepolimerización tenga lugar en un reactor separado, denominado reactor de prepolimerización.

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

- 30 Preferiblemente el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene un área de superficie de menos de 15 m²/g, aún todavía inferior a 10 m²/g y lo más preferido inferior a 5 m²/g, que es el límite de medición más pequeño. El área de superficie según esta invención se mide según la norma ASTM D 3663 (N₂).

Alternativa o adicionalmente se aprecia que el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene una porosidad de menos de 1,30 ml/g y más preferiblemente menos de 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido según la norma ASTM 4641 (N₂). En otra realización preferida la porosidad no puede detectarse cuando se determina con el método aplicado según la norma ASTM 4641 (N₂).

- 35 Además el sistema de catalizador sólido (SCS) normalmente tiene un tamaño de partícula medio de no más de 500 μm, es decir preferiblemente en el intervalo de 2 a 500 μm, más preferiblemente de 5 a 200 μm. Se prefiere en particular que el tamaño de partícula medio esté por debajo de 80 μm, todavía más preferiblemente por debajo de 70 μm. Un intervalo preferido para el tamaño de partícula medio es de 5 a 70 μm, o incluso de 10 a 60 μm.

- 40 Tal como se mencionó anteriormente el metal de transición (M) es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr).

- 45 El término "ligando σ" se entiende en toda la descripción de una manera conocida, es decir un grupo unido al metal por medio de un enlace sigma. Por tanto los ligandos aniónicos "X" can ser independientemente halógeno o seleccionarse del grupo que consiste en grupo R', OR', SiR'₃, OSiR'₃, OSO₂CF₃, OCOR', SR', NR'₂ o PR'₂ en el que R' es independientemente hidrógeno, un alquilo C₁ a C₂₀, alqueno C₂ a C₂₀, alquino C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, alquilario C₇ a C₂₀, arilalqueno C₈ a C₂₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico, en

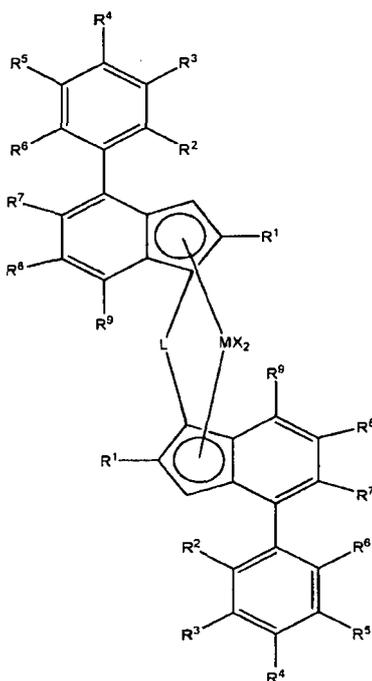
el que el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14 a 16. En realizaciones preferidas los ligandos aniónicos "X" son idénticos y son o bien halógeno, como Cl, o bien metilo o bencilo.

Un ligando aniónico monovalente preferido es halógeno, en particular cloro (Cl).

- 5 El/los ligando(s) de tipo ciclopentadienilo sustituido(s) puede(n) tener uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₂₀, como cicloalquilo C₅ a C₂₀ sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilo C₁ a C₂₀ sustituido con cicloalquilo C₅ a C₂₀ en el que el residuo de cicloalquilo está sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en el resto de anillo, heteroarilo C₆ a C₂₀, haloalquilo C₁ a C₂₀, -SiR["]₃, -SR["], -PR["]₂ o -NR["]₂, cada R["] es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₁ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ o arilo C₆ a C₂₀) o por ejemplo en el caso de -NR["]₂, los dos sustituyentes R["] pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.

- 15 Además "R" de fórmula (I) es preferiblemente un puente de 1 a 4 átomos, siendo tales átomos independientemente átomo(s) de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), por lo cual cada uno de los átomos puente puede llevar independientemente sustituyentes, tales como hidrocarbilo C₁ a C₂₀, tri(alquil C₁ a C₂₀)sililo, tri(alquil C₁ a C₂₀)siloxilo y más preferiblemente "R" es un puente de un átomo como por ejemplo -SiR["]₂, en el que cada R es independientemente un residuo de alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo o arilalquilo, o tri(alquil C₁ a C₂₀)sililo, tal como trimetilsililo, o los dos R pueden ser parte de un sistema de anillo que incluye el átomo puente Si.

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



en la que

M es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr),

- 25 X son ligandos con un enlace σ al metal "M", preferiblemente los que se definieron anteriormente para la fórmula (I), preferiblemente cloro (Cl) o metilo (CH₃), prefiriéndose especialmente el primero,

- 30 R¹ son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₂₀ saturado lineal, alquilo C₁ a C₂₀ insaturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁ a C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀ y arilalquilo C₇ a C₂₀, opcionalmente que contienen uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales, y son hidrocarbilo lineal o ramificado C₁ a C₁₀, más preferiblemente son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales, y son alquilo lineal o ramificado C₁ a C₆,

