

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 293**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C09J 123/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.01.2012 E 12700001 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2661465**

54 Título: **Material sellante de polipropileno con desempeño óptico mejorado**

30 Prioridad:

03.01.2011 EP 11150025

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

06.07.2016

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 2 576 293 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 sellante de polipropileno con desempeño óptico mejorado

La presente invención está dirigida a una nueva composición de copolímeros de propileno, a su fabricación y a su uso.

5 Los polipropilenos son adecuados para muchas aplicaciones. Por ejemplo, el polipropileno es aplicable en áreas donde las propiedades aislantes desempeñan un papel importante, tales como en la industria empaquetadora de alimentos. Independientemente del tipo de polímero, un polímero tiene que cumplir lo mejor posible todas las propiedades finales deseadas y adicionalmente tiene que ser capaz de tratarse fácilmente, es decir que tiene que resistir el esfuerzo. Sin embargo, las propiedades finales y las propiedades de tratamiento actúan con frecuencia de una manera conflictiva.

10 En muchos casos, el sello que se forma entre las superficies que van a aislarse se pone bajo carga mientras que aún está caliente. Esto significa que las propiedades de resistencia del adhesivo en caliente del polipropileno son cruciales para asegurar que se forme un sello fuerte incluso antes de enfriarse. Pero no solamente la resistencia del adhesivo en caliente debe ser bastante alta sino también la temperatura de iniciación del calor sellante debe ser bastante baja. Al operar a baja temperatura existe el beneficio de que el artículo que va sellarse no se expone a alta temperatura. También existen ventajas económicas puesto que las temperaturas más bajas son por supuesto más baratas de generar y de mantener.

15 Aparte de las propiedades sellantes, se requieren altas temperaturas de fusión para evitar problemas de pegajosidad durante la fabricación de películas orientadas de modo biaxial. Además, en algunas aplicaciones se desean buenas propiedades ópticas.

20 Por consiguiente, el objeto de la presente invención es proporcionar una composición de polipropileno con alta resistencia de adhesivo en caliente, baja temperatura de iniciación de calor sellante (SIT), buenas propiedades ópticas y que permita producir películas orientadas de modo biaxial con altas velocidades de tratamiento.

25 El hallazgo de la presente invención es proporcionar una composición de polipropileno que comprenda un homopolímero de propileno y un copolímero de propileno con un contenido bastante alto de comonomero; los comonomeros son α -olefinas de cadena larga y dicho copolímero de propileno comprende dos fracciones diferentes; dichas fracciones difieren en el contenido de comonomero.

Por consiguiente, en un primer aspecto la presente invención está dirigida a una composición de polipropileno que comprende

30 (a) un homopolímero de propileno (H-PP) que tiene una velocidad de flujo de fusión MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con la ISO 1133 en el intervalo de 1.0 a 20.0 g/10min, y

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

(b-1) una fracción de polipropileno (A) que tiene un contenido de comonomero de no más de 1.0 % en peso; los comonomeros son α -olefinas de C_5 a C_{12} , y

35 (b-2) una fracción de copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonomero de 4.0 a 20.0 % en peso; los comonomeros son α -olefinas de C_5 a C_{12} , en cuyo caso, además

(c) el copolímero de propileno (C-PP) tiene un contenido de comonomero de al menos 2.0 % en peso, preferiblemente de al menos 2.5 % en peso, los comonomeros son α -olefinas de C_5 a C_{12} ,

40 (d) la velocidad de flujo de fluido MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con la ISO 1133 del homopolímero de propileno (H-PP) es más alta que la velocidad de flujo de fluido MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con la ISO 1133 de la fracción de polipropileno (A),

(e) la proporción en peso [(A)/(B)] de la fracción de polipropileno (A) a la fracción de copolímero de propileno (B) se encuentra en el intervalo de 30/70 a 70/30, y

45 (f) la proporción en peso [(C-PP)/(H-PP)] del copolímero de propileno (C-PP) al homopolímero de propileno (H-PP) se encuentra en el intervalo de 95/5 a 75/25.

Preferiblemente, el homopolímero de propileno (H-PP) de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención tiene $\langle 2,1 \rangle$ regiodefectos de igual o más de 0.4 % molar determinados por ^{13}C -espectroscopia o el homopolímero de propileno (H-PP) tiene $\langle 2,1 \rangle$ regiodefectos de menos de 0.4 % molar determinados por ^{13}C -espectroscopia, y se prefiere este último.

En un segundo aspecto, la presente invención está dirigida a una composición de polipropileno que comprende

(a) un homopolímero de propileno (H-PP) que tiene <2,1> regiodefectos de menos de 0.4 % molar determinados por ¹³C-espectroscopia,

y

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

(b-1) una fracción de polipropileno (A) que tiene un contenido de comonomero de no más de 1.0 % en peso; los comonomeros son α -olefinas de C₅ a C₁₂, y

(b-2) una fracción de copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonomero de 4.0 a 20.0 % en peso; los comonomeros son α -olefinas de C₅ a C₁₂, en cuyo caso además

10 (c) el copolímero de propileno (C-PP) tiene un contenido de comonomero de al menos 2.0 % en peso, preferiblemente de al menos 2.5 % en peso, los comonomeros son α -olefinas de C₅ a C₁₂,

(d) la proporción en peso [(A)/(B)] de la fracción de polipropileno (A) a la fracción de copolímero de propileno (B) se encuentra en el intervalo de 30/70 a 70/30, y

15 (e) la proporción en peso [(C-PP)/(H-PP)] del copolímero de propileno (C-PP) al homopolímero de propileno (H-PP) se encuentra en el intervalo de 95/5 a 75/25.

De acuerdo con el segundo aspecto se prefiere especialmente que

(a) el homopolímero de propileno (H-PP) tenga una velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 1.0 a 20.0 g/10min,

y/o

20 (b) la velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 del homopolímero de propileno (H-PP) es superior a la velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 de la fracción de polipropileno (A).

Se ha encontrado de manera sorprendente que las composiciones de polipropileno de acuerdo con el primero y el segundo aspecto tienen una alta temperatura de fusión T_m, una baja temperatura de iniciación de calor sellante (SIT) y buenas propiedades ópticas (véase la sección de ejemplos).

25

A continuación se define con mayor detalle la invención de acuerdo con el primero y el segundo aspecto juntos.

La composición de polipropileno comprende preferiblemente el homopolímero de propileno (H-PP) y el copolímero de propileno (C-PP) como únicos componentes poliméricos. Por otra parte, 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 únicos componentes poliméricos.

30

Como ya se anunció antes, se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP) y el copolímero de propileno (C-PP) sean los únicos componentes poliméricos de la composición de polipropileno. Por consiguiente, la cantidad del homopolímero de propileno (H-PP) y del copolímero de propileno (C-PP) conjuntamente dentro de la composición de polipropileno es de al menos 80% en peso, más preferiblemente de al menos 90 % en peso, todavía más preferiblemente de al menos 95 % en peso, como de al menos 98 % en peso. La parte restante son aditivos típicos tales como antioxidantes, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento y/o agentes antiestáticos. Por otra parte 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 proporción en peso específica. Por lo tanto, en una modalidad preferida la proporción en peso [(C-PP)/(H-PP)] del copolímero de propileno (C-PP) al homopolímero de propileno (H-PP) se encuentra 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.

35

40

Por otra parte, se prefiere que la composición de polipropileno de la presente invención tenga una velocidad de flujo de fusión (MFR) dada en un intervalo específico. La velocidad de flujo de fusión medida bajo una carga de 2.16 kg a 230 °C (ISO 1133) se indica como MFR₂ (230 °C). Por consiguiente, se prefiere que en la presente invención la composición de polipropileno tenga una velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C), medida de acuerdo con ISO 1133, en el intervalo de 1.0 a 50.0 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 20.0 g/10min, aún más preferiblemente en el intervalo de 4.0 a 12.0 g/10min.

45

La composición de polipropileno de acuerdo con esta invención puede definirse además por su contenido de comonomeros. Un "comonomero" de acuerdo con esta invención es una unidad polimerizable diferente de propileno. Por consiguiente, la composición de polipropileno de acuerdo con esta invención tendrá un contenido de comonomeros en el intervalo de 1.0 a 10.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 8.0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 3.0 a 7.0 % en peso.

Tal como se ha expuesto anteriormente, la composición de polipropileno comprende como componentes poliméricos principales al homopolímero de propileno (H-PP) y al copolímero de propileno (C-PP). Por consiguiente, los comonomeros se originan del copolímero de propileno (C-PP). Por lo tanto, los comonomeros identificados para la composición de polipropileno son preferiblemente los comonomeros del copolímero de propileno (C-PP). Por esta razón, respecto de los comonomeros preferidos de la composición de polipropileno se hace referencia a los comonomeros preferidos del copolímero de propileno (C-PP) tal como se definen más adelante.

Como ya se mencionó antes, la composición de polipropileno de la invención será especialmente adecuada para la industria empaquetadora. Por consiguiente se desean buenas propiedades sellantes tales como baja temperatura de iniciación de calor sellante (SIT). Por otra parte, la velocidad de tratamiento en el procedimiento de polipropileno orientado de modo biaxial puede incrementarse en caso que el polímero usado se caracterice por temperatura de fusión bastante alta.

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

$$T_m - SIT \geq 24 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{(I),}$$

$$T_m - SIT \geq 30 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{(Ia),}$$

$$T_m - SIT \geq 39 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{(Ib),}$$

en las cuales

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

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

La temperatura de fusión (T_m), medida de acuerdo con ISO 11357-3, de la composición de polipropileno es preferiblemente de al menos 140.0 $^\circ\text{C}$, más preferiblemente de al menos 145 $^\circ\text{C}$, aún más preferiblemente de al menos 148 $^\circ\text{C}$, como de al menos 150 $^\circ\text{C}$. De esta manera, particularmente se aprecia que la temperatura de fusión (T_m) medida de acuerdo con ISO 11357-3 de la composición se encuentra en el intervalo de 140 a 160 $^\circ\text{C}$, más preferiblemente en el intervalo de 145 to 160 $^\circ\text{C}$, aún más preferiblemente en el intervalo de 148 a 158 $^\circ\text{C}$. Las temperaturas de fusión por encima de 150 $^\circ\text{C}$ pueden lograrse de manera especial con un homopolímero de polipropileno producido en la presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, es decir con un polipropileno que tiene <2,1> regiodefectos de menos de 0.4 % molar determinados por ^{13}C -espectroscopia.

Adicionalmente se aprecia que la composición de polipropileno de la presente invención tiene temperatura de cristalización (T_c) medida de acuerdo con ISO 11357-3 de al menos 100 $^\circ\text{C}$, más preferiblemente de al menos 102 $^\circ\text{C}$. Por consiguiente, la composición de polipropileno tiene preferiblemente una temperatura de cristalización (T_c) medida de acuerdo con ISO 11357-3 en el intervalo de 100 a 112 $^\circ\text{C}$, más preferiblemente en el intervalo de 102 a 112 $^\circ\text{C}$.

