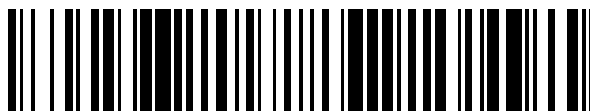


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 038**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2011** **E 11187284 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016** **EP 2586824**

54 Título: **Mezcla de polipropileno con mejor balance entre SIT y punto de fusión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2017

73 Titular/es:
BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower, Wagramerstraße 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:
REICHEL, KRISTIN y
RESONI, LUIGI

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 605 038 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

Mezcla de polipropileno con mejor balance entre SIT y punto de fusión

La presente invención está dirigida a un nuevo compuesto de polímero, su producción y uso. Los polipropilenos son adecuados para muchas aplicaciones. Por ejemplo el polipropileno es aplicable en áreas donde las propiedades de sellamiento juegan un papel importante, como en la industria de empaquetado de alimentos. Independientemente del tipo de polímero, un polímero debe cumplir en el mejor de los casos propiedades finales deseadas y adicionalmente debe ser fácilmente procesable, es decir debe soportar el estrés. Sin embargo, las propiedades finales y propiedades de procesamiento actúan a menudo de manera conflictiva.

En muchos casos, el sellamiento, que se forma entre las superficies que van a ser selladas, se pone bajo carga mientras aún está caliente. Esto indica que nos propiedades de adhesión en caliente del polipropileno son cruciales para asegurar la formación de un sellamiento fuerte incluso antes del enfriamiento. Pero no solamente la fuerza de adherencia en caliente debe ser bastante alta pero también la temperatura de iniciación del termosellado debe ser bastante baja. Al operar a una temperatura más baja existe el beneficio que el artículo que va a ser sellado no sea expuesto a temperaturas altas. También hay ventajas económicas ya que las temperaturas más bajas son por supuesto menos costosas de generar y mantener.

Otra cuestión en la industria de empaquetado son las propiedades ópticas, es decir el material de empaquetado debe tener buena óptica.

Los documentos WO2011/131639A, EP2386603A, US2008/268221A se relacionan con composiciones de polímeros basadas en mezclas de polímero de propileno y usadas en aplicaciones de termosellado.

En consecuencia el objetivo de la presente invención es proporcionar un compuesto de polímero con alta fuerza de adherencia en caliente y una temperatura de iniciación de termosellado baja (SIT). Adicionalmente se desea que el compuesto de polímero tenga un punto de fusión bastante alto para evitar problemas de adherencia y buenas propiedades ópticas.

El hallazgo de la presente invención es proporcionar un compuesto de polímero que comprende tres polímeros diferentes, un polipropileno (A) con un contenido de comonomero bastante bajo, un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonomero más alto que el polipropileno (A) y un polímero de baja cristalización (C) que tiene una cristalinidad que es más baja que el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B).

En consecuencia la presente invención se dirige en una primera realización con compuesto de polímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10 que comprenden

(a) un polipropileno (A) que tiene un contenido de comonomero inferior de 4.0 % en peso, los comonomeros son α -olefinas C₅ a C₁₂, y

(b) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonomero de 4.0 a 20.0 % en peso, los comonomeros son α -olefinas C₅ a C₁₂,

(c) un polímero de un polímero de baja cristalinidad (C) que tiene una temperatura de fusión inferior de 120 °C, en el que adicionalmente

(i) la proporción de peso del polipropileno (A) al copolímero de propileno (B) [(A)/(B)] está en el rango de 20/80 a 80/20, preferiblemente en el rango de 30/70 a 70/30, y

(ii) el polipropileno (A), el copolímero de propileno (B) y la cristalinidad baja

(C) son tres polímeros diferentes y el polímero de baja cristalinidad (C) está caracterizado por una cristalinidad baja medida por su entalpía de fusión (por DSC) de no más de 40 %, mientras el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) son semicristalinos.

Se obtiene preferiblemente el compuesto de la invención mediante mezcla, preferiblemente mezcla de fusión, una mezcla (M) que comprende el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) con el polímero de baja cristalinidad (C).

La presente invención también está dirigida a un procedimiento para la preparación del compuesto de polímero de acuerdo con las reivindicaciones 13 y 14.

Se encontró sorprendentemente que tal compuesto de polímero tiene por un lado una baja temperatura de iniciación de termosellado (SIT) pero por otro lado una temperatura de fusión bastante alta y alta fuerza de adhesión en caliente. Adicionalmente se mejoran las propiedades ópticas al estado de la técnica de polipropilenos usados en este campo técnico.

Son sinónimos los términos "mezcla (M)" y "composición de copolímero de propileno (P)". La mezcla (M) y la composición de copolímero de propileno (P), respectivamente, preferiblemente comprenden el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B). En una relación preferida el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) son los únicos componentes de polímero de la mezcla (M) y de la composición de copolímero de propileno (P), respectivamente. Se prefiere especialmente que el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) formen una fase individual.

El término "compuesto de polímero" debe indicar qué el compuesto comprende diferentes polímeros, es decir la composición de copolímero de propileno (P), es decir el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), y el polímero de baja cristalinidad (C). En una realización preferida la composición de copolímero de propileno (P) y el polímero de baja cristalinidad (C) son los únicos componentes de polímero del compuesto de polímero. Los diferentes polímeros, es decir se mezcla la composición de copolímero de propileno (P) y el polímero de baja cristalinidad (C), preferiblemente mezcla de fusión, obteniendo por lo tanto el compuesto de polímero instantáneo.

Preferiblemente, el polímero de baja cristalinidad (C) no es miscible con la composición de copolímero de propileno (P), es decir el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), y forma así una fase separada que es dispersada en la composición de copolímero de propileno (P). Las diferentes fases son por ejemplo visibles mediante microscopio de alta resolución, como microscopio electrónico o microscopio de fuerza atómica, o por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA).

El compuesto de polímero de la invención está caracterizado por una temperatura de fusión bastante alta. En consecuencia se aprecia que el compuesto de polímero de la invención tiene una temperatura de fusión de más de 130.0 °C, más preferiblemente de al menos 135 °C, aún más preferiblemente de al menos 140 °C, aún más preferiblemente de al menos 145 °C. Así, en particular, se aprecia que la temperatura de fusión del compuesto de polímero está en el rango de más de 130 a 165 °C, más preferiblemente en el rango de 135 a 163 °C, aún más preferiblemente en el rango de 140 a 163 °C, como en el rango de 145 a 163 °C.

Adicionalmente se aprecia que el compuesto de polímero de la invención tiene una temperatura cristalización de al menos 88 °C, más preferiblemente de al menos 90 °C. En consecuencia el compuesto de polímero tiene preferiblemente una temperatura de cristalización en el rango de 88 a 110 °C, más preferiblemente en el rango de 90 a 105 °C.

Una característica adicional del compuesto de polímero de la invención es su temperatura de iniciación de termosellado bastante baja (SIT). En consecuencia se prefiere que el compuesto de polímero de la presente invención tiene una temperatura de iniciación de termosellado (SIT) de no más de 115 °C, más preferiblemente no más de 110 °C, aún más preferiblemente de no más de 108 °C, aún más preferiblemente en el rango de 90 a 115 °C, todavía aún más preferiblemente en el rango de 90 a 110 °C, como en el rango de 90 a 108 °C.

Como se mencionó anteriormente no solamente la temperatura de iniciación de termosellado (SIT) debe ser bastante baja pero también la temperatura de fusión debe ser bastante alta. En consecuencia la diferencia entre la temperatura de fusión y la temperatura de iniciación de termosellado (SIT) debe ser bastante alta.

De esta forma se prefiere que el compuesto de polímero cumpla con la ecuación (I), más preferiblemente la ecuación (Ia), aún más preferiblemente la ecuación (Ib),

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

$$T_m - SIT \geq 35 \text{ °C} \quad (Ia),$$

$$T_m - SIT \geq 40 \text{ °C} \quad (Ib),$$

en la que

T_m es la temperatura de fusión dada en centígrados [°C] del compuesto de polímero,

SIT es la temperatura de iniciación de termosellado (SIT) dada en centígrados [°C] del compuesto de polímero.

En otra realización el compuesto de polímero cumple con la ecuación (Ic), más preferiblemente la ecuación (Id),

$$60 \text{ °C} \geq T_m - SIT \geq 30 \text{ °C} \quad (Ic),$$

$$55 \text{ °C} \geq T_m - SIT \geq 40 \text{ °C} \quad (Id),$$

en la que

ES 2 605 038 T3

T_m es la temperatura de fusión dada en centígrados [°C] del compuesto de polímero,

SIT es la temperatura de iniciación de termosellado (SIT) dan centígrados [°C] del compuesto de polímero.

Adicionalmente o alternativamente el presente compuesto de polímero puede ser definido por su fuerza de adherencia en caliente. Así en una realización específica del compuesto de polímero tiene una fuerza de adherencia en caliente de al menos 3.0 N, más preferiblemente de al menos 3.5 N, aún más preferiblemente de al menos 4.0 N. los rangos preferidos son 3.0 a 5.5 N o 3.5 a 5.0 N, como 4.0 a 4.9 N.

La rata de flujo de fusión MFR₂ (230°C) para el compuesto de polímero puede estar en un rango amplio. En consecuencia en una realización preferida el compuesto de polímero tiene una rata de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) de al menos 1.0 g/10min, más preferiblemente al menos 2 g/10min, aún más preferiblemente en el rango de 1.0 a 50.0 g/10min, aún más preferiblemente en el rango de 2 a 30.0 g/10min, como en el rango de 3 a 15.0 g/10min.