- 5 R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 - C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 - C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 - C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} , alquilarilo C_7 - C_{20} y arilalquilo C_7 - C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales o diferentes entre sí y son hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{10} , más preferiblemente son iguales o diferentes entre sí y son alquilo lineal o ramificado C_1 a C_6 ,
- 10 R^7 y R^8 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} , arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), SiR^{10}_3 , GeR^{10}_3 , OR^{10} , SR^{10} y NR^{10}_2 , en los que
- 15 R^{10} se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} y arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), y/o
- R^7 y R^8 que son opcionalmente parte de un sistema de anillo de carbono C_4 a C_{20} junto con los carbonos de indenilo a los que están unidos, preferiblemente un anillo C_5 , opcionalmente un átomo de carbono puede estar sustituido por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,
- 20 R^9 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} , arilalquilo C_7 a C_{20} , OR^{10} y SR^{10} , preferiblemente R^9 son iguales o diferentes entre sí y son H o CH_3 , en los que R^{10} es tal como se definió anteriormente,
- L es un grupo bivalente que forma un puente entre los dos ligandos indenilo, preferiblemente que es una unidad $C_2R^{11}_4$ o un SiR^{11}_2 o GeR^{11}_2 , en los que,
- 25 R^{11} se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} o arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente $Si(CH_3)_2$, $SiCH_3C_6H_{11}$ o $SiPh_2$, en el que C_6H_{11} es ciclohexilo.
- 30 Preferiblemente el compuesto de metal de transición de fórmula (II) es C_2 -simétrico o pseudo- C_2 -simétrico. Con respecto a la definición de simetría se remite a Resconi *et al.* Chemical Reviews, 2000, vol. 100, n.º 4 1263 y referencias citadas en el presente documento.
- 35 Preferiblemente los residuos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_{10} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{10} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{10} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{10} insaturado ramificado y arilalquilo C_7 a C_{12} . Incluso más preferiblemente los residuos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_6 saturado lineal, alquilo C_1 a C_6 insaturado lineal, alquilo C_1 a C_6 saturado ramificado, alquilo C_1 a C_6 insaturado ramificado y arilalquilo C_7 a C_{10} . Aun más preferiblemente los residuos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarbilo C_1 a C_4 lineal o ramificado, tal como por ejemplo metilo o etilo.
- 40 Preferiblemente los residuos R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí y alquilo C_1 a C_4 saturado lineal o alquilo C_1 a C_4 saturado ramificado. Incluso más preferiblemente los residuos R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo, iso-propilo y terc-butilo.
- 45 Preferiblemente R^7 y R^8 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de hidrógeno y metilo, o son parte de un anillo de 5-metileno que incluye los dos carbonos del anillo de indenilo a los que están unidos. En otra realización preferida, R^7 se selecciona de OCH_3 y OC_2H_5 , y R^8 es terc-butilo.
- En una realización preferida el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-metil(ciclohexil)silanodiil-bis(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)indenil)zirconio.
- En una segunda realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-4-fenil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)zirconio.
- 50 En una tercera realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butilindenil)zirconio.

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

Ejemplos de tal cocatalizador (Co) son compuestos de organo-aluminio, tales como compuestos de aluminóxano.

- 5 Tales compuestos de Al, preferiblemente aluminóxanos, pueden usarse como el único compuesto en el cocatalizador (Co) o junto con otro(s) compuesto(s) de cocatalizador. Por tanto, además o adicionalmente a los compuestos de Al, es decir los aluminóxanos, pueden usarse otros compuestos de cocatalizador que forman complejos catiónicos, como compuestos de boro. Dichos cocatalizadores están disponibles comercialmente o pueden prepararse según la bibliografía de la técnica anterior. Sin embargo, preferiblemente en la fabricación de los sistema de catalizador sólido, sólo se emplean compuestos de Al como cocatalizador (Co).

En particular cocatalizadores preferidos (Co) son los aluminóxanos, en particular los alquilaluminóxanos C₁ a C₁₀, lo más particularmente metilaluminóxano (MAO).

- 15 Preferiblemente, el compuesto de organo-zirconio de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema de catalizador sólido (SCS) representan al menos el 70% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 90% en peso, incluso además preferiblemente al menos el 95% en peso del sistema de catalizador sólido. Por tanto se aprecia que el sistema de catalizador sólido se caracteriza por el hecho de que está autosoportado, es decir no comprende ningún material de soporte catalíticamente inerte, como por ejemplo sílice, alúmina o MgCl₂ o material polimérico poroso, que por lo demás se usa comúnmente en sistemas de catalizador homogéneos, es decir el catalizador no está soportado sobre un soporte externo o material portador. Como consecuencia de eso el sistema de catalizador sólido (SCS) está autosoportado y tiene un área de superficie bastante baja.

En una realización el sistema de catalizador de metaloceno sólido (SCS) se obtiene mediante tecnología de solidificación en emulsión, cuyos principios básicos se describen en el documento WO 03/051934. Este documento se incluye por la presente en su totalidad como referencia.

- 25 Por tanto el sistema de catalizador sólido (SCS) 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;

b) dispersar dicha disolución en un segundo disolvente para formar una emulsión en la que dicho uno o más componentes de catalizador están presentes en las gotitas de la fase dispersada,

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

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

- 35 Además el segundo disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte hacia los componentes de catalizador. El segundo disolvente podría ser inmisible hacia la disolución de los componentes de catalizador al menos en las condiciones (como temperatura) durante la etapa de dispersión. El término "inmisible con la disolución de catalizador" significa que el segundo disolvente (fase continua) es completamente inmisible o parcialmente inmisible es decir no completamente miscible con la disolución de fase dispersada.

- 40 Preferiblemente el disolvente inmisible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, todavía más preferiblemente el disolvente inmisible comprende un hidrocarburo semi-, altamente- o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. Se prefiere en particular que dicho disolvente inmisible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferiblemente perfluoroalcanos, -alquenos o -cicloalcanos C₃-C₃₀, más preferido perfluoroalcanos, -alquenos o -cicloalcanos C₄-C₁₀, particularmente preferido perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro (metilciclohexano) o perfluoro (1,3-dimetilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

- 45 Además se prefiere que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersada sea un sistema bifásico o multifásico tal como se conoce en la técnica. Puede usarse un emulsionante para formar y estabilizar la emulsión. Tras la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma *in situ* a partir de los componentes de catalizador en dicha disolución.

En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser por ejemplo un tensioactivo basado en hidrocarburos opcionalmente interrumpido con (un) heteroátomo(s), preferiblemente hidrocarburos halogenados que tienen opcionalmente un grupo funcional, preferiblemente hidrocarburos semi-, altamente- o perfluorados tal como se conocen 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 Cl-n altamente fluorado (adecuadamente C4-30 o C5-15) (por ejemplo heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxido (por ejemplo propenóxido) o éster de acrilato que reacciona por ejemplo con un componente de cocatalizador, tal como aluminóxano para formar el tensioactivo "real".