Además, se prefiere que la composición de polipropileno tenga una temperatura de iniciación de calor sellante (SIT) de no más de 120 $^\circ\text{C}$, más preferiblemente de no más de 110 $^\circ\text{C}$, todavía más preferiblemente en el intervalo de 100 a 120 $^\circ\text{C}$, aún más preferiblemente en el intervalo de 102 a 118 $^\circ\text{C}$.

Adicionalmente, el copolímero de propileno puede definirse por el contenido de solubles en xileno frío (XCS) medido de acuerdo con ISO 6427. Por consiguiente, la composición de polipropileno se caracteriza preferiblemente por un contenido de solubles en xileno frío (XCS) de menos de 18.0 % en peso, más preferiblemente de menos de 15.0 % en peso, aún más preferiblemente igual a o por debajo de 10.0 % en peso, aún más preferiblemente por debajo de 5.0 % en peso, tal como por debajo de 4.0 % en peso. De esta manera, en particular se aprecia que la composición de polipropileno de la presente invención tenga un contenido de solubles en xileno frío (XCS) en el intervalo de 0.3 a 18.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 10.0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 5.0 % en peso.

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

La expresión homopolímero de propileno utilizada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir en no más de 99.7 % en peso, aún más preferiblemente en al menos 99.8 % en peso, de unidades de propileno. En una modalidad preferida en el homopolímero de propileno solamente son detectables unidades de propileno. El contenido de comonomero puede determinarse mediante ^{13}C RMN espectroscopia, tal como se describe más tarde en los ejemplos.

El homopolímero de propileno (H-PP) tiene preferiblemente una velocidad de flujo de fusión MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 1.0 a 20.0 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 15.0 g/10min. Adicionalmente se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP) tenga una velocidad de flujo de fusión MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 más alta que la fracción de polipropileno (A) del copolímero de propileno (C-PP).

El homopolímero de propileno (H-PP) de la presente invención puede obtenerse mediante un procedimiento en el cual se haya usado un catalizador de sitio individual o un catalizador de Ziegler-Natta. Normalmente los polipropilenos sostenidos por medio de estos dos tipos de catalizadores difieren en sus <2,1> regiodefectos. Por consiguiente, se aprecia que el homopolímero de propileno tenga

(a) <2,1> regiodefectos determinados mediante ^{13}C -espectroscopia igual o en más de 0.4 % molar, más preferiblemente igual o más de 0.6 % molar, tal como en el intervalo de 0.7 a 0.9 % molar,

o

(b) <2,1> regiodefectos determinados mediante ^{13}C -espectroscopia en menos de 0.4 % molar, más preferiblemente igual o en menos de 0.2 % molar, tal como igual o en menos de 0.1 % molar.

En una modalidad, el homopolímero de propileno (H-PP) tiene <2,1> regiodefectos tal como se definieron en el literal (b) del párrafo previo.

Por otra parte, se aprecia que el contenido de solubles en xileno (XCS) del homopolímero de propileno (H-PP) es bastante bajo. De esta manera, se prefiere que el contenido de solubles en xileno (XCS) de acuerdo con ISO 6427 del homopolímero de propileno (HPP) este por debajo de 3.0 % en peso, más preferiblemente por debajo de 2.0 % en peso. En caso que el homopolímero de propileno (H-PP) tenga <2,1> regiodefectos igual o más de 0.4 % molar, el contenido de solubles en xileno (XCS) de acuerdo con ISO 6427 está por debajo de 1.5 % en peso, tal como en el intervalo de 0.5 to 1.2 % en peso.

La temperatura de fusión T_m del homopolímero de propileno (H-PP) es preferiblemente de al menos 145 °C, más preferiblemente de al menos 148 °C. En caso que el homopolímero de propileno (H-PP) tenga <2,1> regiodefectos en menos de 0.4 % molar, la temperatura de fusión es preferiblemente de al menos 150 °C, tal como de al menos 152 °C.

El copolímero de propileno (C-PP) de acuerdo con esta invención se caracteriza por un contenido de comonomeros bastante alto. Por consiguiente, el copolímero de propileno (C-PP) de acuerdo con esta invención tendrá un contenido de comonomeros de al menos 2.0 % en peso, más preferiblemente de al menos 2.5 % en peso, todavía más preferiblemente de al menos 2.8 % en peso, aún más preferiblemente de al menos 3.0 % en peso. Sin embargo, el copolímero de propileno (C-PP) de acuerdo con esta invención no comprenderá un componente elastomérico. De esta manera, se prefiere que el copolímero de propileno (C-PP) de acuerdo con esta invención tenga un contenido de comonomeros en el intervalo de 2.0 a 15.0, tal como 2.5 a 15.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 2.5 a 12.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2.8 a 10.0 % en peso, tal como en el intervalo de 3.0 a 10.0 % en peso.

Los comonomeros del copolímero de propileno (C-PP) son α -olefinas de C_5 a C_{12} , por ejemplo 1-hexeno y/o 1-octeno. El copolímero de propileno (C-PP) puede contener más de un tipo de comonomeros. Por lo tanto, el copolímero de propileno (CPP) puede contener uno, dos o tres comonomeros diferentes y los comonomeros se seleccionan del grupo de α -olefina de C_5 , α -olefina de C_6 , α -olefina de C_7 , α -olefina de C_8 , α -olefina de C_9 , α -olefina de C_{10} , α -olefina de C_{11} , y α -olefina de C_{12} . Sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno (C-PP) contenga solamente un tipo de comonomero. Preferiblemente, el copolímero de propileno (C-PP) comprende, aparte de propileno, solamente 1-hexeno y/o 1-octeno. En una modalidad especialmente preferida, el comonomero del copolímero de propileno (C-PP) es solamente 1-hexeno.

El copolímero de propileno (C-PP) así como también la fracción de copolímero de propileno (C-A) y la fracción de copolímero de propileno (B), tal como se define detalladamente más adelante, son preferiblemente copolímeros de propileno aleatorios. El término "copolímero aleatorio" ha sido entendido preferiblemente de acuerdo con IUPAC (Pure Appl. Chem., Vol. No. 68, 8, pp. 1591 to 1595, 1996). Preferiblemente, la concentración molar de diadas de comonomero, tal como diadas de 1-hexeno, obedece a la relación

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

en la cual

[HH] es la fracción molar de unidades de comonomero adyacentes, tal como unidades adyacentes de 1-hexeno, y

5 [H] es la fracción molar de las unidades totales de comonomero, tales como unidades totales de 1-hexeno, en el polímero.

Preferiblemente, el copolímero de propileno (C-PP), así como también la fracción de polipropileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) tal como se define detalladamente más adelante, son isotácticos. Por consiguiente, se aprecia que el copolímero de propileno (CPP), la fracción de copolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) tienen una concentración de tríada isotáctica bastante alta, es decir más alta que 90 %, más preferiblemente más alta que 92 %, todavía más preferiblemente más alta que 93 % y aún más preferiblemente más alta que 95 %, tal como más alta que 97 %.

15 El copolímero de propileno (C-PP) puede definirse además por sus fracciones cristalinas, determinadas por la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST). La técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST) proporciona una posibilidad para determinar la distribución de espesor de lamela. El método de medición preciso se especifica en la sección de ejemplos. De esta manera, cantidades bastante altas de fracciones poliméricas que se cristalizan a altas temperaturas indican una cantidad bastante alta de lamela gruesa. Por lo tanto, se aprecia que el copolímero de propileno (C-PP) comprende al menos 20.0 % en peso, más preferiblemente al menos 25.0 % en peso, aún más preferiblemente al menos 28.0 % en peso, todavía aún más preferiblemente al menos 30.0 % en peso, tal como al menos 33.0 % en peso, de una fracción cristalina que tiene un espesor de lamela de al menos 5.7 nm, preferiblemente de 5.7 a 7.4 nm, en cuyo caso dicha fracción se determina mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST). Por consiguiente, en una modalidad preferida el copolímero de propileno (C-PP) comprende 20.0 a 45.0 % en peso, más preferiblemente 25.0 a 40 % en peso, tal como 28.0 a 37.0 % en peso, de una fracción cristalina que tiene un espesor de lamela de al menos 5.7 nm, preferiblemente de 5.7 a 7.4 nm. Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno (C-PP) comprende una cantidad considerable de fracciones poliméricas que se cristalizan a bajas temperaturas. Por lo tanto, se prefiere que el copolímero de propileno (C-PP) comprenda al menos 10.0 % en peso, más preferiblemente al menos 12.0 % en peso, aún más preferiblemente 10.0 a 20.0 % en peso, aún más preferiblemente 12.0 to 18.0 % en peso, de una fracción cristalina que tiene un espesor de lamela por debajo de 3.0 nm, preferiblemente de 2.0 a por debajo de 3.0 nm, en cuyo caso dicha fracción se determina por la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST). En una modalidad especialmente preferida, el copolímero de propileno (C-PP) comprende

(a) 20.0 a 45.0 % en peso, preferiblemente 25.0 a 40.0 % en peso, más preferiblemente 28.0 a 37.0 % en peso, de una fracción cristalina que tiene un espesor de lamela de al menos 5.7 nm, preferiblemente de 5.7 a 7.4 nm, y

(b1) 20.0 a 36.0 % en peso, preferiblemente 23.0 a 34.0 % en peso, más preferiblemente 24.0 a 32.0 % en peso, de una fracción cristalina que tiene un espesor de lamela de 4.7 a por debajo de 5.7 nm, y/o

35 (b2) 10.0 a 20.0 % en peso, preferiblemente 12.0 a 18.0 % en peso, más preferiblemente 13.0 a 17.0 % en peso, de una fracción cristalina que tiene un espesor de lamela por debajo de 3.0 nm, preferiblemente de 2.0 a por debajo de 3.0 nm.

40 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 proporción de peso molecular promedio en masa (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n). El peso molecular promedio en número (M_n) es un peso molecular promedio de un polímero expresado como el primer momento de un gráfico de la cantidad de moléculas en cada intervalo de peso molecular frente al peso molecular. En efecto, este es el peso molecular total de todas las moléculas, dividido por la cantidad de moléculas. A su vez, el peso molecular promedio en masa (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 masa (M_w) así como también la distribución de peso molecular (MWD) se determinan mediante cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) utilizando un instrumento Waters Alliance GPCV 2000 con viscosímetro en línea. La temperatura del horno es de 140 °C. Se usa diclorobenceno como solvente (ISO 16014).

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

El peso molecular promedio en número (M_n) del copolímero de propileno (C-PP) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 20 a 200 kg/mol, más preferiblemente de 30 a 150 kg/mol.

Por otra parte, se aprecia que la distribución de peso molecular (MWD), medida de acuerdo con ISO 16014, no sea de más de 4.5, más preferiblemente de no más de 4.0, tal como de no más de 3.5. Por lo tanto, la distribución de peso molecular (MWD) del copolímero de propileno (C-PP) se encuentra preferiblemente entre 1.5 a 4.5, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 4.0, tal como de 2.0 a 3.5.