La fracción soluble en frío de xileno (XCS) del presente compuesto de polímero es preferiblemente no más de 55 % en peso, más preferiblemente no más de 45 % en peso. En consecuencia se prefiere que el compuesto de polímero tiene una fracción soluble en frío de xileno (XCS) en el rango de 5 a 55 % en peso, más preferiblemente en el rango de 7 a 45 % en peso.

Como se mencionó anteriormente el compuesto de polímero preferiblemente comprende tres polímeros diferentes, es decir un polipropileno (A), un copolímero de propileno (B) y un polímero de baja cristalinidad (C). En una realización preferida el compuesto de polímero de la invención comprende como componentes de polímero el polipropileno (A), el copolímero de propileno (B) y el polímero de baja cristalinidad (C) únicamente. De la formulación de los tres polímeros resulta evidente que son diferentes polímeros. Por ejemplo el polipropileno (A) tiene un contenido de comonómero más bajo que el copolímero de propileno (B). Adicionalmente el polímero de baja cristalinidad (C) está caracterizado por baja cristalinidad mientras el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) son polímeros semicristalinos. Un indicador si un polímero es cristalino o en cambio no cristalino es su temperatura de fusión. En consecuencia el polímero de baja cristalinidad (C) tiene una temperatura de fusión inferior que la mezcla (M) del polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), es decir la composición de copolímero (P).

Se logran resultados especialmente buenos en caso que estén presentes los componentes individuales (A), (B), y (C) en cantidades específicas.

En consecuencia se prefiere que

(ii) la proporción de peso del polipropileno (A) al copolímero de propileno (B) está en el rango de 20/80 a 80/20, preferiblemente en el rango de 30/70 a 70/30, más preferiblemente 30/70 a 50/50, y

(iii) la proporción de peso de la composición de copolímero de propileno (P) al polímero de baja cristalinidad (C) [(P)/(C)] es 95/5 a 50/50, más preferiblemente 93/7 a 60/40.

En una realización preferida el compuesto de polímero comprende

(a) 15 a 40 % en peso, preferiblemente 20 a 40 % en peso, más preferiblemente 25 a 35 % en peso, del polipropileno (A)

(b) 35 a 70 % en peso, preferiblemente 50 a 70 % en peso, más preferiblemente 55 a 65 % en peso, del copolímero de propileno (B)

(c) 5 a 50 % en peso, preferiblemente 7 a 40 % en peso, del polímero de baja cristalinidad (C),

basado en el compuesto de polímero, preferiblemente basado en la cantidad total del polipropileno (A), copolímero de propileno (B), y el polímero de baja cristalinidad (C).

El compuesto de polímero de acuerdo con esta invención se obtiene preferiblemente por mezcla (fusión) de la composición de copolímero de propileno (P), es decir el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), con el polímero de baja cristalinidad (C). Durante la mezcla de aditivos adecuados se pueden añadir adicionalmente. Para mezclar, se puede usar un aparato que compone o mezcla, por ejemplo una mezcladora Banbury, un molino de caucho de dos rodillos, coamasador de Buss o un extrusor de doble tornillo. El compuesto de polímero recuperado de la extrusora está usualmente la forma de pellas.

A continuación se describirán en más detalle los polímeros individuales.

Composición de copolímero de propileno (P)

Como se mencionó anteriormente se obtiene preferiblemente el compuesto de polímero mediante mezcla, por ejemplo mediante mezcla, de la mezcla (M) que comprende el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), es decir la composición de copolímero de propileno (P), con el polímero de baja cristalinidad (C). Por consiguiente a

continuación se proporciona más información detallada para la mezcla (M), es decir la composición del copolímero (P) que comprende es polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B).

5 Preferiblemente la composición de copolímero de propileno (P) comprende, preferiblemente consiste en, las fracciones, es decir el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B). Adicionalmente el polipropileno (A) es preferiblemente la fracción pobre del comonomero mientras el copolímero de propileno (B) es la reacción rica del comonomero.

Un "comonomero" de acuerdo con esta invención es una unidad polimerizable, preferiblemente una α -olefina, diferente al propileno.

10 Por lo tanto se aprecia que el polipropileno (A) tiene un contenido de comonomero inferior de 4.0 % en peso, más preferiblemente de no más de 2.5 % en peso, aún más preferiblemente de no más de 1.0 % en peso. Por consiguiente el polipropileno (A) puede ser un copolímero de propileno (C-A) o un homopolímero de propileno (H-A), siendo el último preferido.

15 El homopolímero de expresión usado en la presente invención se relaciona con un polipropileno que consiste en al menos 99.5 % en peso, más preferiblemente en al menos 99.8 % en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida únicamente son detectables unidades de propileno en el homopolímero de propileno son detectables.

20 En caso que el polipropileno (A) sea un copolímero de propileno (C-A) el contenido de comonomero está en el rango de 0.2 a 4.0 % en peso, preferiblemente en el rango de 0.2 a 2.5 % en peso, más preferiblemente en el rango 0.5 a 1.0 % en peso. Más preferiblemente el copolímero de propileno (C-A) es un copolímero de propileno aleatorio. Los comonomeros del copolímero de propileno (C-A) son α -olefinas C_5 a C_{12} , más preferiblemente los comonomeros del copolímero de propileno (C-A) son seleccionados del grupo de α -olefinas C_5 a C_{12} lineales, aún más preferiblemente los comonomeros del copolímero de propileno (C-A) son 1-hexeno y/o 1-octeno. El copolímero de propileno (C-A) puede contener más de un tipo de comonomero. De esta forma el copolímero de propileno (C-A) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonomeros diferentes. Sin embargo se prefiere que el copolímero de propileno (C-A) contenga únicamente un tipo de comonomero. Preferiblemente el copolímero de propileno (C-A) comprende -aparte del propileno- únicamente 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida el comonomero del copolímero de propileno (C-A) es únicamente 1-hexeno.

25 De esta forma el copolímero de propileno (C-A) es en una realización preferida, un copolímero de propileno de propileno y 1-hexeno únicamente, en la que el contenido de 1-hexeno está en el rango de 0.2 a 4.0 % en peso, preferiblemente en el rango de 0.2 a 2.5 % en peso, más preferiblemente en el rango 0.5 a 1.0 % en peso.

30 El copolímero de propileno (B) tiene preferiblemente un contenido de comonomero más alto que el polipropileno (A). Por consiguiente el copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonomero de 4.0 % en peso a 20.0 % en peso, preferiblemente 4.0 a 10.0 % en peso.

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

35 Los comonomeros del copolímero de propileno (B) son α -olefinas C_5 a C_{12} , más preferiblemente los comonomeros del copolímero de propileno (B) son seleccionados del grupo de α -olefinas C_5 a C_{12} lineales, aún más preferiblemente los comonomeros del copolímero de propileno (B) son 1-hexeno y/o 1-octeno. El copolímero de propileno (B) puede contener más de un tipo de comonomero. Así el copolímero de propileno (B) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonomeros diferentes. Sin embargo se prefiere que el copolímero de propileno (B) contenga únicamente un tipo de comonomero. Preferiblemente el copolímero de propileno (B) comprende -aparte del propileno- únicamente 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida el comonomero del copolímero de propileno (B) es únicamente 1-hexeno.

Así el copolímero de propileno (B) es en una realización preferida un copolímero de propileno de propileno y 1-hexeno únicamente, en la que el contenido de 1-hexeno está en el rango de 4.0 a 10.0 % en peso.

40 Es en particular preferido que los comonomeros del copolímero de propileno (C-A) y del copolímero de propileno (B) sean los mismos. Por consiguiente en una realización preferida la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención comprende, preferiblemente comprende únicamente, un copolímero de propileno (C-A) y un copolímero de propileno (B), en ambos polímeros el comonomero es únicamente 1-hexeno.

50 En una realización especialmente preferida la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención comprende, preferiblemente comprende únicamente, un homopolímero de propileno (H-A) y un copolímero de propileno (B), en la que los comonomeros del copolímero de propileno (B) son seleccionados del grupo que consiste en 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} , una α -olefina de C_{12} , preferiblemente los comonomeros del copolímero de propileno (B) son 1-hexeno y/o 1-octeno, más preferiblemente el comonomero del copolímero de propileno (B) es 1-hexeno únicamente.

5 Manteniendo en mente la información suministrada por el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de acuerdo con esta invención debe tener un contenido de monómero de al menos 2.5 % en peso, más preferiblemente de al menos 2.8 % en peso, aún más preferiblemente de al menos 3.0 % en peso. Sin embargo la composición de copolímero de propileno (P) de acuerdo con esta invención no debe comprender un componente elastomérico. De esta forma se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de acuerdo con esta invención tiene un contenido de comonómero en el rango de 2.5 a 10 % en peso, más preferiblemente en el rango de 2.5 a 7 % en peso, aún más preferiblemente en el rango de 2.8 a 6 % en peso, como en el rango de 3.0 a 6 % en peso.

10 Los comonómeros de la composición de copolímero de propileno (P) son los mismos como para el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), respectivamente. Por consiguiente se prefiere que los comonómeros de la composición de copolímero de propileno (P) sean α -olefinas C5 a C12 α -olefinas, por ejemplo 1-hexeno y/o 1-octeno. La composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención puede contener más de un tipo de comonómero. Así la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención puede contener uno, dos o tres diferentes comonómeros, los comonómeros son seleccionados del grupo que consiste en lineal α -olefinas C₅ a C₁₂ lineales. Sin embargo se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) contenga al menos un tipo de comonómero. Preferiblemente la composición de copolímero de propileno (P) comprende - aparte de propileno- únicamente 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida el comonómero de la composición de copolímero de propileno (P) es únicamente 1-hexeno.