En principio puede usarse cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotitas dispersadas. Según una realización preferible, la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por tanto la emulsión se sometió a un cambio de temperatura gradual de hasta 10°C/min, preferiblemente de 0,5 a 6°C/min y más preferiblemente de 1 a 5°C/min. Incluso se prefiere más que la emulsión se someta a un cambio de temperatura de más de 40°C, preferiblemente más de 50°C en el plazo de menos de 10 segundos, preferiblemente menos de 6 segundos.

Para detalles adicionales, realizaciones y ejemplos del sistema de fase continua y dispersada, el método de formación de la 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.

Todas o parte de las etapas de preparación pueden realizarse de una manera continua. Se hace referencia al documento WO 2006/069733 que describe principios de métodos de preparación continuos o semicontinuos de este tipo de los tipos de catalizador sólido, preparados por medio de un método de emulsión/solidificación.

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

Además la presente invención se refiere a la fabricación de los sustratos recubiertos por extrusión mediante recubrimiento por extrusión convencional de la composición de polipropileno tal como se define en el presente documento.

La película según esta invención puede obtenerse de una manera convencional por ejemplo mediante tecnología de película colada o tecnología de película soplada por extrusión. En el caso de que la película deba estirarse, es decir una película de polipropileno orientada biaxialmente, se produce preferiblemente tal como sigue: en primer lugar, se prepara una película colada mediante extrusión de una composición de polipropileno en forma de gránulos. Las películas coladas preparadas pueden tener normalmente un grosor de 50 a 100 µm tal como se usan para el estiramiento de películas adicional. Posteriormente, puede prepararse una pila de películas coladas a partir de varias láminas de películas coladas para lograr un grosor de pila específico, por ejemplo de 700 a 1000 µm. La temperatura de estiramiento se fija normalmente a una temperatura ligeramente por debajo del punto de fusión, por ejemplo de 2 a 4°C por debajo del punto de fusión, y la película se estira a una razón de estirado específica en la dirección de la máquina y la dirección transversal.

El procedimiento de recubrimiento por extrusión puede llevarse a cabo usando técnicas de recubrimiento por extrusión convencionales. Por tanto, la composición de polipropileno obtenida a partir del procedimiento definido anteriormente se alimenta, normalmente en forma de gránulos, que contienen opcionalmente aditivos, a un dispositivo de extrusión. A partir de la prensa extrusora, la masa fundida del polímero se hace pasar preferiblemente a través de una boquilla plana al sustrato que va a recubrirse. Debido a la distancia entre el labio de la boquilla y la línea de contacto, el plástico fundido se oxida en el aire durante un corto periodo, conduciendo habitualmente a una adhesión mejorada entre el recubrimiento y el sustrato. El sustrato recubierto se enfría sobre un rodillo de enfriamiento, tras lo cual se hace pasar a cortadoras de bordes y se enrolla. La anchura de la línea puede variar entre, por ejemplo, 500 y 1500 mm, por ejemplo entre 800 y 1100 mm, con una velocidad de línea de hasta 1000 m/min, por ejemplo de 300 a 800 m/min. La temperatura de la masa fundida del polímero es normalmente de entre 275 y 330°C. La composición de polipropileno de la invención puede extruirse sobre el sustrato como un recubrimiento de monocapa o como una capa en coextrusión. En cualquiera de estos casos es posible usar la composición de polipropileno como tal o combinar la composición de polipropileno con otros polímeros. La combinación puede producirse en un tratamiento en reactor posterior o junto antes de la extrusión en el procedimiento de recubrimiento. Sin embargo, se prefiere que sólo se recubra por extrusión la composición de polipropileno tal como se define en la presente invención. En un recubrimiento por extrusión de múltiples capas, las otras capas pueden comprender cualquier resina de polímero que tenga las propiedades y procesabilidad deseadas. Los ejemplos de tales polímeros incluyen: PA (poliamida) y EVA de capa de barrera; copolímeros polares de etileno, tales como copolímeros de etileno y alcohol vinílico o copolímeros de etileno y un monómero de acrilato; capas adhesivas, por ejemplo ionómeros, copolímeros de etileno y acrilato de etilo, etc; HDPE para la rigidez; resinas de

LDPE producidas en un procedimiento de alta presión; resinas de LLDPE producidas mediante la polimerización de comonómeros de etileno y alfa-olefina en presencia de un catalizador de Ziegler, de cromo o de metalloceno; y resinas de MDPE.

5 Por tanto la presente invención se refiere preferiblemente a sustratos recubiertos por extrusión que comprenden un sustrato y al menos una capa de la composición de polipropileno recubierta por extrusión sobre dicho sustrato tal como se define en esta invención.

Además la presente invención también se refiere al uso del artículo de la invención como material de envasado, en particular como material de envasado para alimentos y/o productos médicos.

A continuación, la presente invención se describe a modo de ejemplos.

10 Ejemplos

A. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la descripción general anterior de la invención así como a los ejemplos a continuación a menos que se defina otra cosa.

Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN

15 Se usó espectroscopía por resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar la isotacticidad, la regiorregularidad y el contenido en comonómero de los polímeros.

Se registraron espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN cuantitativos en el estado de disolución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Se registraron todos los espectros usando un cabezal de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizado para ^{13}C a 125°C usando gas nitrógeno para todos los dispositivos neumáticos.

20 Para homopolímeros de polipropileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Para garantizar una disolución homogénea, tras la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, se calentó adicionalmente el tubo de RMN en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, se centrifugó el tubo a 10 Hz. Se eligió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polim. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó excitación de un solo pulso convencional utilizando el esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles y NOE (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirió un total de 8192 (8k) transitorios por espectro.

25 Para copolímeros de etileno-propileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con acetilacetato de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) dando como resultado una disolución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una disolución homogénea, tras la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, se calentó adicionalmente el tubo de RMN en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, se centrifugó el tubo a 10 Hz. Se eligió esta configuración principalmente por la alta resolución y necesaria cuantitativamente para la cuantificación precisa del contenido en etileno. Se empleó excitación de un solo pulso convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, un retardo de recirculación de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ 16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirió un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

Se procesaron espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN cuantitativos, se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos patentados.