5 Además, se prefiere que el copolímero de propileno (C-PP) de la presente invención tenga una velocidad de flujo de fusión (MFR) dada en un intervalo específico. La velocidad de flujo de fusión medida bajo una carga de 2.16 kg a 230 °C (ISO 1133) se indica como MFR₂ (230 °C). Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (C-PP) tenga una velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 de al menos 2.0 g/10min, más preferiblemente de al menos 4.0 g/10min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 50.0 g/10min, aún más preferiblemente en el intervalo de 4.0 a 30.0 g/10min, tal como en el intervalo de 5.0 a 25.0 g/10min.

10 La temperatura de fusión (T_m) medida de acuerdo con ISO 11357-3 del copolímero de propileno (C-PP) es bastante alta, es decir de al menos 140.0 °C, más preferiblemente de al menos 145 °C. Por lo tanto, en particular se aprecia que la temperatura de fusión (T_m) medida de acuerdo con ISO 11357-3 del copolímero de propileno (C-PP) se encuentre en el intervalo de 140 a 160 °C, más preferiblemente en el intervalo de 145 a 155 °C.

15 La fracción de solubles en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con ISO 6427 contiene cadenas de polímero de baja estéreo-regularidad y es una indicación de la cantidad de áreas no cristalinas. Por consiguiente, el copolímero de propileno (C-PP) se caracteriza preferiblemente por un contenido de solubles en xileno frío (XCS) bastante bajo, por debajo de 3.5 % en peso, más preferiblemente por debajo de 3.3 % en peso, aún más preferiblemente igual o por debajo de 3.0 % en peso, todavía más preferiblemente por debajo de 2.0 % en peso, tal como por debajo de 1.5 % en peso. Por lo tanto, se aprecia en particular que el copolímero de propileno (C-PP) de la presente invención tiene un contenido de solubles en xileno frío (XCS) en el intervalo de 0.3 a 3.5 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 3.3 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 1.5 % en peso.

20 El copolímero de propileno (C-PP) se define además 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, más precisamente en la fracción de polipropileno (A) y en la fracción de copolímero de propileno (B). La fracción de polipropileno (A) es preferiblemente la fracción de peso molecular alto mientras que la fracción de copolímero de propileno (B) es la fracción de peso molecular bajo. Por consiguiente, la proporción MFR (A)/MFR (C-PP) se encuentra por debajo de 1.0, más preferiblemente por debajo de 0.50, aún más preferiblemente por debajo de 0.30, todavía más preferiblemente por debajo de 0.25 en cuyo caso

25 MFR (A) es la velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) [g/10min] medida de acuerdo con ISO 1133 de la fracción de polipropileno (A),

MFR (C-PP) es la velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) [g/10min] medida de acuerdo con ISO 1133 del copolímero de propileno (C-PP), y

30 Además, se aprecia que la fracción de polipropileno (A) tiene una velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 de no más de 5.0 g/10min, más preferiblemente de no más de 3.0 g/10min, todavía más preferiblemente de no más de 2.0 g/10min, aún más preferiblemente en el intervalo de 0.01 a 5.0 g/10min, tal como 0.1 a 3.0 g/10min.

35 Puesto que una baja velocidad de flujo de fusión indica un peso molecular alto, se prefiere que el polipropileno (A) tenga un peso molecular promedio en masa (M_w) de al menos 350 kg/mol, más preferiblemente de al menos 400 kg/mol, todavía más preferiblemente de al menos 500 kg/mol, aún más preferiblemente en el intervalo de 350 a 1,000 kg/mol, tal como en el intervalo de 400 a 600 kg/mol.

40 Por otra parte, la fracción de copolímero de propileno (B) tendrá una velocidad de flujo de fusión (significativamente) más alta que la fracción de polipropileno (A). Por consiguiente, se prefiere que la fracción de copolímero de propileno (B) tenga una velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 de más de 10.0 g/10min, más preferiblemente de más de 15.0 g/10min, todavía más preferiblemente de más de 20.0 g/10min, aún más preferiblemente en el intervalo de más de 10.0 a 200.0 g/10min, tal como 20.0 a 100.0 g/10min.

45 Por consiguiente, se aprecia que la fracción de copolímero de propileno (B) tiene un peso molecular promedio en masa (M_w) por debajo de 250 kg/mol, todavía más preferiblemente por debajo de 200 kg/mol, aún más preferiblemente por debajo de 180 kg/mol, tal como en el intervalo de 100 a 200 kg/mol.

50 Para lograr tal velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno (C-PP) se prefiere que la proporción en peso de la fracción de polipropileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) se encuentre en un intervalo específico. Por consiguiente, la proporción en peso de la fracción de polipropileno (A) a la fracción de copolímero de propileno (B) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 30/70 a 70/30, más preferiblemente de 40/60 a 45/55.

Tal como se ha expuesto antes, en una modalidad preferida el copolímero de propileno (C-PP) comprende, preferiblemente consiste en, dos fracciones, más precisamente la fracción de polipropileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B). Además, la fracción de polipropileno (A) es preferiblemente la fracción pobre de comonomero mientras que la fracción de copolímero de propileno (B) es la fracción rica de comonomero.

- 5 Por lo tanto, se aprecia que la fracción de polipropileno (A) tiene un contenido de comonomero de no más de 1.0 % en peso. Por consiguiente, la fracción de polipropileno (A) puede ser una fracción de copolímero de propileno (C-A) o una fracción de homopolímero de propileno (H-A), y se prefiere esta última.

10 En caso que la fracción de polipropileno (A) sea una fracción de copolímero de propileno (C-A), el contenido de comonomero se encuentran el intervalo de 0.2 a 1.0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 1.0 % en peso. Más preferiblemente la fracción de copolímero de propileno (CA) es un copolímero aleatorio de propileno. Los comonomeros de la fracción de copolímero de propileno (C-A) son α -olefinas de C₅ a C₁₂, más preferiblemente los comonomeros de la fracción de copolímero de propileno (C-A) se seleccionan del grupo de α -olefina de C₅, α -olefina de C₆, α -olefina de C₇, α -olefina de C₈, α -olefina de C₉, α -olefina de C₁₀, α -olefina de C₁₁, α -olefina de C₁₂, todavía más preferiblemente los comonomeros de la fracción de copolímero de propileno (C-A) son 1-hexeno y/o 1-octeno.

15 La fracción de copolímero de propileno (C-A) puede contener más de un tipo de comonomero. De esta manera la fracción de copolímero de propileno (C-A) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonomeros diferentes. Sin embargo, se prefiere que la fracción de copolímero de propileno (C-A) contenga solamente un tipo de comonomero. Preferiblemente la fracción de copolímero de propileno (C-A) comprende, aparte de propileno, solamente 1-hexeno y/o 1-octeno. En una modalidad especialmente preferida el comonomero de la fracción de

20 copolímero de propileno (C-A) es solamente 1-hexeno.

De esta manera, la fracción de copolímero de propileno (C-A) es, en una modalidad preferida, un copolímero de propileno que es solamente de propileno y 1-hexeno, en cuyo caso el contenido de 1-hexeno se encuentra en el intervalo de 0.2 a 1.0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 1.0 % en peso.

- 25 La fracción de copolímero de propileno (B) tiene preferiblemente un contenido más alto de comonomero que la fracción de polipropileno (A). Por consiguiente, la fracción de copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonomero de 4.0 % en peso a 20.0 % en peso, preferiblemente de 4.0 a 10.0 % en peso.

Más preferiblemente la fracción de copolímero de propileno (B) es un copolímero aleatorio de propileno.

30 Los comonomeros de la fracción de copolímero de propileno (B) son α -olefinas de C₅ a C₁₂, más preferiblemente los comonomeros de la fracción de copolímero de propileno (B) se seleccionan del grupo de α -olefina de C₅, α -olefina de C₆, α -olefina de C₇, α -olefina de C₈, α -olefina de C₉, α -olefina de C₁₀, α -olefina de C₁₁, α -olefina de C₁₂, todavía más preferiblemente los comonomeros de la fracción de copolímero de propileno (B) son 1-hexeno y/o 1-octeno. La fracción de copolímero de propileno (B) puede contener más de un tipo de comonomero. Por lo tanto, la fracción de copolímero de propileno (B) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonomeros diferentes. Sin embargo, se prefiere que la fracción de copolímero de propileno (B) contenga solamente un tipo de comonomero.

35 Preferiblemente la fracción de copolímero de propileno (B) comprende, aparte del propileno, solamente 1-hexeno y/o 1-octeno. En una modalidad especialmente preferida, el comonomero de la fracción de copolímero de propileno (B) es solamente 1-hexeno.

40 Por lo tanto, la fracción de copolímero de propileno (B) es, en una modalidad preferida, un copolímero de propileno solamente de propileno y 1-hexeno, en cuyo caso el contenido de 1-hexeno se encuentra en el intervalo de 4.0 a 10.0 % en peso.

45 Se prefiere en particular que los comonomeros de la fracción de copolímero de propileno (C-A) y de la fracción de copolímero de propileno (B) se a los mismos. Por consiguiente, en una modalidad preferida, el copolímero de propileno (C-PP) de la presente invención comprende, preferiblemente comprende solamente, una fracción de copolímero de propileno (C-A) y una fracción de copolímero de propileno (B), y en ambos polímeros el comonomero es solamente 1-hexeno.

50 En una modalidad especialmente preferida, el copolímero de propileno (C-PP) de la presente invención comprende, preferiblemente comprende solamente, una fracción de homopolímero de propileno (H-A) y una fracción de copolímero de propileno (B), en cuyo caso los comonomeros de la fracción de copolímero de propileno (B) se seleccionan del grupo que consiste en α -olefina de C₅, α -olefina de C₆, α -olefina de C₇, α -olefina de C₈, α -olefina de C₉, α -olefina de C₁₀, α -olefina de C₁₁, y α -olefina de C₁₂, preferiblemente los comonomeros de la fracción de copolímero de propileno (B) son 1-hexeno y/o 1-octeno, más preferiblemente el comonomero de la fracción de copolímero de propileno (B) es solamente 1-hexeno.

55 Tal como se ha mencionado antes, la fracción de polipropileno (A) es la fracción molecular alta mientras que la fracción de copolímero de propileno (B) es la fracción de peso molecular bajo. Por lo tanto, la fracción de polipropileno (A) tiene preferiblemente un contenido de solubles en xileno frío (XCS) por debajo de 2.0 % en peso, más preferiblemente por debajo de 1.5 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0.3 a 2.0 % en

peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 1.5 % en peso. Se prefiere en particular que la fracción de polipropileno (A) tenga un contenido más bajo de solubles en xileno frío (XCS) en comparación con el copolímero de propileno (C-PP).

5 Normalmente la fracción de polipropileno (A), es decir la fracción de homopolímero de propileno (H-A), tiene <2,1> regiodefectos determinados mediante ¹³C-espectroscopia de igual o más de 0.4 % molar, más preferiblemente de igual o más de 0.6 % molar, tal como en el intervalo de 0.7 a 0.9 % molar.