20 La composición de copolímero de propileno (P) así como el copolímero de propileno (C-A) y el copolímero de propileno (B) de acuerdo con esta invención son preferiblemente copolímeros de propileno aleatorios. El término "copolímero aleatorio" se debe entender preferiblemente de acuerdo con IUPAC (Pure Appl. Chem., Vol. No. 68, 8, pp. 1591 a 1595, 1996). Preferiblemente la concentración molar de díadas de comonómero, como díadas de 1-hexeno, obedece la relación

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

25 en la que

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

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

30 Preferiblemente la composición de copolímero de propileno (P) así como el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) como se definió en detalle abajo, son isotácticos. Por consiguiente se aprecia que la composición de copolímero de propileno (P), el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) tienen una concentración tríada isotáctica alta, es decir más alta que 90 %, más preferiblemente más alta que 92 %, aún más preferiblemente más alta que 93 % y aún más preferiblemente más alta que 95 %, como más alta que 99 %.

35 El polipropileno (A) es preferiblemente la fracción de peso molecular alto mientras el copolímero de propileno (B) es la fracción de peso molecular bajo.

Por consiguiente se aprecia que el polipropileno (A) tiene una tasa de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) de no más de 15 g/10min, más preferiblemente de no más de 10 g/10min, aún más preferiblemente de no más de 8 g/10min, aún más preferiblemente en el rango de 1 a 15 g/10min, como 2 a 10g/10min.

40 Una tasa de flujo de fusión baja indica un peso molecular alto, se prefiere que el polipropileno (A) tenga un peso molecular promedio ponderado (M_w) de al menos 150 kg/mol, más preferiblemente de al menos 180 kg/mol, aún más preferiblemente de al menos 200 kg/mol, aún más preferiblemente en el rango de 150 a 400 kg/mol, como en el rango de 200 a 300 kg/mol.

45 Por otra parte el copolímero de propileno (B) preferiblemente tiene una tasa de flujo de fusión más alta que el polipropileno (A). Por consiguiente se prefiere que el copolímero de propileno (B) tenga una tasa de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 de más de 4 g/10min, más preferiblemente de más de 8 g/10min, aún más preferiblemente de más de 12.0 g/10min, aún más preferiblemente en el rango de más de 4 a 200 g/10min, como 8 a 100.0 g/10min.

50 Por consiguiente se aprecia que el copolímero de propileno (B) tenga un peso molecular promedio ponderado (M_w) inferior de 250 kg/mol, aún más preferiblemente inferior de 220 kg/mol, aún más preferiblemente inferior de 200 kg/mol, como en el rango de 100 a 200 kg/mol.

La tasa de flujo de fusión total, es decir la tasa de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 de la composición de copolímero de propileno (P) es preferiblemente al menos 1 g/10min, más preferiblemente al

menos 2 g/10min, aún más preferiblemente en el rango de 1.0 a 50.0 g/10min, aún más preferiblemente en el rango de 2.0 a 30.0 g/10min, como en el rango de 3.0 a 25.0 g/10min.

Preferiblemente la composición de copolímero de propileno (P) tiene un peso molecular promedio ponderado (M_w) de 100 a 700 kg/mol, más preferiblemente de 150 a 500 kg/mol.

- 5 El peso molecular promedio nominal (M_n) de la composición de copolímero de propileno (P) está preferiblemente en el rango de 20 a 200 kg/mol, más preferiblemente desde 30 a 150 kg/mol.

10 En una realización específica el polipropileno (A) preferiblemente tiene un contenido de xileno soluble en frío (XCS) inferior de 2.0 % en peso, más preferiblemente inferior de 1.5 % en peso, aún más preferiblemente en el rango de 0 a 2.0 % en peso, aún más preferiblemente en el rango de 0 a 1.5 % en peso. Es preferido en particular que el polipropileno (A) tenga un contenido de xileno soluble en frío (XCS) inferior comparado con la composición de copolímero de propileno (P).

15 El contenido de xileno soluble en frío (XCS) de la composición de copolímero de propileno (P) es preferiblemente inferior de 15 % en peso, más preferiblemente inferior de 10 % en peso, aún más preferiblemente igual o inferior de 5% en peso, aún más preferiblemente inferior de 3 % en peso, como inferior de 2 % en peso. De esta forma es en particular apreciado que la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención tenga un contenido de xileno soluble en frío (XCS) en el rango de 0,5 a 15 % en peso, más preferiblemente en el rango de 0.5 a 10 % en peso, aún más preferiblemente en el rango de 0.5 a 5 % en peso.

20 Una característica adicional de la composición de copolímero de propileno (P) es un punto de fusión bastante alto. Por consiguiente se aprecia que la composición de copolímero de propileno (P) tenga una temperatura de fusión de más de 130.0 °C, más preferiblemente de al menos 135 °C, aún más preferiblemente de al menos 140 °C, aún más preferiblemente de al menos 145 °C. De esta forma en particular se aprecia que la temperatura de fusión de la composición de copolímero de propileno (P) este en el rango de más de 130 a 165 °C, más preferiblemente en el rango de 135 a 163 °C, aún más preferiblemente en el rango de 140 a 163 °C, como en el rango de 145 a 163 °C.

25 Adicionalmente se aprecia que la composición de copolímero de propileno (P) tenga una temperatura de cristalización de al menos 90 °C, más preferiblemente de al menos 95 °C. Por consiguiente la composición de copolímero de propileno (P) tenga preferiblemente una temperatura de cristalización en el rango de 90 a 115 °C, más preferiblemente en el rango de 95 a 112 °C.

30 La composición de copolímero de propileno (P) es en particular obtenible, preferiblemente obtenida, en la presencia de un catalizador de metaloceno, en particular en la presencia de un catalizador de metaloceno como se definió en detalle abajo. Por consiguiente la composición de copolímero de propileno (P) es en particular obtenible, preferiblemente obtenida, por un procedimiento de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en el que dicho procedimiento comprende los pasos de

35 (A) polimerizar en un primer reactor (R-1) que es un reactor de suspensión (SR), preferiblemente un reactor de bucle (LR), propileno y opcionalmente al menos una α -olefina de C_5 a C_{12} , preferiblemente 1-hexeno, que obtiene un polipropileno (A),

(B) transferir dicho polipropileno (A) y comonómeros sin reaccionar del primer reactor en un segundo reactor (R-2) que es un reactor de fase de gas (GPR-1),

(C) alimentar a dicho segundo reactor (R-2) propileno y al menos una α -olefina de C_4 a C_{10} ,

40 (D) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en la presencia de dicho polipropileno (A) propileno y al menos una α -olefina de C_5 a C_{12} que obtiene un copolímero de propileno (B), dicho polipropileno (A) y dicho copolímero de propileno

(B) formar la composición de copolímero de propileno (P),

en el que adicionalmente

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

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



en la que

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

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

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

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

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

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

10 Respecto a la definición de la composición de copolímero de propileno (P), el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) se hace referencia a las definiciones dadas anteriormente.

15 El término "procedimiento de polimerización secuencial" indica que se produce la composición de copolímero de propileno (P) en al menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, un aspecto decisivo del presente procedimiento es la preparación de la composición de copolímero de propileno (P) en dos reactores diferentes. De esta forma el presente procedimiento comprende al menos un primer reactor (R-1) y un segundo reactor (R-2). En una realización específica el presente procedimiento consiste en dos reactores de polimerización (R-1) y (R-2). El término "reactor de polimerización" debe indicar qué toma lugar la principal polimerización. De esta forma en caso que el procedimiento consista en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción que un procedimiento total comprenda por ejemplo un paso en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" es únicamente una formulación de cierre en vista de los principales reactores de polimerización.

20 El primer reactor (R-1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor continuo o de tanque discontinuo de agitación simple o reactor de bucle que opera a granel o pasta. A granel indica una polimerización en un medio de reacción que comprende menos 60 % (peso/peso), preferiblemente 100% de monómero. De acuerdo con la presente invención el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (a granel) (LR).

25 El segundo reactor (R-2) y cualquier reactor posterior son preferiblemente reactores de fase de gas (GPR). Tales reactores de fase de gas (GPR) pueden ser cualquier reactor de mezcla mecánicamente o de lecho fluidizado. Preferiblemente los reactores de fase de gas (GPR) comprenden un reactor de lecho fluidizado agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0.2 m/seg. De esta forma se aprecia que el reactor de fase de gas es un reactor de tipo lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.

30 La condición (temperatura, presión, tiempo de reacción, alimentación de monómero) en cada reactor depende del producto deseado que está en el conocimiento de una persona experta en la técnica. Como ya se indicó anteriormente, el primer reactor (R-1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras el segundo reactor (R-2) es preferiblemente un reactor de fase de gas (GPR-1). Los posteriores reactores -si están presentes- también son preferiblemente reactores de fase de gas (GPR).

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

40 Se pueden producir los polímeros multimodales de acuerdo con varios procedimientos que son descritos, por ejemplo los documentos WO 92/12182, EP 0 887 379, y WO 98/58976. Los contenidos de estos documentos se incluyen aquí por referencia.