45 Para copolímeros de etileno-propileno, se hizo referencia indirectamente a todos los desplazamientos químicos con respecto al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió una referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente.

50 Para homopolímeros de polipropileno, se hizo referencia de manera interna a todos los desplazamientos químicos con respecto a la péntada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

Se observaron señales características correspondientes a regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o comonomero.

- 5 Se cuantificó la distribución de tacticidad a través de la integración de la región de metilo entre 23,6-19,7 ppm corrigiendo cualquier sitio no relacionado con las estereosecuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polim. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

Específicamente se corrigió la influencia de regiodefectos y comonomero sobre la cuantificación de la distribución de tacticidad mediante la resta de las integrales de comonomeros y regiodefectos representativos de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

- 10 Se determinó la isotacticidad al nivel de pñntada y se notificó como el porcentaje de secuencias de pñntada isotáctica (mmmm) con respecto a todas las secuencias de pñntada:

$$\% \text{ de [mmmm]} = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todas las pñntadas})$$

Se indicó la presencia de regiodefectos eritro 2,1 por la presencia de los dos sitios de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó mediante otros sitios característicos.

- 15 No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

Se cuantificó la cantidad de regiodefectos eritro 2,1 usando la integral promedio de los dos sitios de metilo característicos a 17,7 y 17,2 ppm:

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

- 20 Se cuantificó la cantidad de propeno insertado primario 1,2 basándose en la región de metilo con corrección realizada para sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para sitios de inserción primarios excluidos de esta región:

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

- 25 Se cuantificó la cantidad total de propeno como la suma de propeno insertado primario y todos los otros regiodefectos presentes:

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

Se cuantificó el tanto por ciento en moles de regiodefectos eritro 2,1 con respecto a todo el propeno:

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

- 30 Para copolímeros, se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

Con los regiodefectos también se requirió la corrección observada (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) para la influencia de tales defectos sobre el contenido en comonomero.

- 35 Se cuantificó la fracción en moles de etileno en el polímero usando el método de Wang *et al.* (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) a través de la integración de múltiples señales a lo largo de toda la región espectral de un espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ adquirido usando condiciones definidas. Se eligió este método por su precisión, naturaleza robusta y capacidad para explicar la presencia de regiodefectos cuando era necesario. Se ajustaron ligeramente las regiones integrales para aumentar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos en comonomero.

- 40 Se calculó el tanto por ciento en moles de incorporación de comonomeros en el polímero a partir de la fracción molar según:

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

Se calculó el tanto por ciento en peso de incorporación de comonómeros en el polímero a partir de la fracción en moles según:

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

5 Se determinó la distribución de secuencias de comonómeros al nivel de tríada usando el método de Kakugo *et al.* (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150) a través de la integración de múltiples señales a lo largo de toda la región espectral de un espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ adquirido usando condiciones definidas. Se eligió este método por su naturaleza robusta. Se ajustaron ligeramente las regiones integrales para aumentar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos en comonómero.

10 Se calculó el tanto por ciento en moles de una secuencia de tríada de comonómeros dada a partir de la fracción en moles determinada mediante el método de Kakugo *et al.* (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150) según:

$$\text{XXX} [\% \text{ en moles}] = 100 * f\text{XXX}$$

15 Se calculó la fracción en moles de incorporación de comonómeros en el polímero, tal como se determinó a partir de la distribución de secuencias de comonómeros al nivel de tríada, a partir de la distribución de tríadas usando las relaciones necesarias conocidas (Randall, J. *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201):

$$f\text{XEX} = f\text{EEE} + f\text{PEE} + f\text{PEP}$$

$$f\text{XPX} = f\text{PPP} + f\text{EPP} + f\text{EPE}$$

en las que PEE y EPP representan la suma de las secuencias reversibles PEE/EEP y EPP/PPE respectivamente.

20 Se cuantificó la aleatoriedad de la distribución de comonómeros como la cantidad relativa de secuencias de etileno aisladas en comparación con todo el etileno incorporado. Se calculó la aleatoriedad a partir de la distribución de secuencias de tríadas usando la relación:

$$R(E) [\%] = 100 * (f\text{PEP} / f\text{XEX})$$

Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-hexeno, y se calculó el contenido en 1-hexeno como el tanto por ciento en moles de 1-hexeno en el polímero, H(% en moles), según:

25
$$[H] = H_{\text{tot}} / (P_{\text{tot}} + H_{\text{tot}})$$

en donde:

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

30 en donde $I(\alpha\text{B}_4)$ es la integral de los sitios αB_4 a 44,1 ppm, que identifica el 1-hexeno aislado incorporado en secuencias de PPHPP, e $I(\alpha\alpha\text{B}_4)$ es la integral de los sitios $\alpha\alpha\text{B}_4$ a 41,6 ppm, que identifica el 1-hexeno incorporado consecutivamente en secuencias de PPHHPP. P_{tot} = Integral de todas las áreas de CH3 en la región de metilo con corrección aplicada para la subestimación de otras unidades de propeno no explicadas en esta región y la sobreestimación debido a otros sitios encontrados en esta región, y

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

que entonces se convierte en % en peso usando la correlación

35
$$H(\% \text{ en moles}) = (100 \times \% \text{ en moles de Hx84,16}) / (\% \text{ en moles de Hx84,16} + (100 - \% \text{ en moles de H}) \times 42,08)$$

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

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

Cálculo del contenido en comonómero de la fracción de copolímero de propileno (B):

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

en la que

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

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

- 5 C(A) es el contenido en comonómero [en % en peso] medido mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de la fracción de copolímero de propileno (A), es decir del producto del primer reactor (R1),

C(C-PP) es el contenido en comonómero [en % en peso] medido mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir la mezcla de la fracción de copolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) [del copolímero de propileno (C-PP)],

- 10 C(B) es el contenido en comonómero calculado [en % en peso] de la fracción de copolímero de propileno (B)

Mw, Mn, MWD

Mw/Mn/MWD se miden mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según el siguiente método:

- 15 El peso molecular promedio en peso (Mw), el peso molecular promedio en número (Mn) y la distribución de peso molecular (MWD = Mw/Mn) se miden mediante un método basado en las normas ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Se usa un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con un detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 x columnas de TSK-gel (GMHXL-HT) de TosohHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol 200 mg/l) como disolvente a 145°C y una velocidad de flujo constante de 1 ml/min. Se inyectan 216,5 µl de disolución de muestra por análisis. Se calibra el conjunto de columna usando calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 20 11500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno anchos bien caracterizados. Se preparan todas las muestras disolviendo de 5 a 10 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas con agitación continua antes de la toma de muestras en el instrumento de GPC.