10 Por otra parte, la invención se dirige 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 orientado de modo biaxial (BOPP). La composición de polipropileno de la presente invención también puede usarse como recubrimiento de un sustrato recubierto por extrusión.

15 Por consiguiente, la invención también está dirigida a una capa de película, preferiblemente a una capa sellante de una película colada, a una película soplada mediante extrusión o a una película de polipropileno orientado de modo biaxial (BOPP), dicha película, es decir la capa de película (capa sellante), la película soplada por extrusión o la película de polipropileno orientada de modo biaxial (BOPP), comprende al menos 70 % en peso, más preferiblemente al menos 80 % en peso, tal como al menos 90% en peso, de la composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención. En una modalidad especialmente preferida, la película, es decir la capa de película (capa sellante) de la película soplada por extrusión o la película de polipropileno orientada de modo biaxial (BOPP), consiste en la composición de polipropileno tal como se ha definido en la presente.

20 Además, la presente invención está dirigida a un sustrato recubierto por extrusión que comprende un recubrimiento, dicho recubrimiento comprende al menos 70 % en peso, más preferiblemente al menos 90 % en peso, tal como al menos 95 % en peso, de la composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención. En una modalidad especialmente preferida, el recubrimiento del sustrato recubierto por extrusión consiste en la composición de polipropileno tal como se ha definido en la presente. El sustrato puede ser, por ejemplo, papel, cartón, telas y láminas metálicas.

25 Adicionalmente, la presente invención está dirigida 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 detalladamente más adelante. En un primer paso, el homopolímero de propileno (H-PP) y el copolímero de propileno (C-PP) se producen por separado y se mezclan a continuación, es decir se extruden fundidos.

30 El homopolímero de propileno (H-PP) se produce de una manera conocida, ya sea en presencia de un catalizador de un solo sitio o un catalizador de Ziegler-Natta, y se prefiere este último. Respecto de la polimerización en la presencia de un catalizador de Ziegler-Natta se hace referencia a las solicitudes de patente EP 591 224 A1 y EP 1 801 157 A1. Con respecto a un procedimiento preferido en el que se 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.

35 El copolímero de propileno (C-PP) puede obtenerse en particular, preferiblemente se obtiene, mediante un procedimiento secuencial de polimerización que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en cuyo caso dicho procedimiento comprende los pasos de

40 (A) polimerizar en un primer reactor (R-1) que es un reactor de suspensión coloidal (SR), preferiblemente un reactor de bucle (LR), propileno y opcionalmente al menos una α -olefina de C₅ a C₁₂, preferiblemente 1-hexeno, por lo cual se obtiene una fracción de polipropileno (A) tal como se define en la presente invención, preferiblemente tal como se define en la reivindicación 1 o 12,

(B) transferir dicha fracción de polipropileno (A) y comonómeros no convertidos del primer reactor a un segundo reactor (R-2) que es un reactor en fase gaseosa (GPR-1),

(C) alimentar a dicho segundo reactor (R-2) propileno y al menos una α -olefina de C₅ a C₁₂,

45 (D) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicha fracción de polipropileno (A) propileno y al menos una α -olefina de C₅ a C₁₂, por lo cual se obtiene una fracción de copolímero de propileno (B) tal como se define en la presente invención, preferiblemente tal como se define en la reivindicación 1 o 13, dicha fracción de polipropileno (A) y dicha fracción de copolímero de propileno (B) forman el copolímero de propileno (C-PP) tal como se ha definido en la presente invención, preferiblemente tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 10 y 11,

50

en cuyo caso además

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

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



en la cual

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

5 cada "X" es, independientemente, un σ -ligando 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 fluoroenilo sustituido o no sustituido, dichos ligandos orgánicos se coordinan con el metal de transición (M),

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

10 "n" es 1 o 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 Al.

Con respecto a la definición del copolímero de propileno (C-PP), la fracción de polipropileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) se hace referencia a las definiciones dadas antes.

15 El término "procedimiento secuencial de polimerización" indica que el copolímero de propileno (C-PP) se produce en al menos dos reactores conectados en serie. Más precisamente el término "procedimiento secuencial de polimerización" en la presente solicitud indica que el polímero del primer reactor (R-1) se transporta directamente con comonómeros no convertidos 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 cuyo caso el material de reacción del primer reactor (R-1) se transporta directamente al segundo reactor (R-2). Por lo tanto, el presente procedimiento comprende al menos un primer reactor (R-1) y un segundo reactor (R-2). En una modalidad 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 lo tanto, en caso de que el procedimiento consista en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que todo el procedimiento comprenda, por ejemplo, un paso de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. El término "consiste en" es solamente una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principal.

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

El segundo reactor (R-2) y cualquier reactor subsiguiente son preferiblemente reactores en fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser reactores cualesquiera con mezcla mecánica o de lecho fluido. Preferiblemente los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido, agitado de modo mecánico, con velocidades de gas de al menos 0.2 m/seg. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor del tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.

Las condiciones (temperatura, presión, tiempo de reacción, alimentación de monómero) en cada reactor dependen del producto deseado, lo cual es parte del conocimiento de una persona versada en la materia. Como ya se ha indicado antes, el primer reactor (R-1) es preferiblemente un reactor de suspensión coloidal (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R-2) es preferiblemente un reactor de fase gaseosa (GPR-1). Los reactores siguientes, si están presentes, también son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR).

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

45 Pueden producirse polímeros multimodales de acuerdo con diversos procedimientos que se describen, por ejemplo, en WO 92/12182, EP 0 887 379, y WO 98/58976. Los contenidos de estos documentos se incluyen en la presente mediante referencia.

Preferiblemente, en el presente procedimiento para producir copolímero de propileno (C-PP) tal como se ha definido antes, las condiciones para el primer reactor (R-1), es decir el reactor de suspensión coloidal (SR), tal como un reactor de bucle (LR), de un paso (A) pueden ser tal como sigue:

50

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

- la presión se encuentra dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar y 70 bar,

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

5 A continuación, la mezcla de reacción del paso (A) se transfiere al segundo reactor (R-2), es decir al reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir al paso (D), por lo cual las condiciones en el paso (D) son preferiblemente tal como sigue:

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

- la presión se encuentra dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, preferiblemente entre 15 bar y 40 bar,

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

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

En una modalidad del procedimiento para producir el copolímero de propileno (C-PP) el tiempo de residencia en el reactor en masa, por ejemplo el bucle está en el intervalo de 0.2 a 4 horas, por ejemplo 0.3 a 1.5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa estará generalmente de 0.2 a 6.0 horas, tal como 0.5 a 4.0 horas.

15 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 coloidal (SR), tal como en el reactor de bucle (LR), y/o como un modo condensado en el reactor de fase gaseosa (GPR-1).

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

20 El presente proceso también puede abarcar una pre-polimerización antes de la polimerización en el primer reactor (R-1). La pre-polimerización puede efectuarse en el primer reactor (R-1), sin embargo, se prefiere que la pre-polimerización tenga lugar en un reactor separado, llamado reactor de pre-polimerización.

En una modalidad específica, el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene una porosidad medida de acuerdo con ASTM 4641 de menos de 1.40 ml/g y/o un área de superficie medida de acuerdo con ASTM D 3663 de menos de 25 m²/g.

25 Preferiblemente, el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene un área de superficie de menos de 15 m²/g, todavía de menos de 10 m²/g y del modo más preferido de menos de 5 m²/g, el cual es el límite de medición más bajo. El área de superficie de acuerdo con esta invención se mide de acuerdo con ASTM D 3663 (N₂).

30 De modo alternativo o adicional, se aprecia que el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene una porosidad de menos de 1.30 ml/g y más preferiblemente de menos de 1.00 ml/g. La porosidad ha sido medida de acuerdo con ASTM 4641 (N₂). En otra modalidad preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado de acuerdo con ASTM 4641 (N₂).

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

Tal como se ha expuesto antes, el metal de transición (M) es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr).

40 El término "σ-ligando" se entiende en toda la descripción de una manera conocida, es decir un grupo enlazado al metal por medio de un enlace sigma. Por lo tanto, los ligandos aniónicos "X" pueden ser, independientemente, halógeno o pueden seleccionarse del grupo consistente en grupo R', OR', SiR'₃, OSiR'₃, OSO₂CF₃, OCOR', SR', NR'₂ o PR'₂ donde R' es independientemente hidrógeno, un alquilo de C₁ a C₂₀, alqueno de C₂ a C₂₀, alquino de C₂ a C₂₀, lineal o ramificado, cíclico o acíclico, cicloalquilo de C₃ a C₁₂, arilo de C₆ a C₂₀, arilalquilo de C₇ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀, arilalqueno de C₈ a C₂₀, en los cuales el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14 a 16. En unas modalidades preferidas, los ligandos aniónicos "X" son idénticos y pueden ser halógeno, tal como Cl, o metilo o bencilo.

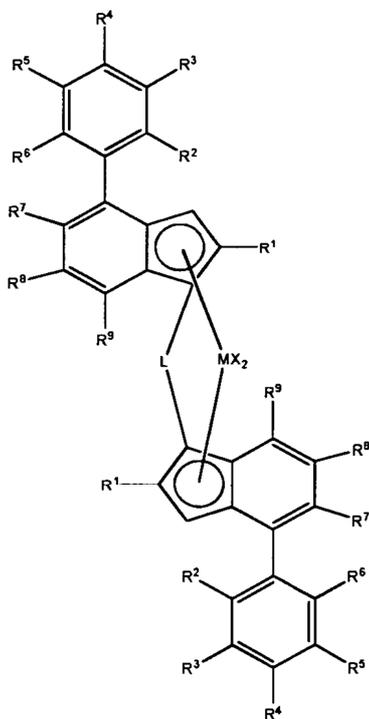
45 Un ligando aniónico monovalente preferido es halógeno, en particular cloro (Cl).

El o los ligandos de tipo ciclopentadienilo sustituido pueden tener uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo de C₁ a C₂₀, alqueno de C₂ a C₂₀, alquino de C₂

5 a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, tal como cicloalquilo de C₅ a C₂₀ sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilo de C₁ a C₂₀ sustituido con cicloalquilo de C₅ a C₂₀ en cuyo caso el residuo de cicloalquilo está sustituido por alquilo de C₁ a C₂₀, arilalquilo de C₇ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₁₂ que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomos(s) en la fracción anular, heteroarilo de C₆ a C₂₀, haloalquilo de C₁ a C₂₀, -SiRⁿ₃, -SRⁿ, -PRⁿ₂ o -NRⁿ₂, cada Rⁿ es independientemente un hidrógeno o un hidrocarbilo (por ejemplo alquilo de C₁ a C₂₀, alquenilo de C₁ a C₂₀, alquinilo de C₂ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₁₂, arilo de C₆ a C₂₀) o, por ejemplo, en caso de -NRⁿ₂, los dos sustituyentes Rⁿ pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al cual están adheridos.