Preferiblemente, en el presente procedimiento para producir la composición de copolímero de propileno (P) como se definió anteriormente las condiciones para el primer reactor (R-1), es decir el reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), de paso (A) puede ser como sigue:

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

45 - la presión está dentro del rango de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar a 70 bar,

- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar en una forma conocida per se.

Posteriormente, se transfiere la mezcla de reacción del paso (A) Al segundo reactor (R-2), es decir el reactor de fase de gas (GPR-1), i es decir al paso (C), por lo tanto las condiciones en el paso (C) son preferiblemente como sigue:

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

50 - la presión dentro del rango de 5 bar a 50 bar, preferiblemente entre 15 bar a 40 bar,

- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar en una forma conocida per se.

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

5 En una realización el procedimiento para producir la composición de copolímero de propileno (P), el tiempo de residencia en el reactor a granel, por ejemplo bucle está en el rango 0.1 a 2.5 horas, por ejemplo 0.2 a 1.5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase de gas será generalmente 0.2 a 6.0 horas, como 0.5 a 4.0 horas.

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

10 Las condiciones en otros reactores de fase de gas (GPR), si están presentes, son similares para el segundo reactor (R-2).

El presente procedimiento también abarca una prepolimerización antes de la polimerización en el primer reactor (R-1). Se puede dirigir la prepolimerización en el primer reactor (R-1), sin embargo se prefiere que la prepolimerización tome lugar en un reactor separado, denominado reactor de prepolimerización.

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

Preferiblemente el sistema catalizador sólido (SCS) tiene un área superficial de menos de 15 m²/g, aún de menos de 10 m²/g y más preferido de menos de 5 m²/g, que es el límite más bajo de medición. Se mide el área superficial de acuerdo con esta invención de acuerdo con ASTM D 3663 (N₂).

20 Alternativamente o adicionalmente se aprecia que el sistema catalizador sólido (SCS) tenga una porosidad de menos de 1.30 ml/g y más preferiblemente menos de 1.00 ml/g. Se midió la porosidad de acuerdo con ASTM 4641 (N₂). En otra realización preferida la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado de acuerdo con ASTM 4641 (N₂).

25 Adicionalmente el sistema catalizador sólido (SCS) típicamente tiene un tamaño de partícula medio de no más de 500 μm, es decir preferiblemente en el rango de 2 a 500 μm, más preferiblemente 5 a 200 μm. Es en particular preferido que el tamaño de partícula medio sea inferior a 80 μm, aún más preferiblemente inferior a 70 μm. Un rango preferido para el tamaño de partícula medio es 5 a 70 μm, o incluso 10 a 60 μm.

Como se estableció anteriormente el metal de transición (M) es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr).

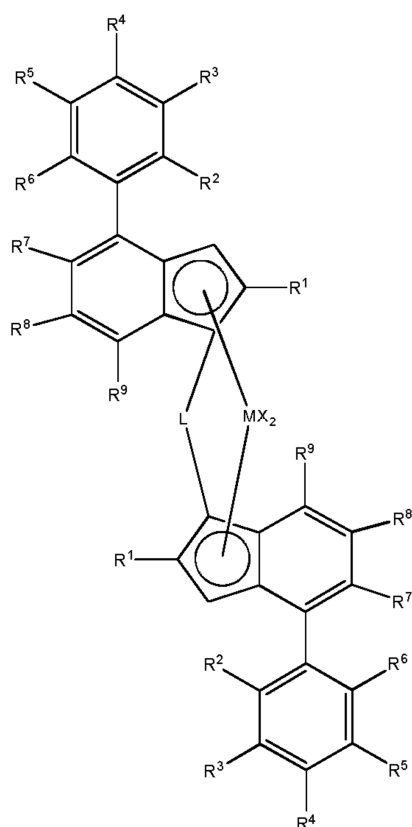
30 Se entiende el término "σ-ligando" en toda la descripción en una forma conocida, es decir un grupo limitado para el metal a través de un enlace. De esta forma los ligandos aniónicos "X" son independientemente ser halógenos o ser seleccionados del grupo que consiste en el grupo R', OR', SiR'₃, OSiR'₃, OSO₂CF₃, OCOR', SR', NR'₂ o PR'₂ en el que R' es independientemente hidrógeno, un alquilo C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, arilalquenilo C₈ a C₂₀, en los que el grupo R' puede contraer opcionalmente uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14 a 16.
35 En una realización preferida los ligandos aniónicos "X" son idénticos a ya sea halógenos, como Cl, o metilo o bencilo.

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

40 Los ligandos de tipo ciclopentadienilo sustituidos pueden tener uno o más sustituyentes que son seleccionados del grupo que consiste en halógeno, hidrocarburo (por ejemplo alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₁ a C₂₀, alquinilo C₁ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₂₀, como cicloalquilo C₅ a C₂₀ sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilo C₁ a C₂₀ sustituido con ciclo alquilo C₅ a C₂₀ en el que el residuo de cicloalquilo es sustituido por alquilo C₁ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomos en el resto del anillo, heteroarilo C₆ a C₂₀, haloalquilo C₁ a C₂₀, -SiR'₃, -SR", -PR"₂ o -NR"₂, cada R" es independientemente un hidrógeno o hidrocarburo (por ejemplo alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₁ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, o arilo C₆ a C₂₀) o por ejemplo en caso de -NR"₂, los dos R" sustituyentes pueden formar un anillo, por ejemplo anillo de cinco o seis miembros, junto
45 con el átomo de nitrógeno al que están unidos.

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

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



en la que

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

5 X son ligandos con un σ -enlace para el metal "M", preferiblemente aquellos como se definió anteriormente para la fórmula (I), preferiblemente cloro (Cl) o metilo (CH₃), el primer especialmente preferido,

10 R¹ es igual a o diferente uno de otro, preferiblemente igual a, y es seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁ a C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁-C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁-C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, y arilalquilo C₇ a C₂₀, opcionalmente que contiene uno o más heteroátomos de grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales a o diferentes uno de otro, preferiblemente igual a, y es hidrocarburo lineal o ramificado C₁ a C₁₀, más preferiblemente son iguales a o diferentes uno de otro, preferiblemente igual a, y es alquilo lineal o ramificado C₁ a C₆,

15 R² a R⁶ son iguales a o diferentes uno de otro y son seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁-C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁-C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁-C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀, y arilalquilo C₇-C₂₀, opcionalmente que contiene uno o más heteroátomos de grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales a o diferentes uno de otro y es hidrocarburo lineal o ramificado C₁ a C₁₀, más preferiblemente son iguales a o diferentes uno de otro y es alquilo lineal o ramificado C₁ a C₆,

20 R⁷ y R⁸ son iguales a o diferentes uno de otro y seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁ a C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁ a C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁-C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, opcionalmente que contiene uno o más heteroátomos de grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR¹⁰₃, GeR¹⁰₃, OR¹⁰, SR¹⁰ y NR¹⁰₂, en la que

25 R¹⁰ es seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁ a C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁-C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, y arilalquilo C₇ a C₂₀, opcionalmente que contiene uno o más heteroátomos de grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), y/o

R⁷ y R⁸ que es opcionalmente parte de un sistema de anillo de carbono C₄ a C₂₀ junto con los carbonos de idenilo a los cuales están atados, preferiblemente un anillo C₅, opcionalmente un átomo de carbono puede ser sustituido por un nitrógeno, átomo de azufre u oxígeno,

R^9 es igual a o diferente uno de otro y es seleccionado del grupo que consiste en hidrogeno, alquilo C_1 a C_{20} lineal saturado, alquilo C_1 a C_{20} lineal insaturado, alquilo C_1 a C_{20} ramificado saturado, alquilo C_1 - C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} , arilalquilo C_7 a C_{20} , OR_{10} , y SR_{10} , preferiblemente R^9 son iguales a o diferentes uno de otro y es H o CH_3 , en la que se define R^{10} como antes,

- 5 L es un grupo bivalente que puentea los dos ligandos de indenilo, preferiblemente que es una unidad de $C_2R^{11}_4$ o un SiR^{11}_2 o GeR^{11}_2 , en la que,

R^{11} es seleccionado del grupo que consiste en H, alquilo C_1 a C_{20} lineal saturado, alquilo C_1 a C_{20} lineal insaturado, alquilo C_1 a C_{20} ramificado saturado, alquilo C_1 - C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} o arilalquilo C_7 a C_{20} , opcionalmente que contiene uno o más heteroátomos de grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferiblemente $Si(CH_3)_2$, $SiCH_3C_6H_{11}$, o $SiPh_2$, en la que C_6H_{11} es ciclohexilo.

10

Preferiblemente el compuesto de metal de transición de la fórmula (II) es C_2 - simétrico o pseudo- C_2 -simétrico. Con respecto a la definición de simetría se hace referencia a Resconi et al. Chemical Reviews, 2000, Vol. 100, No. 4 1263 y referencias citadas aquí.

Preferiblemente los residuos R^1 son iguales a o diferentes uno de otro, más preferiblemente iguales, y son seleccionados del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_{10} lineal saturado, alquilo C_1 a C_{10} lineal insaturado, alquilo C_1 a C_{10} ramificado saturado, alquilo C_1 a C_{10} ramificado insaturado y arilalquilo C_7 a C_{12} . Aún más preferiblemente los residuos R^1 son iguales a o diferentes uno de otro, más preferiblemente iguales, y son seleccionados del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_6 saturado lineal, alquilo C_1 a C_6 insaturado lineal, alquilo C_1 a C_6 saturado ramificado, alquilo C_1 a C_6 insaturado ramificado y arilalquilo C_7 a C_{10} . Aún más preferiblemente los residuos R^1 son iguales a o diferentes uno de otro, más preferiblemente iguales, y son seleccionados del grupo que consiste en hidrocarburo C_1 a C_4 lineal o ramificado, tal como por ejemplo metilo o etilo.