Velocidad de flujo del fundido (MFR)

- 25 Las velocidades de flujo del fundido se miden con una carga de 2,16 kg (MFR₂) a 230°C. La velocidad de flujo del fundido es la cantidad de polímero en gramos que el aparato de prueba normalizado según la norma ISO 1133 extruye en el plazo de 10 minutos a una temperatura de 230°C bajo una carga de 2,16 kg.

Cálculo de la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) de la fracción de copolímero de propileno (B):

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

en la que

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

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

MFR(A) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] medida según la norma ISO 1133 de la fracción de copolímero de propileno (A),

- 35 MFR(P) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] medida según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (C-PP),

MFR(B) es la velocidad de flujo del fundido calculada MFR₂ (230°C) [en g/10 min] de la fracción de copolímero de propileno (B).

Fracción soluble en xileno en frío (% en peso de XCS)

ES 2 569 183 T3

Se determina la fracción soluble en xileno en frío (XCS) a 23°C según la norma ISO 6427.

Cálculo del contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) de la fracción de copolímero de propileno (B):

$$\frac{XS(CPP) - w(A) \times XS(A)}{w(B)} = XS(PP2)$$

5 en la que

w(A) es la fracción en peso de la fracción de copolímero de propileno (A), es decir el producto del primer reactor (R1),

w(B) es la fracción en peso de la fracción de copolímero de propileno (B), es decir del polímero producido en el segundo reactor (R2),

10 XS(A) es el contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] tal como se determina a 23°C según la norma ISO 6427 de la fracción de copolímero de propileno (A), es decir del producto del primer reactor (R1),

15 XS(C-PP) es el contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] tal como se determina a 23°C según la norma ISO 6427 del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir la mezcla de la fracción de copolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) [del copolímero de propileno (C-PP)],

XS(B) es el contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) calculado [en % en peso] de la fracción de copolímero de propileno (B)

20 La temperatura de fusión T_f , temperatura de cristalización T_c se miden con un instrumento de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de 5-10 mg. Se obtuvieron curvas de tanto cristalización como fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10°C/min entre 30°C y 225°C. Se tomaron las temperaturas de fusión y cristalización como los picos de endotermas y exotermas.

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

25 Porosidad: BET con gas N₂, norma ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de muestras: a una temperatura de 50°C, 6 horas a vacío.

Área de superficie: BET con gas N₂, norma ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000: preparación de muestras a una temperatura de 50°C, 6 horas a vacío.

30 Temperatura de iniciación del sellado (SIT); temperatura de finalización del sellado (SET), intervalo de sellado: El método determina el intervalo de temperatura de sellado (intervalo de sellado) de películas de polipropileno, en particular películas sopladas o películas coladas. El intervalo de temperatura de sellado es el intervalo de temperatura, en el que las películas pueden sellarse según las condiciones facilitadas a continuación.

El límite inferior (temperatura de iniciación del termosellado (SIT)) es la temperatura de sellado a la que se logra una resistencia de sellado de > 3 N. El límite superior (temperatura de finalización del sellado (SET)) se alcanza cuando las películas se pegan al dispositivo de sellado.

35 El intervalo de sellado se determina en una máquina de sellado universal J&B tipo 3000 con una película de 100 μm de grosor con los parámetros adicionales:

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

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

Se determina la temperatura a la que la resistencia de sellado alcanza 3 N.

Fuerza de pegado en caliente:

- 5 Se determina la fuerza de pegado en caliente en un dispositivo de medición de pegado en caliente J&B con una película de 100 µm de grosor con los siguientes parámetros adicionales:

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

Se determina y se notifica la fuerza de pegado en caliente máxima, es decir el máximo de un diagrama de fuerza/temperatura.

B. Ejemplos

- 10 El copolímero de propileno (C-PP) se ha producido en una planta piloto Borstar PP en un procedimiento de polimerización de dos etapas en un reactor de bucle de fase de masa seguido por polimerización en un reactor de fase gaseosa, variando el peso molecular así como el contenido en hexeno mediante alimentaciones de hidrógeno y comonómero apropiadas. El catalizador usado en el procedimiento de polimerización para (C-PP) era un catalizador de metaloceno tal como se describe en el ejemplo 1 del documento EP 1 741 725 A1. El catalizador usado para el
- 15 homopolímero de propileno (H-PP1) y (H-PP2) es el catalizador BCF20P comercial (el 1,9% en peso de catalizador de Ti-Ziegler-Natta descrito en el documento EP 0 591 224) de Borealis.

Tabla 1: Preparación de los componentes

		C-PP	H-PP1	H-PP2	H-PP3	H-PP3
Bucle						
MFR ₂	[g/10 min]	7,9	8,6	0,9		
Mw	[kg/mol]	365	-	-		
C ₆	[% en peso]	3,5	0	0		
XCS	[% en peso]	0,8	-	-		
GPR						
MFR ₂	[g/10 min]	6,8	16	4,5		
C ₆	[% en peso]	13,0	0	0		
XCS	[% en peso]	54,0	-	-		
Bucle de división/GPR	[%]	74/26	42/58	54/46		
FINAL						
C ₆	[% en peso]	6,0	0	0	0	0
XCS	[% en peso]	14,6	0,9	1,1	0,6	0,8
MFR ₂	[g/10 min]	7,6	12	2,8	3	12
Mw	[kg/mol]	208	-	-	-	-
MWD	[-]	2,9	-	-	-	-
Tf	[°C]	128	151	151,5	164	164
Tc	[°C]	93	105	107	110	115
<2,1>	[% en moles]	-	0,9	0,9	0,0	0,0

- 20 Bucle define la fracción de copolímero de propileno (A), GPR define la fracción de copolímero de propileno (B); MFR₂, C₆ y XCS se calculan a partir de bucle y final, final define el copolímero de propileno (C-PP), C₆ es el contenido en 1-hexeno, <2,1 > son los rigiodefectos <2,1>.