10 Además, "R" de la fórmula (I) es preferiblemente un puente de 1 a 4 átomos, y tales átomos son independientemente átomos de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), por lo cual cada uno de los átomos del puente puede tener independientemente sustituyentes tales como hidrocarbilo de C₁ a C₂₀, tri(alquilo de C₁ a C₂₀)sililo, tri(alquilo de C₁ a C₂₀)siloxi y más preferiblemente "R" es un átomo puente tal como por ejemplo -SiR^m₂-, en el cual cada R^m es independientemente alquilo de C₁ a C₂₀, alquenilo de C₂ a C₂₀, alquinilo de C₂ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₁₂, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo o arilalquilo, o un residuo de tri(alquilo de C₁ a C₂₀)sililo, tal como trimetilsililo, o los dos R^m pueden ser parte de un sistema de anillo que incluye átomo de puente Si.

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



en la cual

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

20 X son ligandos con un enlace σ al metal "M", preferiblemente aquellos tal como se definieron antes para la fórmula (I), preferiblemente cloro (Cl) o metilo (CH₃), y especialmente se prefiere el primero,

25 R¹ son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales y se seleccionan del grupo consistente en alquilo de C₁ a C₂₀, lineal saturado, alquilo de C₁ a C₂₀, lineal insaturado, alquilo de C₁-C₂₀, ramificado saturado, alquilo de C₁ a C₂₀, ramificado insaturado, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀, y arilalquilo de C₇ a C₂₀, que opcionalmente 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 de C₁ a C₁₀, más preferiblemente son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales, y son alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₆,

30 R² a R⁶ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo consistente en hidrógeno, alquilo de C₁-C₂₀, lineal saturado, alquilo de C₁-C₂₀, lineal insaturado, alquilo de C₁-C₂₀, ramificado saturado, alquilo de C₁-C₂₀, ramificado insaturado, cicloalquilo de C₃-C₂₀, arilo de C₆-C₂₀, alquilarilo de C₇-C₂₀, y arilalquilo de C₇-C₂₀, que opcionalmente contienen 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 de C₁ a C₁₀, lineal o ramificado, más preferiblemente son iguales o diferentes entre sí y son alquilo de C₁ a C₆, lineal o ramificado,

5 R⁷ y R⁸ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo consistente en hidrógeno, alquilo de C₁ a C₂₀, lineal saturado, alquilo de C₁ a C₂₀, lineal insaturado, alquilo de C₁ a C₂₀, ramificado saturado, alquilo de C₁ a C₂₀, ramificado insaturado, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀, arilalquilo de C₇ a C₂₀, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), SiR¹⁰₃, GeR¹⁰₃, OR¹⁰, SR¹⁰ y NR¹⁰₂, donde

10 R¹⁰ se selecciona del grupo consistente en alquilo de C₁-C₂₀, lineal saturado, alquilo de C₁ a C₂₀, lineal insaturado, alquilo de C₁ a C₂₀, ramificado saturado, alquilo de C₁ a C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀ y arilalquilo de C₇ a C₂₀, que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), y/o

R⁷ y R⁸ son opcionalmente parte del sistema de anillo de carbono de C₄ a C₂₀, conjuntamente con los carbonos de indenilo a los cuales están adheridos, preferiblemente un anillo de C₅, opcionalmente un átomo de carbono puede estar sustituido por un átomo de nitrógeno, de azufre o de oxígeno,

15 R⁹ son iguales o diferentes entre sí y se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, alquilo de C₁ a C₂₀, lineal saturado, alquilo de C₁ a C₂₀, lineal insaturado, alquilo de C₁ a C₂₀, ramificado saturado, alquilo de C₁ a C₂₀, ramificado insaturado, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀, aril-alquilo de C₇ a C₂₀, OR¹⁰, y SR¹⁰,

preferiblemente R⁹ son iguales o diferentes entre sí y son H o CH₃, en cuyo caso

20 R¹⁰ se define tal como antes,

L es un grupo bivalente que sirve de puente entre los dos ligandos de indenilo, que es preferiblemente una unidad C₂R¹¹₄ o una SiR¹¹₂ o GeR¹¹₂,

donde

25 R¹¹ se selecciona del grupo consistente en H, alquilo de C₁ a C₂₀ lineal saturado, alquilo de C₁ a C₂₀ lineal insaturado, alquilo de C₁ a C₂₀ ramificado saturado, alquilo de C₁ a C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀ o arilalquilo de C₇ a C₂₀, que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC),

preferiblemente Si(CH₃)₂, SiCH₃C₆H₁₁, o SiPh₂, donde C₆H₁₁ es ciclohexilo.

30 Preferiblemente, el compuesto de metal de transición de la fórmula (II) es C₂-simétrico o pseudo-C₂-simétrico. Con respecto a la definición de simetría se hace referencia a Resconi et al. Chemical Reviews, 2000, Vol. 100, No. 4 1263 y a la referencias citadas allí

35 Preferiblemente, los residuos R¹ son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales y se seleccionan del grupo consistente en alquilo de C₁ a C₁₀, lineal saturado, alquilo de C₁ a C₁₀, lineal insaturado, alquilo de C₁ a C₁₀, ramificado saturado, alquilo de C₁ a C₁₀ ramificado insaturado y arilalquilo de C₇ a C₁₂. Aún más preferiblemente, los residuos R¹ son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo consistente en alquilo de C₁ a C₆, lineal saturado, alquilo de C₁ a C₆, lineal insaturado, alquilo de C₁ a C₆, ramificado saturado, alquilo de C₁ a C₆, ramificado insaturado y arilalquilo de C₇ a C₁₀. Aún más preferiblemente, los residuos R¹ son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo consistente en hidrocarbilo de C₁ a C₄, lineal o ramificado, tal como por ejemplo metilo o etilo.

40 Preferiblemente, los residuos R² a R⁶ son iguales o diferentes entre sí y son alquilo de C₁ a C₄, lineal saturado o alquilo de C₁ a C₄, ramificado saturado. Incluso más preferiblemente los residuos R² a R⁶ son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo consistente en metilo, etilo, iso-propilo y ter-butilo.

45 Preferiblemente R⁷ y R⁸ 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 de anillo de indenilo al cual están adheridos. En otra modalidad preferida, R⁷ se selecciona de OCH₃ y OC₂H₅, y R⁸ es ter-butilo.

En una modalidad preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-metil(ciclohexil)silan-diil bis(2-metil-4-(4-ter-butilfenil)indenil)zirconio.

En una segunda modalidad preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilan-diil bis(2-metil-4-fenil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)zirconio.

En una tercera modalidad preferida, el compuesto de transición es dicloruro de rac-dimetilsilan-diil bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-ter-butilindenil)zirconio.

5 Como otro requerimiento, el sistema catalizador sólido (SCS) de acuerdo con esta invención tiene que 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 orgánicos de aluminio, tales como los compuestos de aluminóxano.

10 Tales compuestos de Al, preferiblemente aluminóxanos, pueden utilizarse como compuesto único en el cocatalizador (Co) o conjuntamente con otro(s) compuesto(s) de cocatalizador. Por lo tanto, además de, o en adición a los compuestos de Al, es decir los aluminóxanos, pueden usarse otros compuestos de cocatalizador que forman complejo de catión, como compuestos de boro. Dichos cocatalizadores se encuentran comercialmente disponibles o pueden prepararse de acuerdo con la bibliografía del estado de la técnica. Sin embargo, preferiblemente en la fabricación del sistema catalizador sólido se emplean solamente compuestos de Al como cocatalizador (Co).

15 Cocatalizadores (Co) preferidos particularmente son los aluminóxanos, en particular los alquilo de C₁ a C₁₀-aluminóxanos, de la manera más particularmente los metilo-aluminóxanos (MAO).

20 Preferiblemente, el compuesto orgánico de zirconio de la fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema catalizador sólido (SCS) representan al menos 70 % en peso, más preferiblemente al menos 80 % en peso, incluso más preferiblemente al menos 90 % en peso, incluso todavía más preferiblemente al menos 95 % en peso del sistema catalizador sólido. De esta manera se aprecia que el sistema catalizador sólido se caracteriza por el hecho de que se encuentra auto-soportado, es decir no comprende ningún material de soporte catalíticamente inerte, tal como por ejemplo sílice, alúmina o MgCl₂ o material polimérico poroso, el cual se usa comúnmente de otra manera en sistemas catalizadores heterogéneos, es decir que el catalizador no está soportado en un soporte externo o material portador. Como consecuencia de esto, el sistema catalizador sólido (SCS) está auto-soportado y tiene un área superficial bastante baja.

25 En una modalidad, el sistema catalizador sólido (SCS) de metaloceno se obtiene mediante tecnología de solidificación de emulsión, cuyos principios básicos se describen en la WO 03/051934. Este documento se incluye junto con la presente en su integridad mediante referencia.

Por lo tanto, el sistema catalizador sólido (SCS) se encuentra preferiblemente en forma de partículas de catalizador sólido, que pueden obtenerse mediante un procedimiento que comprende los pasos de

30 a) preparar una solución de uno o más componentes de catalizador;

b) dispersar dicha solución en un segundo solvente para formar una emulsión en la cual dichos componentes, uno o más, de catalizador se encuentran presentes en gotas de la fase dispersada.

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

35 Preferiblemente, un primer solvente, más preferiblemente un primer solvente orgánico, se usa para formar dicha solución. Aún más preferiblemente el solvente orgánico se selecciona del grupo consistente en un alcano lineal, alcano cíclico, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

40 Además, el segundo solvente que forma la fase continua es un solvente inerte hacia los componentes del catalizador. El segundo solvente puede ser invisible hacia la solución de los componentes de catalizador, al menos en las condiciones (tal como temperatura) durante el paso de dispersión. El término "inmiscible con la solución de catalizador" significa que el segundo solvente (fase continua) es completamente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir que no es completamente miscible con la solución de fase dispersada.

45 Preferiblemente, el solvente inmiscible comprende un solvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo; todavía más preferiblemente, el solvente inmiscible comprende un hidrocarburo semi-fluorado, altamente o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. En particular se prefiere que dichos solvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado el mismo, preferiblemente perfluoroalcanos,-alquenos o -cicloalcanos de C₃-C₃₀, más preferidos perfluoro-alcanos, -alquenos o -cicloalcanos de C₄-C₁₀, particularmente se prefieren perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro (metilciclohexano) o perfluoro (1,3- dimetilciclohexano o una mezcla de los mismos).

50 Además, se prefiere que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersada sea un sistema bi- o multifásico, tal como se conoce en la técnica. Puede usarse un emulsionante para formar y estabilizar la emulsión.

Después de la formación del sistema de emulsión, se forma dicho catalizador in situ a partir de los componentes de catalizador en dicha solución.