15

20

Preferiblemente los residuos R^2 a R^6 son iguales a o diferentes uno de otro y alquilo C_1 a C_4 lineal saturado o alquilo C_1 a C_4 ramificado saturado. Aún más preferiblemente los residuos R_2 a R_6 son iguales a o diferentes uno de otro, más preferiblemente iguales, y son seleccionados del grupo que consiste en metilo, etilo, isopropilo y tert-butilo.

25 Preferiblemente R^7 y R^8 son iguales a o diferentes uno de otro y son seleccionados de hidrógeno y metilo, o son parte de un anillo de 5-metileno que incluye dos carbonos de anillo de indenilo a los cuales están atados. En otra realización preferida, R^7 es seleccionado de OCH_3 y OC_2H_5 , y R^8 es tert-butilo.

En una realización preferida el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-metil(ciclohexil)silanodiil bis(2-metil-4-(4- tert-butilfenil)indenil) zirconio.

30 En una segunda realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de bis(2-metil-4- fenil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indaceno-1-il) zirconio.

En una tercera realización preferida, el compuesto de metal transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-fenil- 5-metoxi-6-tert-butilindenil) zirconio.

35 En un requerimiento adicional, el sistema catalizador sólido (SCS) de acuerdo con esta invención que comprende 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.

Los ejemplos de tal cocatalizador (Co) son compuestos de órgano aluminio, tales como compuestos de aluminoxano.

40 Compuestos de Al, preferiblemente aluminoxanos, pueden ser usados como el único compuesto en el cocatalizador (Co) o junto con otros compuestos de cocatalizadores. Así, además o adicionalmente a los compuestos de Al, es decir los aluminoxanos, se puede usar otro catión complejo que forma compuestos de cocatalizadores, como compuestos de boro. Dichos cocatalizadores están comercialmente disponibles o pueden ser preparados de acuerdo con la literatura en la técnica anterior. Preferiblemente sin embargo en la manufactura del sistema catalizador sólido únicamente se emplean compuestos de Al como cocatalizador (Co).

45 En particular, los cocatalizadores (Co) preferidos son los aluminoxanos, en particular los alquilaluminoxanos C_1 a C_{10} , más particularmente metilaluminoxano (MAO).

Preferiblemente, el compuesto de órgano circonio de la fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del catalizador sólido (SCS) representa al menos 70 % en peso, más preferiblemente al menos 80 % en peso, aún más preferiblemente al menos 90 % en peso, aún más preferiblemente al menos 95 % en peso del sistema catalizador sólido. De esta forma se aprecia que el sistema catalizador sólido está caracterizado por el hecho que se soporta a sí mismo, es decir no comprende ningún material de soporte inerte catalítico, como por ejemplo silicio, alúmina o $MgCl_2$ o material poliméricos poroso, que es de lo contrario usado comúnmente en sistemas de catalizadores heterogéneos, es decir no soporta el catalizador en soporte externo o material portador. Como una consecuencia de que el sistema catalizador sólido (SCS) se soporta asimismo y tiene un área superficial bastante baja.

50

En una realización se obtienen el sistema catalizador de metaloceno sólido (SCS) por la tecnología de solidificación de emulsión, los principios básicos los cuales son descritos en el documento WO 03/051934. Este documento se incluye a continuación en su totalidad por referencia.

5 Por lo tanto el sistema catalizador sólido (SCS) está preferiblemente en la forma de partículas catalizadoras sólidas, obtenibles por un procedimiento que comprende los pasos de

a) preparar la solución de uno o más componentes de catalizador;

b) dispersar dicha solución en un segundo solvente para formar una emulsión en la cual uno o más componentes de catalizador están presentes en las gotas de la fase dispersa,

10 c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotas a partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

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

15 Adicionalmente el segundo solvente que forma la fase continua es un solvente inerte hacia componentes catalíticos. El segundo solvente puede ser inmiscible hacia la solución de los componentes catalíticos al menos bajo las condiciones (como temperatura) durante el paso de dispersión. El término "inmiscible con la solución catalítica" indica que el segundo solvente (fase continua) es completamente inmiscible o parcialmente es decir no completamente miscible con la solución de fase dispersa.

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

25 Adicionalmente se prefiere que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersa sea un sistema bi o multifásico como es conocido en la técnica. Se puede usar un emulsificante para formar y estabilizar la emulsión. Después de la formación del sistema de emulsión, se forma dicho catalizador in situ de componentes catalíticos en dicha solución.

30 En principio, el agente emulsificante puede ser cualquier agente adecuado que contribuye a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tiene ningún efecto adverso en la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsificante puede por ejemplo ser un surfactante basado en hidrocarburos opcionalmente interrumpidos con (a) heteroátomos, preferiblemente hidrocarburos halogenados opcionalmente que tienen un grupo funcional, preferiblemente hidrocarburos semi, altamente o perfluorados como es conocido en la técnica. Alternativamente, el agente emulsificante puede ser preparado durante la preparación de la emulsión, por ejemplo mediante la reacción de un precursor de surfactante con un compuesto de una solución catalítica. Dicho precursor surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado con al menos un grupo funcional, por ejemplo un alcohol C₁-n altamente fluorado (adecuadamente C₄-₃₀-o C₅-₁₅) (por ejemplo heptanol altamente fluorado, octanol o nonanol), óxido (por ejemplo propenoxido) o éster de acrilato que reaccionan por ejemplo con un componente de cocatalizador, tal como aluminóxano para formar el surfactante "actual".

35 En principio se puede usar cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas de las gotas dispersas. De acuerdo con una realización preferible se efectúa la solidificación por un tratamiento de cambio de temperatura. Por lo tanto la emulsión sometida a cambio de temperatura gradual de hasta 10 °C/min, preferiblemente 0.5 a 6 °C/min y más preferiblemente 1 a 5 °C/min. Aún más preferido se somete el emulsión a un cambio de temperatura de más de 40 °C, preferiblemente más de 50 °C con menos de 10 segundos, preferiblemente menos de 6 segundos.

Para detalles adicionales, realizaciones y ejemplos del sistema continuo y de fase dispersa, método de formación de emulsión, agentes emulsificante y métodos de solidificación se hace referencia por ejemplo a la solicitud de patente internacional citada anteriormente WO 03/051934.

50 Todos o parte de los pasos de preparación pueden ser hechos en una forma continua. Se hace referencia el documento WO 2006/069733 que describe principios de tales métodos de preparación continuos o semicontinuos de los tipos de catalizadores sólidos, preparados a través del método de emulsión/solidificación.

Se preparan los componentes catalíticos descritos anteriormente de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 01/48034.

El polímero de baja cristalinidad (C)

5 Con diferencia al polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) el polímero de baja cristalinidad (C) está caracterizado por cristalinidad bastante baja. Los polímeros de baja cristalinidad (C) tienen una temperatura de fusión bastante baja. Por consiguiente los polímeros de baja cristalinidad (C) de acuerdo con esta invención tienen una temperatura de fusión inferior de 120 °C, preferiblemente inferior de 110 °C, más preferiblemente inferior de 100 °C, aún más preferiblemente en el rango de 25 a inferior de 120 °C, aún más preferiblemente en el rango de 35 a 110 °C, aún más preferiblemente en el rango 50 a 100 °C.

10 Adicionalmente, los polímeros de baja cristalinidad (C) tienen una cristalinidad como se midió por su entalpía de fusión (por DSC) de no más de 40 %, más preferiblemente en el rango de 5 a 40, aún más preferiblemente en el rango de 5 a 35%, aún más preferiblemente en el rango de 5 a 30 %, todavía aún más preferiblemente en el rango de 5 a 25 %.

15 En una realización preferida los polímeros de baja cristalinidad (C) tienen un bajo calor de fusión (H_f). De ésta modo se prefiere que los polímeros de baja cristalinidad (C) tengan un bajo calor de fusión (H_f) de no más de 60 J/g, más preferiblemente de no más de 50 J/g, aún más preferiblemente en el rango de 5 a 60 J/g, aún más preferiblemente en el rango de 5 a 50 J/g, todavía aún more preferiblemente en el rango de 10 a 50 J/g.

Adicionalmente, los polímeros de baja cristalinidad (C) tienen preferiblemente tienen una densidad inferior de 920 kg/m³, más preferiblemente inferior de 910 kg/m³, aún más preferiblemente en el rango de 800 a 920 kg/m³, aún más preferiblemente en el rango de 850 a 910 kg/m³ y lo más preferiblemente en el rango de 850 a 890 kg/m³.

20 En una realización preferida, el polímero de cristalinidad baja (C) tiene una tasa de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) en el rango de 0,5 a 50 g/10min. Más preferiblemente, los polímeros de baja cristalinidad (C) tienen una tasa de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) en el rango de 1 a 40 g/10min, más preferiblemente en el rango de 1 a 30 g/10min, aún más.