H-PP3 es el homopolímero de polipropileno comercial HC600TF de Borealis AG que tiene una MFR₂ de 2,8 g/10 min.

H-PP4 es el homopolímero de polipropileno comercial HE125MO de Borealis AG que tiene una MFR₂ de

ES 2 569 183 T3

12 g/10 min.

Tabla 2: Propiedades de los compuestos

		CE1	IE1	IE2	IE3	IE4
C-PP	[% en peso]	100	85	85	85	85
H-PP1	[% en peso]	0	15	0	0	0
H-PP2	[% en peso]	0	0	15	0	0
H-PP3	[% en peso]	0	0	0	15	0
H-PP4	[% en peso]	0	0	0	0	15
MFR	[g/10 min]	7,8	8,2	6,6	6,7	8,8
Tf	[°C]	129	135	134	151	151
Tc	[°C]	92	101	99	102	104
SIT	[°C]	98	106	104	104	106

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno que comprende

(a) un homopolímero de propileno (H-PP), y

(b) un copolímero de propileno (C-PP) que comprende

5 (b-1) una fracción de copolímero de propileno (A) que tiene un contenido en comonomero igual o superior al 1,0% en peso, el comonomero es 1-hexeno, y

(b-2) una fracción de copolímero de propileno (B) que tiene un contenido en comonomero del 4,0 al 20,0% en peso, el comonomero es 1-hexeno,

en la que además

10 (i) el contenido en comonomero en la fracción de copolímero de propileno (A) es inferior en comparación con el contenido en comonomero en la fracción de copolímero de propileno (B),

(ii) el copolímero de propileno (C-PP) tiene un contenido en comonomero de al menos el 2,0% en peso, el comonomero es 1-hexeno,

15 (iii) la razón en peso [(A)/(B)] de la fracción de copolímero de propileno (A) con respecto a la fracción de copolímero de propileno (B) está en el intervalo de 20/80 a 80/20, y

(iv) la razón en peso [(C-PP)/(H-PP)] del copolímero de propileno (C-PP) con respecto al homopolímero de propileno (H-PP) está en el intervalo de 95/5 a 75/25.

2. Composición de polipropileno según la reivindicación 1, en la que la composición de polipropileno satisface

(a) la ecuación (I)

20
$$T_f - SOT \geq 24^{\circ}\text{C} \quad (I)$$

en la que

T_f es la temperatura de fusión dada en grados centígrados [$^{\circ}\text{C}$] de la composición de polipropileno,

SIT es la temperatura de iniciación del termosellado (SIT) dada en grados centígrados [$^{\circ}\text{C}$] de la composición de polipropileno,

25 y/o

(b) la ecuación (II)

$$SIT - T_c \leq 5^{\circ}\text{C} (II)$$

en la que

30 SIT es la temperatura de iniciación del termosellado (SIT) dada en grados centígrados [$^{\circ}\text{C}$] de la composición de polipropileno,

T_c es la temperatura de cristalización dada en grados centígrados [$^{\circ}\text{C}$] de la composición de polipropileno.

3. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polipropileno tiene

(a) una temperatura de fusión T_f de al menos 130°C ,

35 y/o

(b) una temperatura igual a o de más de 99°C a la que el 30% de la composición de polipropileno se funde (el 30% de entalpía total),

y/o

(c) una temperatura de cristalización T_c de al menos 95°C,

5 y/o

(d) una temperatura de iniciación del termosellado (SIT) de no más de 120°C.

4. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polipropileno tiene

10 (a) una velocidad de flujo del fundido MFR_2 (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 50,0 g/10 min,

y/o

(b) un contenido en comonomero del 1,0 al 10,0% en peso,

y/o

15 (c) un contenido en componentes solubles en xileno (XCS) determinado a 23°C según la norma ISO 6427 de menos del 18,0% en peso.

5. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el homopolímero de propileno (H-PP) tiene

(a) una velocidad de flujo del fundido MFR_2 (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min,

20 y/o

(b) una temperatura de fusión T_f de al menos 140°C,

y/o

(c) un contenido en componentes solubles en xileno (XCS) determinado a 23°C según la norma ISO 6427 de menos del 3,0% en peso.

25 6. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el homopolímero de propileno (H-PP) tiene

(a) regiodefectos $\langle 2,1 \rangle$ de igual o más del 0,4% en moles determinados mediante espectroscopía de ^{13}C ,

o

(b) regiodefectos $\langle 2,1 \rangle$ de menos del 0,4% en moles determinados mediante espectroscopía de ^{13}C .

30 7. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno (C-PP) tiene

(a) una velocidad de flujo del fundido MFR_2 (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,0 a 50,0 g/10 min,

y/o

35 (b) un contenido en comonomero del 2,0 al 10,0% en peso,

y/o

(c) una temperatura de fusión T_f de al menos 125°C,

y/o

(d) un contenido en componentes solubles en xileno (XCS) determinado a 23°C según la norma ISO 6427 de menos del 20,0% en peso.

5 8. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que

(a) el copolímero de propileno (C-PP) tiene una distribución de peso molecular (MWD) medida mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de no más de 4,0,

y/o

(b) la razón MFR (A)/MFR (C-PP) está en el intervalo de 0,2 a 10,0

10 en la que

MFR (A) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] medida según la norma ISO 1133 de la fracción de copolímero de propileno (A),

MFR (C-PP) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] medida según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (C-PP).