5 En teoría, el agente emulsionante puede ser cualquier agente adecuado que contribuye a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga efecto adverso alguno en la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser, por ejemplo, un surfactante a base de hidrocarburos, opcionalmente interrumpidos con uno o varios heteroátomos, preferiblemente hidrocarburos halogenados que tengan opcionalmente un grupo funcional, preferiblemente hidrocarburos semi-fluorados, altamente fluorados o perfluorados, tal como se conocen en la técnica. Como alternativa, el agente emulsionante puede prepararse durante la preparación de la emulsión, haciendo reaccionar por ejemplo un precursor surfactante con un compuesto de la solución de catalizador. Dicho precursor surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado que tiene al menos un grupo funcional, por ejemplo un alcohol altamente fluorado de Cl-n (adecuadamente de C₄₋₃₀ o de C₅₋₁₅) (por ejemplo heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxido (por ejemplo óxido de propeno) o éster acrilato que reaccione, por ejemplo, con un componente de cocatalizador tal como aluminóxano para formar el surfactante "real".

10 En teoría, puede utilizarse cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotas dispersadas. De acuerdo con una modalidad preferible, la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por lo tanto, la versión se somete a cambio gradual de temperatura de hasta 10 °C/min, preferiblemente 0.5 a 6 °C/min y más preferiblemente de 1 a 5 °C/min. De manera aún más preferida, la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40 °C, preferiblemente de más de 50 °C dentro de menos de 10 segundos, preferiblemente menos de 6 segundos.

20 Para más detalles, modalidades y ejemplos del sistema de fase continua y dispersada, método de formación de emulsión, agente emulsionante y método de solidificación se hace referencia, por ejemplo, a la solicitud de patente internacional citada antes WO 03/051934.

25 Todas o parte de las etapas de preparación pueden hacerse de una manera continua. Se hace referencia a WO 2006/069733 que describe principios de tales métodos de preparación, continuos o semicontinuos, de los tipos de catalizador sólido, preparados mediante el método de emulsión/solidificación.

Los componentes de catalizador descritos antes se preparan de acuerdo con los métodos descritos en WO 01/48034.

Además, la presente invención se relaciona a la fabricación de sustratos recubiertos mediante extrusión mediante recubrimiento por extrusión convencional de la composición de polipropileno, tal como se ha definido en la presente.

30 La película de acuerdo con esta invención puede obtenerse de una manera convencional, por ejemplo mediante tecnología de película colada o tecnología de película soplada por extrusión. En caso que la película deba ser estirada, es decir una película de polipropileno orientada de modo biaxial, ésta se produce preferiblemente tal como sigue: primero se prepara una película colada mediante extrusión de composición de polipropileno en forma de pastillas. Las películas coladas preparadas pueden tener normalmente un espesor de 50 a 100 µm tal como se usan para luego estirar la película. A continuación puede prepararse una pila de películas coladas a partir de una cantidad de láminas de película colada para lograr un espesor de pila, por ejemplo 700 a 1000 µm. La temperatura de estiramiento se ajusta normalmente a una temperatura ligeramente por debajo del punto de fusión, por ejemplo 2 a 4°C por debajo del punto de fusión, y la película se estira a una proporción de estiramiento específico en dirección de la máquina y en dirección transversal.

40 El procedimiento de recubrimiento por extrusión puede llevarse a cabo utilizando técnicas de recubrimiento por extrusión convencionales. Por lo tanto, la composición de polipropileno obtenida a partir del procedimiento definido antes se alimenta típicamente en forma de pastillas que opcionalmente contienen aditivos a un dispositivo de extrusión. Del extrusor, el material polimérico fundido pasa preferiblemente a través de una matriz plana hacia el sustrato que va a recubrirse. Debido a la distancia entre la boquilla de la matriz y la línea de contacto, el plástico fundido se oxida en el aire durante un período breve, lo cual conduce usualmente a una adhesión mejorada entre el recubrimiento y el sustrato. El sustrato recubierto se enfría sobre un rodillo enfriador, después de lo cual se pasa a los cortadores de bordes y se enrolla. La anchura de la línea puede variar entre, por ejemplo, 500 a 1500 mm, por ejemplo 800 a 1100 mm, con una velocidad de línea de hasta 1000 m/min, por ejemplo 300 a 800 m/min. La temperatura del material polimérico fundido se encuentra normalmente entre 275 y 330 °C. La composición de polipropileno de la invención puede extrudirse sobre el sustrato como un recubrimiento monocapa o como una capa en coextrusión. En cualquiera de estos casos es posible usar la composición de polipropileno como tal o mezclar la composición de polipropileno con otros polímeros. El mezclado puede ocurrir en un tratamiento posterior en reactor o precisamente antes de la extrusión en el procedimiento de recubrimiento. Sin embargo, se prefiere que solamente la composición de polipropileno, tal como se ha definido en la presente invención, se recubra por extrusión. En un recubrimiento por extrusión de múltiples capas, las otras capas pueden comprender cualquier resina polimérica que tenga las propiedades deseadas y la capacidad de tratamiento. Ejemplos de tales polímeros incluyen: PA (poliamida) de capa de barrera y EVA; copolímeros polares de etileno, tales como copolímeros de etileno y alcohol vinílico o copolímeros de etileno y un monómero de acrilato; capas adhesivas, por ejemplo ionómeros, copolímeros

de etileno y acrilato de etilo, etc.; HDPE para rigidez; resinas de LDPE producidas en un procedimiento de alta presión; resinas de LLDPE producidas mediante etileno de polimerización y comonomeros de alfa-olefina en presencia de un catalizador de Ziegler, de cromo o de metalloceno; y resinas de MDPE.

5 De esta manera, la presente invención relaciona preferiblemente con 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 ha definido en esta invención.

Además, la presente invención también está dirigida al uso del artículo según la invención como material para empacar alimentos y/o productos médicos.

A continuación se describe la presente invención por medio de ejemplos.

10 Ejemplos

A. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación aplican para la descripción general anterior de la invención, así como para los ejemplos de más adelante, a menos que se defina algo diferente.

Cuantificación de microestructura mediante espectroscopia de RMN

15 La espectroscopia cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN) se utilizó para cuantificar la isotacticidad, regio-regularidad y contenido de monómero de los polímeros.

20 Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN cuantitativa se registraron en el estado de solución utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 RMN, operando a 400.15 y 100.62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando un cabezal de sonda de temperatura extendida de ^{13}C optimizada de 10 mm, a 125 °C, usando gas nitrógeno para todo el sistema neumático.

25 Para homopolímeros de polipropileno se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1, 2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Para asegurar una solución homogénea, después de una preparación de muestra social en un bloque de calor, el tubo de RMN se calentó aún más en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Después de insertar en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración se seleccionó primariamente para la alta resolución necesitada para cuantificar la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó excitación de pulso individual estándar utilizando el esquema NOE y WALTZ 16 de dos niveles para desacoplamiento (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 adquirieron un total de 8192 (8k) transitorios por espectro.

35 Para copolímeros de etileno-propileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) conjuntamente con acetilacetato de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) dando lugar a una solución de 65 mM de agente de relajación en solvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque de calor, el tubo de RMN se siguió calentando en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Después de insertar al imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración se seleccionó primariamente para alta resolución y se necesitó cuantitativamente para la cuantificación del contenido exacto de etileno. Se empleó excitación de pulso individual estándar sin NOE, utilizando un ángulo de punta optimizada, retraso de reciclo 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 adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN cuantitativa se trataron, se integraron se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales, usando programas de computador de marca.

45 Para copolímeros de estireno-propileno, todos los desplazamientos químicos están referenciados indirectamente al grupo central de metileno del bloque de etileno (EEE) a 30.00 ppm usando el desplazamiento químico del solvente. Esta estrategia permitió referenciamiento comparable incluso cuando la unidad estructural no estaba presente.

Para homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos están referenciados internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21.85 ppm.

Se observaron señales características correspondientes a regio-defectos (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 al comonomero.

- 5 La distribución de tacticidad se cuantificó por medio de la integración de la región de metilo entre 23.6-19.7 ppm corrigiendo cualquier sitio no relacionado con las estereo-secuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

Específicamente, la influencia de regio defectos y comonomero en la cuantificación de la distribución de tacticidad fue corregida mediante sustracción de integrales representativas de regio defecto y comonomero a partir de la regiones integrales específicas de las estereo-secuencias.

- 10 La isotacticidad se determinó al nivel de pentada y se reportó como el porcentaje de secuencias de pentada isotáctica (mmmm) con respecto a toda la secuencias de pentada:

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

La presencia de 2,1 eritro region-defectos fue indicada por la presencia de los dos sitios de metilo a 17.7 y 17.2 ppm y confirmada por los otros sitios característicos.

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

La cantidad de 2,1 eritro regio-defectos fue cuantificada usando la integral promedio de los dos sitios característicos de metilo a 17.7 y 17.2 ppm:

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

- 20 La cantidad de 1,2 propeno insertado primariamente fue cuantificada con base en la región de metilo con corrección efectuada para sitios incluidos en esta región, no relacionados con la inserción primaria y para sitios de inserción primaria excluidas de esta región:

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

- 25 La cantidad total de propeno se cuantificó como la suma de propeno insertado primariamente y todos los otros regio-defectos presentes:

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

El porcentaje molar de 2,1 eritro regio-defectos fue cuantificado con respecto a todo el propeno:

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

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

Con regio-defectos observados también (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) se requirió corrección para la influencia de tales defectos en el contenido de comonomero.

- 35 La fracción molar de etileno en el polímero fue cuantificada usando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) mediante la integración de señales múltiples a través de la región espectral completa de un espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ adquirido usando condiciones definidas. Este método fue seleccionado por su exactitud, naturaleza robusta y capacidad para contabilizar la presencia de regio-defectos cuando se necesitó. Las regiones de integral se ajustaron ligeramente para incrementar la capacidad de aplicación a un intervalo más amplio de contenido de comonomero.

- 40 El porcentaje molar de incorporación de comonomero en el polímero fue calculado a partir de la fracción molar de acuerdo con:

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

El porcentaje en peso de incorporación de comonomero en el polímero fue calculado a partir de la fracción molar de acuerdo con:

$$E [\% \text{ peso}] = 100 * (fE * 28.05) / ((fE * 28.05) + ((1-fE) * 42.08))$$

5 La distribución de secuencia de comonomero al nivel de tríada fue determinada usando el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150) por medio de integración de señales múltiples a través de la región espectral completa de un espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ adquirido usando condiciones definidas. El método fue elegido por su naturaleza robusta. Las regiones de integral se ajustaron ligeramente para incrementar la capacidad de aplicación a un intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

El porcentaje molar de una secuencia tríada de comonomero dada en el polímero fue calculado a partir de la fracción molar, determinado mediante el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150) de acuerdo con:

$$10 \quad \text{XXX} [\% \text{ molar}] = 100 * f\text{XXX}$$

La fracción molar de incorporación de comonomero en el polímero, tal como se determina a partir de la distribución de secuencia de comonomero a nivel de tríada, fue calculada de la distribución de tríada usando relaciones conocidas necesarias (Ryall, J. *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201):

$$15 \quad f\text{XEX} = f\text{EEE} + f\text{PEE} + f\text{PEP}$$

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

Donde PEE y EPP representan la suma de las secuencias reversibles PEE/EPP y EPP/PPE respectivamente.