25 El polímero de cristalinidad baja (C) puede ser cualquier poliolefina, como un polipropileno o un polibuteno o un polietileno de densidad muy baja (VLDPE). Preferiblemente el polímero de cristalinidad baja (C) es un polipropileno, es decir un copolímero de propileno, como un copolímero de propileno con etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂. En consecuencia en una realización preferida el polímero de cristalinidad baja

30 (C) es un copolímero de propileno que comprende unidades de monómero de propileno y unidades de comonómero seleccionadas de etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, preferiblemente el comonómero se selecciona de 1-octeno y etileno, el último especialmente preferido. Preferiblemente el contenido de comonómero, por ejemplo contenido de etileno, es 6 igual o inferior de 25 % en peso, más preferiblemente 7 a 20 % en peso, como 7.0 a 17.0 % en peso.

Preferiblemente los polímeros de baja cristalinidad (C) de acuerdo con esta invención se han producido en la presencia de catalizadores de metalloceno.

35 Los polímeros de baja cristalinidad (C) de acuerdo con esta invención son conocidos en la técnica. Los productos comerciales típicos, los grados de polipropileno Vistamaxx de Exxon Mobil, grados de propileno Versify de Dow, polipropileno Tafmer y grados VLDPE de Mitsui, así como los grados de polibuteno TafmerBL de Mitsui y grados de polibuteno Koattro de Basell. En una realización preferida el polímero de cristalinidad baja (C) es un grado Vistamaxx de Exxon Mobil.

Aditivos

40 El compuesto de polímero puede contener aditivos conocidos en la técnica, como antioxidantes, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento y agentes antiestáticos. Típicamente el compuesto puede contener no más de 7 % en peso, aún más preferiblemente no más de 5 % en peso, como no más de 2.5 % en peso de aditivos mencionados aquí.

Artículos

45 Adicionalmente la presente invención está relacionada con la producción de las películas de acuerdo con la reivindicación 11 y de los sustratos recubiertos de extrusión de acuerdo con la reivindicación 12 por recubrimiento de extrusión convencional del compuesto de polímero como se define aquí.

50 Se puede obtener la película de acuerdo con esta invención en una forma convencional por ejemplo por tecnología de película fundida o tecnología de película de extrusión por soplado. En caso que la película deba ser estirada, es decir película de polipropileno orientada biaxialmente, se produce preferiblemente como sigue: primero, se prepara una película fundida mediante extrusión del compuesto de polímero en la forma de pellas. Las películas fundidas preparadas pueden tener típicamente un espesor de 50 a 100 μ m como se usó para estiramiento de la película adicional. Posteriormente, se puede preparar una pila de películas de un número de hojas de películas fundidas para lograr un espesor de pila específico, por ejemplo 700 a 1000 μ m. Se establece típicamente la temperatura de estiramiento a una temperatura ligeramente abajo del punto de fusión, por ejemplo 2 a 4°C abajo del punto de

fusión, y se estira la película a una proporción de estiramiento específica en dirección de máquina y dirección transversa.

Se puede llevar a cabo el procedimiento de recubrimiento de extrusión usando técnicas de recubrimiento de extrusión convencionales. Por lo tanto, se alimenta el compuesto de polímero obtenido del procedimiento de polimerización definido anteriormente, típicamente en la forma de pellas, opcionalmente que contienen aditivos, a un dispositivo que extrude. De la extrusora el polímero derretido es pasado preferiblemente al sustrato que va a ser recubierto. Debido a la distancia entre el labio del troquel y el estrechamiento, se oxida el plástico derretido en el aire por un periodo corto, usualmente que lleva a una adhesión mejorada entre el recubrimiento y el sustrato. Se enfría sustrato recubierto en un rollo helado, después del cual se pasa a cortadores de borde y acabado. El ancho 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 polímero derretido esta típicamente entre 275 y 330 °C. Se puede extrudir el compuesto de polímero de la invención en el sustrato como un recubrimiento de monocapa o como una capa en coextrusión. En cualquiera de estos casos es posible usar el compuesto de polímero como tal o para mezclar el compuesto de polímero con otros polímeros. La mezcla pudo ocurrir en un tratamiento de postreactor o justo antes a la extrusión el procedimiento de recubrimiento. Sin embargo se prefiere que únicamente el compuesto de polímero como se definió en la presente invención sea recubierto por extrusión. En un recubrimiento de extrusión de multicapa, las otras capas pueden comprender cualquier resina de polímero que tienen las propiedades deseadas y capacidad de procesar. Ejemplos de tales polímeros incluyen: capa de barrera PA (poliamida) y acetato de etileno-vinilo (EVA); copolímeros polares de etileno, tales como copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) o copolímeros de etileno y un monómero de acrilato; capas adhesivas, por ejemplo ionómeros, copolímeros de etileno y acrilato de etilo, etc.; HDPE rígidas; resinas LDPE producidas en un procedimiento de alta presión; resinas LLDPE producidas por polimerizar comonómeros de etileno y alfa-olefina en presencia de un catalizador de Ziegler, cromo o metaloceno; y resinas MDPE.

De esta forma la presente invención esta preferiblemente relacionada con sustratos de recubrimiento por extrusión que comprenden un sustrato y al menos una capa del compuesto de polímero recubierto por extrusión en dicho sustrato como se definió en esta invención.

Adicionalmente la presente invención también está dirigida al uso del artículo inventivo como material de empaquetado, en particular como un material de empaquetado para alimentos y/o productos médicos.

En lo siguiente, la presente invención se describe a modo de ejemplos.

30 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 los ejemplos abajo a menos que se defina lo contrario. El cálculo del contenido monómero del copolímero de propileno (B):

$$35 \quad \frac{C(P) - w(A) \times C(A)}{w(B)} = C(B)$$

en la que

w(A) es la fracción de peso [en % en peso] del polipropileno (A),

w(B) es la fracción de peso [en % en peso] del copolímero de propileno (B),

C(A) es el contenido de comonómero [en % en peso] del polipropileno (A),

40 C(P) es el contenido de comonómero [en % en peso] de la composición de copolímero de propileno (P),

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

Cálculo del contenido de xileno soluble en frío (XCS) del copolímero de propileno (B):

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

en el que

w(A) es la fracción de peso [en % en peso] del polipropileno (A),

w(PP2) es la fracción de peso [en % en peso] del copolímero de propileno (B),

XS(A) es el contenido de xileno soluble en frío (XCS) [en % en peso] del copolímero de propileno (A),

5 XS(P) es el contenido de xileno soluble en frío (XCS) [en % en peso] de la composición de copolímero de propileno (P),

XS(B) es el contenido de xileno soluble en frío (XCS) [en % en peso] calculado de copolímero de propileno (B).

Cálculo de la rata de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno (B):

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

en la que

10 w(A) es la fracción de peso [en % en peso] del polipropileno (A),

w(B) es la fracción de peso [en % en peso] del copolímero de propileno (B),

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

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

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

Cuantificación de microestructura por espectroscopia RNM

La espectroscopia de resonancia nuclear magnética cuantitativa (RNM) se usó para cuantificar la isotacticidad, la regiorregularidad y el contenido de comonomero de los polímeros.

20 Espectro cuantitativo ¹³C{¹H} RMN registrado en el estado fundido que usa un espectrómetro Bruker Advance III 500 RNM que opera en 500.13 y 125.76 MHz para ¹H y ¹³C respectivamente. Se registraron todos los espectros usando una punta de prueba de hilatura de ángulo mágico (MAS) optimizada ¹³C de 7 mm a 180°C que usa gas nitrógeno para todos los neumáticos. Aproximadamente se emplearon 200 mg de material en un rotor MAS de zirconio de diámetro exterior de 7 mm y se giraron a 4 kHz. Se empleó una excitación estándar de un solo impulso que usa el

25 NOE en retrasos cortos de reciclado (como se describió en Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004,37,813, y en Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006,207,382) y en el esquema de desacoplamiento RS-HEPT (como se describió en Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005,176,239, y en Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., *Mag. Res. en Chem.* 2007,45,S1,S198). Se adquirió

30 un total de 1024 (1k) transeúntes por espectro.

Se procesó el espectro cuantitativo ¹³C{¹H} RMN, integrados y propiedades cuantitativas relevantes determinadas por las integrales. Todos los cambios químicos se referencian internamente a la pentada metil isotáctica (mmmm) en 21.85 ppm.

35 Se cuantificó la distribución táctica a través de la integración de la región de metilo en el espectro ¹³C{¹H}, que corrige para cualquier señal no relacionada a las secuencias estéreo de propeno primarias (1,2) insertadas, como se describió en Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.* 2001,26,443 and in Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules* 1997,30,6251.

40 Se observaron las señales características que corresponden a los defectos de regio (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000,100,1253). se corrigió la influencia los defectos de regio en la cuantificación de la distribución táctica por sustracción de integrales representativas del defecto de regio a partir de integrales específicas de las secuencias estéreo.