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

(a) un contenido en comonomero en el intervalo del 1,0 al 4,0% en peso,

y/o

(b) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 de al menos 0,5 g/10 min,

20 y/o

(c) un contenido en componentes solubles en xileno (XCS) de menos del 2,0% en peso.

10. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno (C-PP) se ha obtenido mediante un procedimiento de polimerización secuencial, preferiblemente mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14.

25 11. Película, preferiblemente película orientada biaxialmente o película colada, que comprende una composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10.

12. Sustrato recubierto por extrusión que comprende un recubrimiento, comprendiendo dicho recubrimiento una composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10.

30 13. Procedimiento para la preparación de una composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, en el que el procedimiento comprende las etapas de

(A) un procedimiento de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie para la preparación del copolímero de propileno (C-PP), en el que dicho procedimiento de polimerización secuencial comprende las etapas de

35 (A-1) polimerizar en un primer reactor (R-1) que es un reactor de suspensión (SR), preferiblemente un reactor de bucle (LR), propileno y 1-hexeno, obteniendo una fracción de copolímero de propileno (A) según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 9 y 10,

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

(A-3) alimentar a dicho segundo reactor (R-2) propileno y 1-hexeno,

(A-4) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicha primera fracción de copolímero de propileno (A) propileno y 1-hexeno obteniendo una fracción de copolímero de propileno (B) según la reivindicación 1 ó 10, dicha fracción de copolímero de propileno (A) y dicha fracción de copolímero de propileno (B) forman el copolímero de propileno (C-PP) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 7 u 8,

5 en el que además

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

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



10 en la que

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

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

15 cada "Cp'" es un ligando orgánico de tipo ciclopentadienilo seleccionado independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido o no sustituido, dichos ligandos orgánicos se coordinan con el metal de transición (M),

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

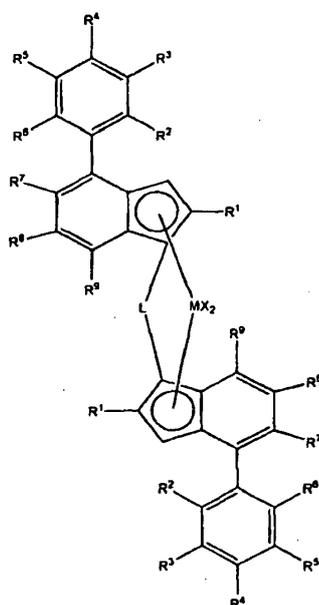
"n" es 1 ó 2, preferiblemente 1, y

(ii) opcionalmente un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente un cocatalizador (Co) que comprende un compuesto de A1

20 y

(B) combinar dicho copolímero de propileno (C-PP) obtenido en la etapa (A) con un homopolímero de propileno (H-PP) según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 y 6, obteniendo de ese modo la composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

25 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el compuesto de metal de transición de fórmula (I) es un compuesto de organo-zirconio de fórmula (II)



en la que

M es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr),

X son ligandos con un enlace σ con el metal "M",

5 R^1 son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 - C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} y arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC),

10 R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 - C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 - C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 - C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} , alquilarilo C_7 - C_{20} y arilalquilo C_7 - C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC),

15 R^7 y R^8 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} , arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), SiR^{10}_3 , GeR^{10}_3 , OR^{10} , SR^{10} y NR^{10}_2 , en los que

20 R^{10} se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} y arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC),

y/o R^7 y R^8 son opcionalmente parte de un sistema de anillo de carbono C_4 a C_{20} junto con los carbonos de indenilo a los que están unidos, preferiblemente un anillo C_5 , opcionalmente un átomo de carbono puede estar sustituido por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

25 R^9 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} , arilalquilo C_7 a C_{20} , OR^{10} y SR^{10} , en los que R^{10} se define como anteriormente,

L es un grupo bivalente que forma un puente entre los dos ligandos indenilo, preferiblemente que es una unidad $C_2R^{11}_4$ o un SiR^{11}_2 o GeR^{11}_2 , en los que,

30 R^{11} se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} o arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC).