La aleatoriedad de la distribución de comonomero fue cuantificada como la cantidad relativa de secuencias de etileno aisladas, comparadas con todo el etileno incorporado. La aleatoriedad fue calculada a partir de la distribución de secuencia de tríada usando la relación:

$$20 \quad R(E) [\%] = 100 * (f\text{PEP} / f\text{XEX})$$

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

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

Donde:

$$25 \quad H_{\text{tot}} = I(\alpha B_4)/2 + I(\alpha\alpha B_4) \times 2$$

30 Donde $I(\alpha B_4)$ es la integral de los sitios de αB_4 a 44.1 ppm, lo cual identifica el 1-hexeno incorporado a la secuencia de PPHPP, y $I(\alpha\alpha B_4)$ es la integral de los sitios de $\alpha\alpha B_4$ a 41.6 ppm, lo cual identifica el 1-hexeno incorporado consecutivamente en las secuencias PPHPP. P_{tot} = Integral de toda las áreas de CH3 en la región metilo con corrección aplicada para subestimación de otras unidades de propileno no contabilizadas en esta región y sobreestimación debido a otros sitios encontrados en esta región y $H(\% \text{ molar}) = 100 \times [H]$, la cual se convierte luego en % en peso usando la correlación

$$H(\% \text{ peso}) = (100 \times H_{\text{mol}} \% \times 84.16) / (H_{\text{mol}} \% \times 84.16 + (100 - H_{\text{mol}} \%) \times 42.08)$$

Se sugiere una distribución estadística de la relación entre el contenido de hexeno presente en secuencias de comonomero incorporadas a (PPHPP) aislada y (PPHHPP) consecutiva:

$$35 \quad [HH] < [H]^2$$

Cálculo de contenido de comonomero de la fracción de copolímero de propileno (B):

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

Donde

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

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

C(A) es el contenido de comonómero [en % en peso] medido mediante espectroscopia infrarroja con base en transformada de Fourier (FTIR) de la fracción de polipropileno (A), es decir del producto del primer reactor (R1),

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

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

Mw, Mn, MWD

- 10 Mw/Mn/MWD se miden mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

El peso molecular promedio en masa (Mw), el peso molecular promedio en número (Mn), y la distribución de peso molecular (MWD = Mw/Mn) se miden mediante un método basado en ISO 16014-1:2003 y ISO 16014-4:2003. Se usa un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector de índice de refracción y un viscosímetro en línea con 3 x columnas de TSK-gel (GMHXL-HT) de TosohHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L de 2,6-di ter butil-4-metil-fenol) como solvente a 145 °C y a una velocidad de flujo constante de 1 mL/min. 15 216.5 µL de solución de muestra se inyectaron por análisis. El conjunto de columnas se calibra utilizando calibración relativa con 19 estándares de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0.5 kg/mol a 11 500 kg/mol y un conjunto de estándares amplios de polipropileno bien caracterizados. Todas las muestras se preparan disolviendo 5 a 10 mg de polímero en 10 mL (a 160 °C) de TCB (el mismo que la fase móvil) estabilizado y manteniendo durante 3 20 horas con agitación continua antes de introducir la muestra al instrumento de GPC.

Velocidad de flujo de fusión (MFR)

- Las velocidades de flujo de fusión se miden con una carga de 2.16 kg (MFR₂) a 230 °C. La velocidad de flujo de fusión es aquella cantidad de polímero en gramos que el aparato de ensayo, estandarizado a la ISO 1133, extrude dentro de 10 minutos a una temperatura de 230 °C bajo una carga de 2.16 kg. Cálculo de velocidad de flujo de 25 fusión MFR₂ (230 °C) de la fracción de copolímero de propileno (B):

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

Donde

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),

- 30 MFR(A) es la velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) [en g/10min] medida de acuerdo con ISO 1133 de la fracción de copolímero de propileno (A),

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

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

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

La fracción de solubles en xileno frío (XCS) se determina a 23 °C de acuerdo con ISO 6427. Cálculo del contenido de solubles en xileno frío (XCS) de la fracción de copolímero de propileno (B):

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

- 40 Donde

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

ES 2 576 293 T3

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),

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

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

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

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

- 15 También se midió la entalpía de fusión y de cristalización (H_m y H_c) mediante el método de DSC de acuerdo con ISO 11357-3.

Porosidad: BET con gas N_2 , ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de muestra: a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

Área superficial: BET con gas N_2 ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000: preparación de muestra a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

- 20 Temperatura de iniciación de sellado (SIT); temperatura de fin de 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 cual pueden sellarse las películas de acuerdo con las condiciones dadas más adelante.

- 25 El límite inferior (temperatura de iniciación de calor sellante (SIT)) es la temperatura de sellado a la cual se logra una fuerza de sellado de > 3 N. El límite superior (temperatura de fin de sellado (SET)) se logra cuando las películas se pegan al dispositivo de sellado.

El intervalo de sellado se determina en una máquina de sellado J&B Universal tipo 3000 con una película colada mediante extrusión con un espesor de 100 μm , con los siguientes parámetros adicionales:

- 30 Ancho de espécimen: 25.4 mm
Presión de sello: 0.1 N/mm²
Tiempo de sello: 0.1 seg
Tiempo de enfriamiento: 99 seg
Velocidad de pelado: 10 mm/seg
Temperatura de inicio: 80 °C
35 Temperatura de finalización: 150 °C
Incrementos: 10 °C

El espécimen se sella A a A a cada temperatura de la barra de sello y la fuerza de sellado (fuerza) se determina a cada paso.

Se determina la temperatura a la cual se alcanzan la fuerza de sellado de 3 N.

- 40 Fuerza de resistencia de adhesivo en caliente:

La fuerza de resistencia de adhesivo en caliente se determina en un probador J&B Hot Tack Tester con una película colada por extrusión de 100 μm de espesor, con los siguientes parámetros adicionales:

Anchura del espécimen: 25.4 mm

ES 2 576 293 T3

Presión de sellado: 0.3 N/mm²

Tiempo de sellado: 0.5 seg

Tiempo de enfriamiento: 99 s

Velocidad de pelado: 200 mm/seg

5

Temperatura de inicio: 90 °C

Temperatura de finalización: 140 °C

Incrementos: 10 °C

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

10 Se determinaron nubosidad y claridad de acuerdo con ASTM D1003 en una película colada por extrusión de 100 µm de espesor.

B. Ejemplos

15 El copolímero de propileno (C-PP) ha sido producido en una planta piloto de Borstar PP en un procedimiento de polimerización de los pasos, el cual inicia en un reactor de bucle en fase de masa, seguido por polimerización en un reactor de fase gaseosa, variando el peso molecular así como también el contenido de hexeno mediante alimentación apropiada de hidrógeno y comonomero. El catalizador usado en el procedimiento de polimerización para (C-PP) fue un catalizador de metalloceno tal como se describe en el ejemplo 1 de EP 1 741 725 A1. El catalizador usado para el homopolímero de propileno (H-PP1) y (H-PP2) es el catalizador comercial BCF20P (1.9 % en peso de catalizador Ti-Ziegler-Natta, tal como se describe en la EP 0 591 224) de Borealis.

20

Tabla 1: Preparación de los componentes

		C-PP	H-PP1	H-PP2	H-PP3	H-PP4
Bucle						
MFR ₂	[g/10 min]	1.0			8.6	0.9
Mw	[kg/mol]	620			-	-
C6	[% en peso]	0			0	0
XCS	[% en peso]	0.8			-	-
<2,1>	[% molar]	0.6				
GPR						
MFR ₂	[g/10 min]	32			16	4.5
C6	[% en peso]	7.6			0	0
XCS	[% en peso]	4.5			-	-
Bucle partido /GPR	[%]	38/62			42/58	54/46
FINAL						
C6	[% en peso]	4.7	0	0	0	0
XCS	[% en peso]	3.1	0.6	0.8	0.9	1.1
MFR ₂	[g/10 min]	8.1	3	12	12	2.8
Mw	[kg/mol]	206	-	-	-	-
MWD	[-]	3.0	-	-	-	-
T _m	[°C]	148	164	164	151	151.5
T _c	[°C]	100	110	115	105	107
<2,1>	[% molar]	-	0.0	0.0	0.9	0.9
Bucle define la fracción de copolímero de propileno (A) GPR define la fracción de copolímero de propileno (B); MFR ₂ , C6 y XCS se calculan a partir de Bucle y Final Final define el copolímero de propileno (C-PP) C6 es el contenido de 1-hexeno <2,1> son los <2,1> regiodefectos H-PP1 es el homopolímero de polipropileno comercial HC600TF de Borealis AG que tiene una MFR ₂ de 2.8 g/10min. H-PP2 es el homopolímero de polipropileno comercial HE125MO de Borealis AG que tiene una MFR ₂ de 12						

ES 2 576 293 T3

		C-PP	H-PP1	H-PP2	H-PP3	H-PP4
g/10min.						

Tabla 2: Propiedades de compuestos

		CE 1	IE 1	IE 2	IE 3	IE 4
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/10min]	7.8	7.2	9.0	8.7	6.8
Tm	[°C]	148	154	155	150	149
Tc	[°C]	100	106	107	105	103
SIT	[°C]	104	108	110	110	109
Intervalo de sellado	[°C]	22	10	21	18	18
Nubosidad	[%]	9.8	2.9	3.3	3.0	3.1
Claridad	[%]	70.4	91	90	90	90

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno que comprende
 - (a) un homopolímero de propileno (H-PP) que tiene una velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 1.0 a 20.0 g/10min, y
 - 5 (b) un copolímero de propileno (C-PP) que comprende
 - (b-1) una fracción de polipropileno (A) que tiene un contenido de comonómero de no más de 1.0 % en peso, los comonómeros son α-olefinas de C₅ a C₁₂, y
 - (b-2) un copolímero de propileno fraction (B) que tiene un contenido de comonómero 4.0 a 20.0 % en peso, los comonómeros son α-olefinas de C₅ a C₁₂,
 - 10 en cuyo caso además
 - (c) el copolímero de propileno (C-PP) tiene un contenido de comonómero de al menos 2.0 % en peso, los comonómeros son α-olefinas de C₅ a C₁₂,
 - (d) la velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 del homopolímero de propileno (H-PP) es más alta que la velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 de la fracción de polipropileno (A),
 - 15 (e) la proporción en peso [(A)/(B)] de la fracción de polipropileno (A) a la fracción de copolímero de propileno (B) está en el intervalo de 30/70 a 70/30, y
 - (f) la proporción en peso [(C-PP)/(H-PP)] del copolímero de propileno (C-PP) al homopolímero de propileno(H-PP) está en el intervalo de 95/5 a 75/25.
- 20 2. Composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el homopolímero de propileno (H-PP) tiene <2,1> regiodefectos de menos de 0.4 % molar determinada mediante ¹³C-espectroscopia.
3. Composición de polipropileno que comprende
 - (a) un homopolímero de propileno (H-PP) que tiene <2,1> regiodefectos de menos de 0.4 % molar determinada mediante ¹³C-espectroscopia, y
 - 25 (b) un copolímero de propileno (C-PP) que comprende
 - (b-1) una fracción de polipropileno (A) que tiene un contenido de comonómero de no más de 1.0 % en peso, los comonómeros son α-olefinas de C₅ a C₁₂, y
 - (b-2) un copolímero de propileno fraction (B) que tiene un contenido de comonómero 4.0 a 20.0 % en peso, los comonómeros son α-olefinas de C₅ a C₁₂,
 - 30 en cuyo caso además
 - (c) el copolímero de propileno (C-PP) tiene un contenido de comonómero de al menos 2.0 % en peso, los comonómeros son α-olefinas de C₅ a C₁₂,
 - (d) la proporción en peso [(A)/(B)] de la fracción de polipropileno (A) to la fracción de copolímero de propileno (B) está en el intervalo de 30/70 a 70/30, y
 - 35 (e) la proporción en peso [(C-PP)/(H-PP)] del copolímero de propileno (C-PP) al homopolímero de propileno(H-PP) se encuentra en el intervalo de 95/5 a 75/25.
4. Composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 3, en la cual
 - (a) el homopolímero de propileno (H-PP) tiene una velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 1.0 a 20.0 g/10min,
 - 40 y/o
 - (b) la velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 del homopolímero de propileno (H-PP) es más alta que la velocidad de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 de la fracción de polipropileno (A).

5. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual la composición de polipropileno cumple la ecuación (I)

$$T_m - SIT \geq 24 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{I})$$

En la cual

- 5 T_m es la temperatura de fusión dada en grados centígrados [$^\circ\text{C}$] de la composición de polipropileno,
 SIT es la temperatura de iniciación de calor sellante (SIT) dada en grados centígrados [$^\circ\text{C}$] de la composición de polipropileno.
6. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual la composición de polipropileno tiene
- 10 (a) una temperatura de fusión T_m de al menos $140 \text{ } ^\circ\text{C}$,
 y/o
 (b) una temperatura igual o más de $105 \text{ } ^\circ\text{C}$ donde 30 % de la composición de polipropileno está fundida (30 % de la entalpía total),
 y/o
- 15 (c) una temperatura de cristalización T_c de al menos $100 \text{ } ^\circ\text{C}$,
 y/o
 (d) una temperatura de iniciación de calor sellante (SIT) de no más de $120 \text{ } ^\circ\text{C}$.
7. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual la composición de polipropileno tiene
- 20 (a) una velocidad de flujo de fusión MFR_2 ($230 \text{ } ^\circ\text{C}$) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 1.0 a 50.0 g/10min,
 y/o
 (b) un contenido de comonomero of 1.0 a 10.0 % en peso,
 y/o
- 25 (c) un contenido de solubles en xileno (XCS) determinado a $23 \text{ } ^\circ\text{C}$ de acuerdo con ISO 6427 por debajo de 18.0 % en peso.
8. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el homopolímero de propileno (HPP) tiene
- (a) una temperatura de fusión T_m de al menos $140 \text{ } ^\circ\text{C}$,
- 30 y/o
 (b) un contenido de solubles en xileno (XCS) determinado $23 \text{ } ^\circ\text{C}$ de acuerdo con ISO 6427 por debajo de 3.0 % en peso.
9. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual la proporción $\text{MFR (A)} / \text{MFR (C-PP)}$ del copolímero de propileno (C-PP) se encuentra por debajo de 1.0, en cuyo caso
- 35 MFR (A) es la velocidad de flujo de fusión MFR_2 ($230 \text{ } ^\circ\text{C}$) [g/10min] medida de acuerdo con ISO 1133 de la fracción de polipropileno (A),
 MFR (C-PP) es la velocidad de flujo de fusión MFR_2 ($230 \text{ } ^\circ\text{C}$) [g/10min] medida de acuerdo con ISO 1133 del copolímero de propileno (C-PP).
- 40 10. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el copolímero de propileno (C-PP) tiene

- (a) una velocidad de flujo de fusión MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 2.0 a 50.0 g/10min,
y/o
- (b) una temperatura de fusión T_m de al menos 140 °C,
- 5 y/o
- (c) un contenido de solubles en xileno (XCS) determinado a 23 °C de acuerdo con ISO 6427 por debajo de 3.5 % en peso
11. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual
- (a) el copolímero de propileno (C-PP) comprende
- 10 (a1) al menos 20.0 % en peso de una fracción cristalina que tiene un espesor de lamela de al menos 5.70 nm, y
(a2) al menos 10.0 % en peso de una fracción cristalina que tiene un espesor de lamela por debajo de 3.0 nm,
dichas fracciones cristalinas se determinan mediante la técnica de segregación isotérmica escalonada (SIST),
y/o
- (b) los comonómeros del copolímero de propileno (C-PP) se seleccionan del grupo de α -olefina de C_5 , α -olefina de C_6 , α -olefina de C_7 , α -olefina de C_8 , α -olefina de C_9 , α -olefina de C_{10} , α -olefina de C_{11} , y α -olefina de C_{12} , preferiblemente el copolímero de propileno (C-PP) es un copolímero de propileno y 1-hexeno.
- 15 12. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual la fracción de polipropileno (A)
- (a) tiene <2,1> regiodefectos de igual o más de 0.4 % molar determinados mediante ^{13}C -espectroscopia,
- 20 y/o
- (b) es un homopolímero de propileno,
y/o
- (c) tiene una velocidad de flujo de fusión MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 de no más de 5.0 g/10min,
- 25 y/o
- (d) un contenido de solubles en xileno (XCS) por debajo de 2.0 % en peso.
13. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual la fracción de copolímero de propileno (B)
- (a) comprende, preferiblemente comprende solamente, 1-hexeno como monómero,
- 30 y/o
- (b) tiene una velocidad de flujo de fusión MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 de más de 10.0 g/10min.
14. Película, preferiblemente película orientada de modo biaxial o película colada, que comprende una composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 13.
15. Sustrato recubierto mediante extrusión que comprende un recubrimiento, dicho recubrimiento comprende a
- 35 composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 13.
16. Procedimiento para la preparación de una composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 13, en cuyo caso el procedimiento comprende los pasos 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 cuyo caso dicho procedimiento de polimerización secuencial
- 40 comprende los pasos de

(A-1) polimerizar en un primer reactor (R-1) que es un reactor de suspensión coloidal (SR), preferiblemente un reactor de bucle (LR), propileno y opcionalmente al menos una α -olefina de C₅ a C₁₂, preferiblemente 1-hexeno, por lo cual se obtiene una fracción de polipropileno (A) tal como se ha definido en la reivindicaciones 1 o 12,

5 (A-2) transferir dicha fracción de polipropileno (A) y los comonómeros no convertidos 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 al menos α -olefina de C₄ a C₁₀,

10 (A-4) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicha fracción de polipropileno (A) propileno y al menos una α -olefina de C₅ a C₁₂ por lo cual se obtiene una fracción de copolímero de propileno (B) tal como se define en la reivindicaciones 1 o 13, y dicha fracción de polipropileno (A) y dicha fracción de copolímero de propileno (B) forman el copolímero de propileno (C-PP) tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 10 y 11,

en cuyo caso además

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

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



en la cual

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

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

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

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

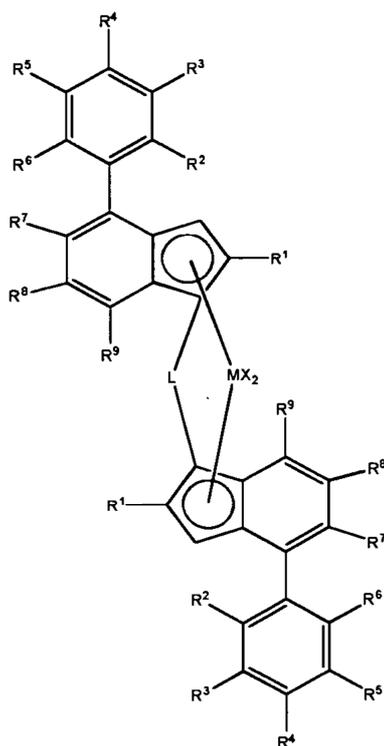
"n" es 1 o 2, preferiblemente 1, y

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

y

30 (B) mezclar dicho copolímero de propileno (C-PP) obtenido en el paso (A) con un homopolímero de propileno (H-PP) tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 8, por lo cual se obtiene la composición de polipropileno tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el cual el compuesto de metal de transición de fórmula (I) es un compuesto orgánico de zirconio de fórmula (II)



En la cual

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

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

- 5 R^1 son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan del grupo consistente en alquilo de C_1 a C_{20} , lineal saturado, alquilo de C_1 a C_{20} , lineal insaturado, alquilo de C_1 a C_{20} , ramificado saturado, alquilo de C_1 a C_{20} , ramificado insaturado, cicloalquilo de C_3 a C_{20} , arilo de C_6 a C_{20} , alquilarilo de C_7 a C_{20} , y aril-alquilo de C_7 a C_{20} , que opcionalmente contienen 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 consistente en hidrógeno, alquilo de C_1 a C_{20} , lineal saturado, alquilo de C_1 a C_{20} , lineal insaturado, alquilo de C_1 a C_{20} , ramificado saturado, alquilo de C_1 a C_{20} , ramificado insaturado, cicloalquilo de C_3 a C_{20} , arilo de C_6 a C_{20} , alquilarilo de C_7 a C_{20} , y aril-alquilo de C_7 a C_{20} , que opcionalmente contienen 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 consistente en hidrógeno, alquilo de C_1 a C_{20} , lineal saturado, alquilo de C_1 a C_{20} , lineal insaturado, alquilo de C_1 a C_{20} , ramificado saturado, alquilo de C_1 a C_{20} , ramificado insaturado, cicloalquilo de C_3 a C_{20} , arilo de C_6 a C_{20} , alquilarilo de C_7 a C_{20} , y aril-alquilo de C_7 a C_{20} , que opcionalmente contienen 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 cuyo caso
- 20 R^{10} se seleccionan del grupo consistente en alquilo de C_1 a C_{20} , lineal saturado, alquilo de C_1 a C_{20} , lineal insaturado, alquilo de C_1 a C_{20} , ramificado saturado, alquilo de C_1 a C_{20} , ramificado insaturado, cicloalquilo de C_3 a C_{20} , arilo de C_6 a C_{20} , alquilarilo de C_7 a C_{20} , y aril-alquilo de C_7 a C_{20} , que opcionalmente contienen 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 de C_4 a C_{20} conjuntamente con los carbonos de indenilo al cual están adheridos, preferiblemente un anillo de 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 consistente en hidrógeno, alquilo de C_1 a C_{20} , lineal saturado, alquilo de C_1 a C_{20} , lineal insaturado, alquilo de C_1 a C_{20} , ramificado saturado, alquilo de C_1 a C_{20} , ramificado insaturado, cicloalquilo de C_3 a C_{20} , arilo de C_6 a C_{20} , alquilarilo de C_7 a C_{20} , y aril-alquilo de C_7 a C_{20} , OR^{10} , y SR^{10} , en cuyo caso
- R^{10} es tal como se ha definido antes,

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

donde

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