Se determinó la isotacticidad a nivel de tríada y se informó como el porcentaje de tríada isotáctica mm con respecto a todas las secuencias de tríada:

$$\% \text{ mm} = (\text{mm} / (\text{mm} + \text{mr} + \text{rr})) * 100$$

45 Se observaron las señales características que corresponden a la incorporación de 1-hexeno, y se calculó el contenido de 1-hexeno por porcentaje molar de 1-hexeno el polímero, H(mol%), de acuerdo con:

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

donde:

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

- 5 donde $I(\alpha B_4)$ es la integral de los sitios αB_4 a 44.1 ppm, que identifica el 1-hexeno aislado incorporado en secuencias de PPHPP, e $I(\alpha\alpha B_4)$ es la integral de los sitios $\alpha\alpha B_4$ a 41.6 Ppm, que identifica el 1-hexeno incorporado consecutivamente en secuencias de PPHHPP. P_{tot} = Integral de todas las áreas CH_3 en la región metilo con corrección aplicada para la subestimación de otras unidades de propeno no contabilizadas en esta región y sobreestimación debido a otros sitios encontrados en esta región.

y $H(\text{mol}\%) = 100x[H]$

- 10 que después se convierte en % en peso que usa la correlación

$$H(\% \text{ en peso}) = (100xH\text{mol}\%x84.16)/(H\text{mol}\%x84.16+(100-H\text{mol}\%)x42.08)$$

Se sugiere una distribución estadística de la relación entre el contenido de hexano presente en secuencias de comonomero incorporadas aisladas (PPHPP) y consecutivas (PPHHPP):

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

- 15 Se determinó el contenido de comonomero del polímero de baja cristalinidad (C) de acuerdo con ASTM D 3900

Se determina el contenido de xilenos solubles en frío (XCS, % en peso) a 25 °C de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

Mw, Mn,

Se mide Mw/Mn por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

- 20 Se mide el peso molecular promedio ponderado (Mw), el peso molecular promedio nominal (Mn), y la distribución de peso molecular (MWD = Mw/Mn) por el 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 refractivo y viscosímetro en línea con columnas 3 x TSK-gel (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg / L de 2,6-Di-terc-butil-4-metil-fenol) como solvente a 145°C y a una rata de flujo constante de 1 mL/min. Se inyectaron 216,5 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibra que usa calibración relativa con 19 estándares de poliestireno MWD estrecho (PS) en el rango de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol y un conjunto de estándares polipropileno amplios bien caracterizados. Todas las muestras se preparan mediante la disolución de 5 a 10 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y se mantiene durante 3 horas con agitación continua antes de muestreo en el instrumento GPC.

- 30 Se mide la densidad de acuerdo con ISO 1183-1 - método A (2004). La preparación de la muestra se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con ISO 1872-2: 2007.

Se mide MFR_2 (230 °C) de acuerdo con ISO 1133 (230 °C, carga de 2.16 kg).

- 35 Temperatura de fusión T_m , temperatura de cristalización T_{cr} , y el grado de cristalinidad: medido con calorimetría de barrido diferencial (DSC) Mettler TA820 en muestras de $3\pm 0,5$ mg. Se obtuvieron ambas curvas de cristalización y fusión durante barrido de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min entre 30°C y 225°C. Se tomó la fusión y temperatura de cristalizaciones como los picos de endotermas y exotermas. Se calculó el grado de cristalinidad se por comparación con el calor de fusión de un polipropileno perfectamente cristalino, es decir 209 J / g (ISO 11357-3).

Se determinó el brillo se determinó de acuerdo con ASTM D 1003-07 en placas de 60x60x2 mm³ moldeadas por inyección en línea con EN ISO 1873-2 que usa una temperatura de fusión de 200 °C.

- 40 Se determinó transparencia y claridad de acuerdo con ASTM D1003-00 en placas de 60x 60 x 2 mm³ moldeadas por inyección en línea con EN ISO 1873-2 que usa una temperatura de fusión de 200 °C.

Temperatura de iniciación del sellado (SIT):

- 45 El método determina el rango de temperatura de sellado (rango de sellado) de las películas de polímero. El rango de temperatura de sellado es el rango de temperatura, en el que las películas se pueden sellar de acuerdo con condiciones que se dan a continuación.

El límite inferior (temperatura de iniciación de termosellado (SIT)) es la temperatura de sellado en la que se logra una fuerza de sellado > 1 N. Se alcanza el límite superior (temperatura final de sellado (SET)), cuando las películas se pegan al dispositivo de sellado.

5 Se determina el rango de sellado se determina en un probador de pegajosidad en caliente DTC modelo 52-F/201 con una película de 25 µm de grosor con los siguientes parámetros adicionales:

Ancho de espécimen: 25 mm

Presión de sellado: 0.66 N/mm²

Tiempo de sello: 1 seg

Tiempo de frío: 30 seg

10 Velocidad de pelado: 42 mm/s

Temperatura de inicio: 80 ° C

Temperatura final: 150 ° C

15 El espécimen es la capa sellante sellada (SL) para la capa de sellado (SL) en cada temperatura de la barra de sellado y la fuerza de sellado (fuerza) se determina en cada paso. Todos los valores de la SIT y SET se midieron en la película multicapa, como la película de tres capas como se utiliza en los ejemplos. En los casos en que el SIT y el SET se refieren a la composición del copolímero de propileno (P) o a la capa de sellado (SL) como tal, se midieron el SIT y el SET sobre una película fundida monocapa de la composición de copolímero de propileno (P) y la capa de sellado (SL), respectivamente, que tienen un espesor de 100 µm como se describió en la solicitud N ° 10 160 631.7. y solicitud número 10 160 611.9.

20 Fuerza de pegajosidad en caliente:

Se determina la fuerza de pegajosidad en caliente en un probador de pegajosidad en caliente DTC modelo 52-F/201 con una película de 25 µm de grosor con los siguientes parámetros adicionales:

Ancho de espécimen: 25 mm

Presión de sellado: 1.2 N/mm²

25 Tiempo de sello: 0.5 seg

Tiempo de frío: 0.2 seg

Velocidad de pelado: 200 mm/seg

Temperatura de inicio: 90°C

Temperatura final: 140 °C

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

B. Ejemplos

35 La composición del copolímeros de propileno (P) y el homopolímero de propileno de la tabla 1 se han producido en una planta piloto de Borstar PP en un proceso de polimerización de dos etapas que comienza en un reactor de bucle de fase de a granel, seguido de polimerización en un reactor de fase de gas, que varía el peso molecular así como el contenido de hexeno mediante hidrógeno apropiado y alimento de comonomero. El catalizador usado en el procedimiento de polimerización fue un catalizador de metalloceno tal como se describió en el ejemplo 10 del documento WO 2010/052263A1.

Tabla 1: Preparación de los ejemplos

		H-PP	R-PP
Bucle			
Temperatura	[°C]	75	70
MFR ₂	[g/10 min]	2.2	4.4
C6	[% en peso]	0.0	0.0

ES 2 605 038 T3

		H-PP	R-PP
XCS	[% en peso]	0,6	0.7
GPR			
Temperatura	[°C]	85	85
MFR ₂	[g/10 min]	13.7	15.5
C6	[% en peso]	0.0	5.8
XCS	[% en peso]	1,4	1.8
Bucle dividido/GPR	[%]	40/60	34/66
FINAL			
C6	[% en peso]	0.0	3.8
XCS	[% en peso]	1.1	1.4
MFR ²	[g/10 min]	6.6	10.0
Mw	[kg/mol]	220	211
Tm	[°C]	151.5	149
Tc	[°C]	109	101
<p>R-PP son las composiciones del copolímero de propileno (P) H-PP es un homopolímero de propileno El buque define el polipropileno (A) GPR define el copolímero de propileno (B) El final define el copolímero de propileno (P) C₆ es contenido de 1-hexeno</p>			

Tabla 2: Compuesto de polímero

		CE 1	CE 2	E 1	IE 2	IE 3	IE 4
H-PP	[% en peso]	-	85	-	-	-	-
R-PP	[% en peso]	100	-	92.5	85	92.5	85
V-1	[% en peso]	-	-	7.5	15	-	-
V-2	[% en peso]	-	15	-	-	7.5	15
<p>V-1 es el copolímero comercial de propileno y etileno VISTAMAXX 3980FL de Exxon Mobil con un MFR₂ (230°C) de 8.3 g/10min, una temperatura de fusión de 79°C, un calor de fusión de 39.0 J/g, y un contenido de etileno de 8.5 % en peso V-2 es el copolímero comercial de propileno y etileno VISTAMAXX 6102 de Exxon Mobil con un MFR₂ (230°C) de 3.0 g/10min, y un contenido de etileno de 16.0 % en peso</p>							

Tabla 3: Propiedades del compuesto de polímero

		CE 1	CE 2	CE 3	IE 1	IE 2	IE 3	IE 4
MFR ₂	[g/10min]	10.0	6.5	6.0	9.9	9.7	9.0	8.7
XCS	[% en peso]	1.4	14.2	4.0	11.1	16.0	8.4	13.8
Tm	[°C]	149	149	131	148	148	148	148
Tc	[°C]	101.2	111.7	89.5	99.7	98.3	100.6	100.1

ES 2 605 038 T3

		CE 1	CE 2	CE 3	IE 1	IE 2	IE 3	IE 4
SIT	[°C]	109	122	106	106	104	105	104
Tm - SIT	[°C]	40	27	25	42	44	43	44
HTF	[N]	3.8	2.6	2.2	4.4	4.5	4.1	3.6
T	[%]	90	67	90	90	90	81	73
H	[%]	84	94	74	80	78	87	96
C	[%]	79	47	36	85	88	84	75

CE3 es el copolímero comercial de etileno - buteno - propileno TD215BF de Borealis AG Tm es la temperatura de fusión Tc es la temperatura de cristalización
 SIT es la temperatura de iniciación del termosellado
 Tm - SIT es la diferencia de Tm y SIT
 HTF es la fuerza de adherencia en caliente
 T es la transparencia
 H es el brillo
 C es la claridad