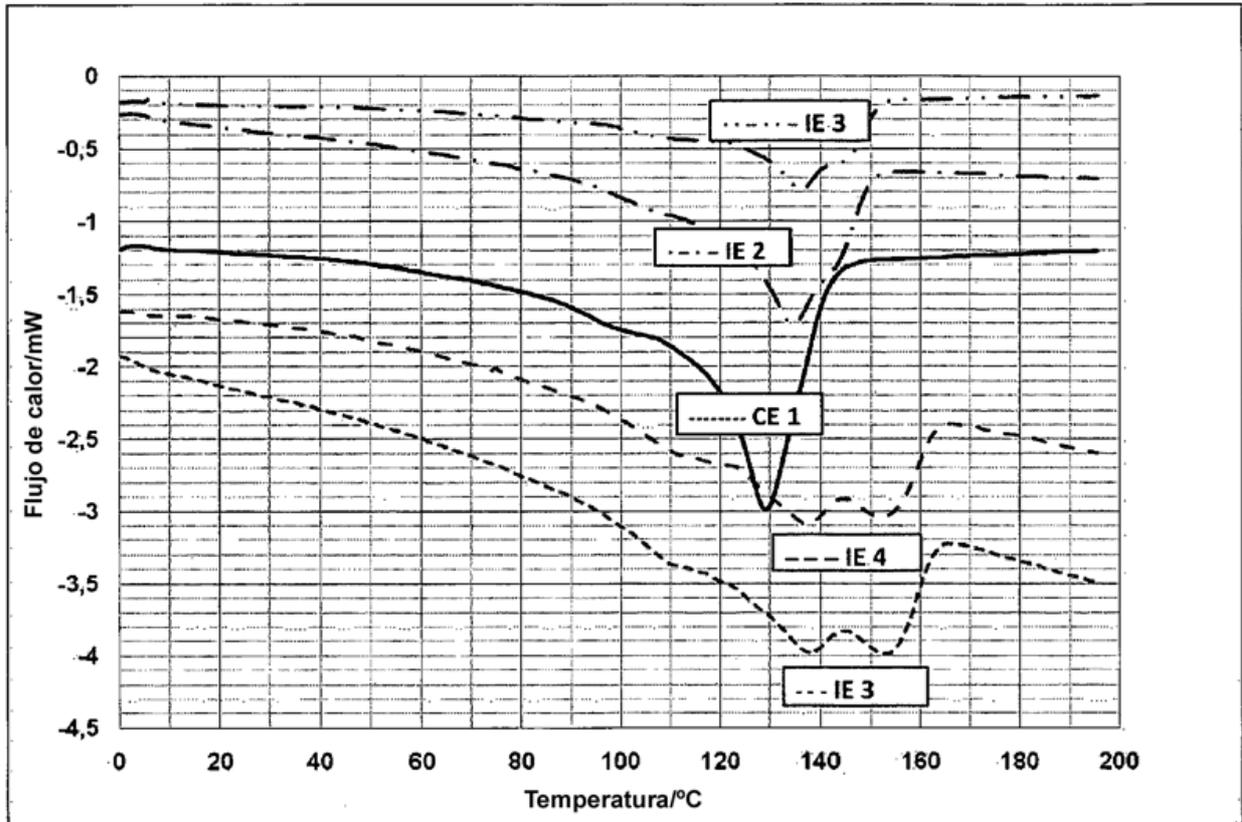


Figura 1: Segundas líneas de fusión de DSC de CE1, E1, E2, E3 y E4

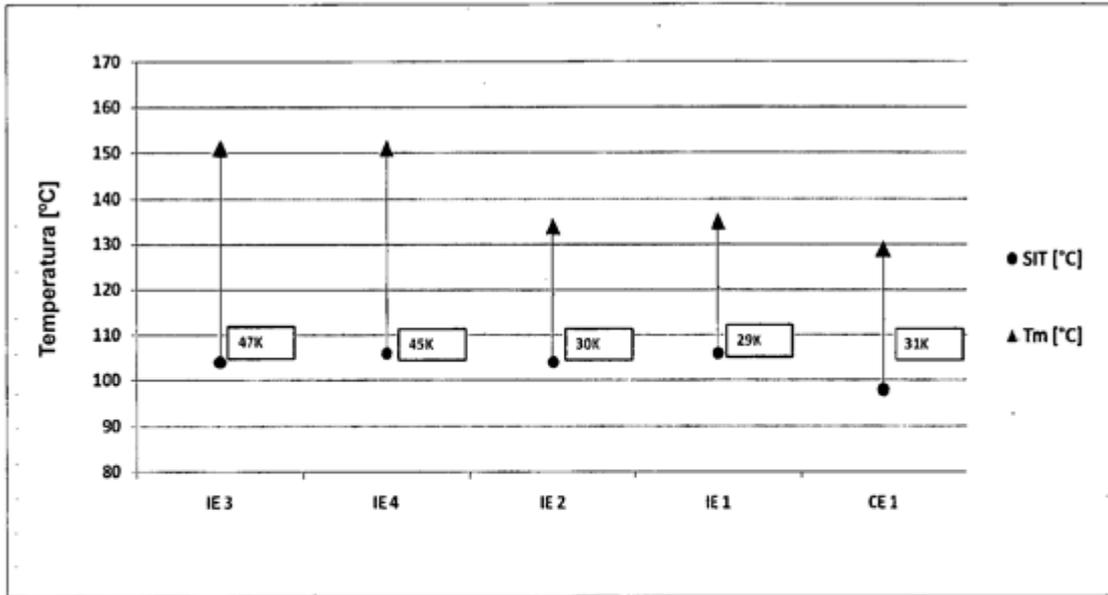


Figura 2: La diferencia entre Tm y SIT de CE1, E1, E2, E3 y E4.

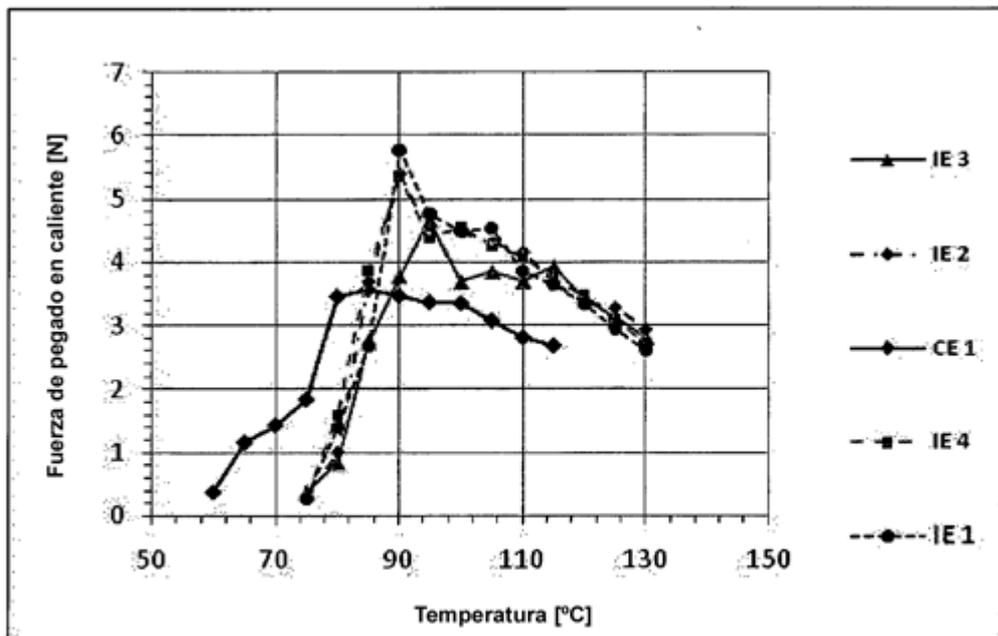


Figura 3: Curvas de pegado en caliente de CE1, E1, E2, E3 y E4.