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de polímero que comprende
- (a) un polipropileno (A) que tiene un contenido de comonomero medido como se especificó en la descripción de abajo 4.0 % en peso, los comonomeros son α -olefinas C₅ a C₁₂, y
- 5 (b) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonomero medido como se especificó en la descripción de 4.0 a 20.0 % en peso, los comonomeros son α -olefinas C₅ a C₁₂,
- (c) un polímero de baja cristalinidad (C) que tiene una temperatura de fusión medida como se especificó en la descripción de abajo 120 °C,
- en la que adicionalmente
- 10 (i) la proporción de peso del polipropileno (A) a el copolímero de propileno (B) está en el rango de 20/80 a 80/20, y
- (ii) el polipropileno (A), el copolímero de propileno (B) y el polímero de baja cristalinidad (C) son tres polímeros diferentes y el polímero de baja cristalinidad (C) se caracteriza por una baja cristalinidad como se midió por su entalpia de fusión (por DSC) de no más de 40%, mientras el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) son semicristalinos.
- 15 2. El compuesto de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una mezcla (M) del polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) tienen
- (a) una temperatura de fusión más alta medida como se especificó en la descripción que el polímero de baja cristalinidad (C)
- y/o
- 20 (b) un contenido de comonomero medido como se especificó en la descripción de al menos 2.5% en peso los comonomeros son α -olefinas C₅ a C₁₂.
3. El compuesto de polímero de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la mezcla (M) del polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) tienen
- (a) una rata de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el rango de 1.0 a 50.0 g/10min,
- 25 y/o
- (b) una temperatura de fusión medida como se especificó en la descripción de más de 130 °C,
- y/o
- (c) un contenido soluble de xileno (XCS) determinado a 23 °C de acuerdo con ISO 6427 inferior de 15 % en peso.
- 30 4. El compuesto de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto de polímero tiene
- (a) una temperatura de iniciación de termosellado (SIT) medida como se especificó en la descripción de no más de 110 °C,
- y/o
- (b) una fuerza de adherencia en caliente medida como se especificó en la descripción de al menos 3.0 N,
- 35 y/o
- (b) cumple la ecuación (I)
- $$T_m - SIT \geq 30^\circ\text{C} \quad (I)$$
- en la que
- SIT es la temperatura de iniciación de termosellado (SIT) dada en centígrados [°C] del compuesto de polímero, y
- 40 T_m es la temperatura de fusión dada en centígrados [°C] del compuesto de polímero.
5. El compuesto de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno (A)
- (a) es un homopolímero de propileno,

- y/o
- (b) tiene una rata de flujo de fusión MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 de no más de 15.0 g/10min,
- y/o
- (c) tiene un contenido soluble de xileno (XCS) medida de acuerdo con ISO 16152 at 25°C inferior de 2.0 % en peso.
- 5 6. El compuesto de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno (B)
- (a) comprende, 1-hexeno como comonomero,
- y/o
- (b) tiene una rata de flujo de fusión MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 de más de 4 g/10min.
- 10 7. El compuesto de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de baja cristalinidad (C) tiene
- (a) una cristalinidad medida como se especificó en la descripción de no más de 40 %,
- y/o
- (b) una fusión de calor H_f medida como se especificó en la descripción de no más de 60 J/g.
- 15 8. El compuesto de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de baja cristalinidad (C) es un copolímero de propileno, los copolímeros son etileno y/o comonomeros son α -olefinas C_4 a C_{12} .
9. El compuesto de polímero de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el contenido de comonomero medido como se especificó en la descripción del polímero de baja cristalinidad (C) está en el rango de 7 a 20 % en peso.
- 20 10. El compuesto de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de baja cristalinidad (C) tiene
- (a) una rata de flujo de fusión MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el rango de 1 a 40 g/10min,
- y/o
- (b) una densidad medida como se especificó en la descripción de abajo 910 kg/m³.
- 25 11. Película, que comprende un compuesto de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 10.
12. Substrato recubierto por extrusión que comprende un recubrimiento, dicho recubrimiento comprende el compuesto de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 10.
- 30 13. Procedimiento para la preparación de un compuesto de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, en el que
- (a) se produce la mezcla (M) del polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) en un procedimiento secuencial de polimerización que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en el que dicho procedimiento comprende los pasos de
- 35 (A) polimerizar en un primer reactor (R-1) que es un reactor de suspensión (SR), propileno y opcionalmente al menos una α -olefina C_5 a C_{12} obteniendo un polipropileno (A),
- (B) transferir dicho polipropileno (A) en un segundo reactor (R-2) que es un reactor de fase de gas (GPR-1),
- (C) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en la presencia de dicho primer polipropileno (A) propileno y al menos una α -olefina C_5 a C_{12} obteniendo un copolímero de propileno (B), dicho polipropileno (A) y dicho copolímero de propileno (B) de la mezcla (M) y la composición de copolímero de propileno (P), respectivamente,
- 40 en el que adicionalmente
- en el primer reactor (R-1) y 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 que

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

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

- 5 cada "Cp" es un ligando orgánico (L) independientemente seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahidroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido, dichos ligandos orgánicos (L) coordinan al metal de transición (M)

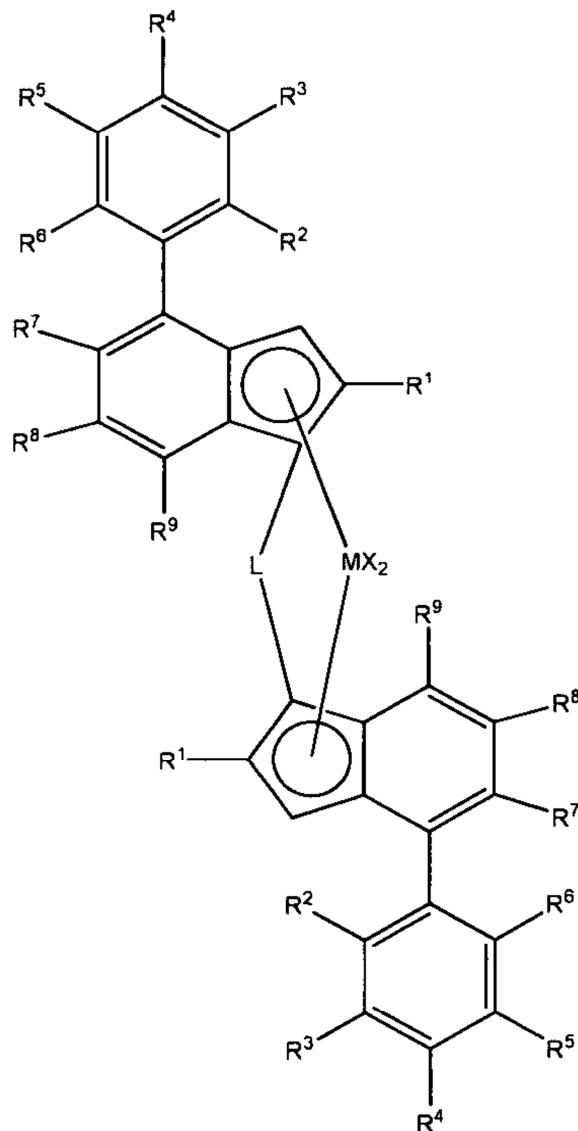
"R" es un grupo puente que enlaza dichos ligandos orgánicos (L),

- 10 "n" es 1 o 2, y

(ii) opcionalmente un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC),

(b) mezclar (fundida) dicha mezcla (M) y dicha composición de copolímero de propileno (P), respectivamente, con el polímero cristalino bajo (C) que obtiene por lo tanto el compuesto de polímero.

- 15 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el compuesto de metal de transición de la fórmula (I) es un compuesto de órgano zirconio de fórmula (II)



en el que

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

X son ligandos con un α -enlace al metal "M",

5 R^1 es igual a o diferente uno de otro, y es seleccionado del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{20} lineal saturado, alquilo C_1-C_{20} lineal insaturado, alquilo C_1-C_{20} ramificado saturado, alquilo C_1-C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} , y arilalquilo C_7-C_{20} , opcionalmente que contiene uno o más heteroátomos de grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

10 R^2 a R^6 son iguales a o diferentes uno de otro y son seleccionados del grupo que consiste en hidrogeno, alquilo C_1-C_{20} lineal saturado, alquilo C_1-C_{20} lineal insaturado, alquilo C_1-C_{20} ramificado saturado, alquilo C_1-C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} , y arilalquilo C_7-C_{20} , opcionalmente que contiene uno o más heteroátomos de grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

15 R^7 y R^8 son iguales a o diferentes uno de otro y seleccionados del grupo que consiste en hidrogeno, alquilo C_1-C_{20} lineal saturado, alquilo C_1-C_{20} lineal insaturado, alquilo C_1-C_{20} ramificado saturado, alquilo C_1-C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} , opcionalmente que contiene uno o más heteroátomos de grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR^{10}_3 , GeR^{10}_3 , OR^{10} , SR^{10} y NR^{10}_2 , en el que

R^{10} es seleccionado del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{20} lineal saturado, alquilo C_1-C_{20} lineal insaturado, alquilo C_1-C_{20} ramificado saturado, alquilo C_1-C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} , y arilalquilo C_7-C_{20} , opcionalmente que contiene uno o más heteroátomos de grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

20 y/o R^7 y R^8 que es opcionalmente parte de un sistema de anillo de carbono C_4 a C_{20} junto con los carbonos de idenilo a los cuales está atado, opcionalmente un átomo de carbono puede ser sustituido por un nitrógeno, átomo de azufre u oxígeno,

25 R^9 son iguales a o diferentes uno de otro y son seleccionados del grupo que consiste en hidrogeno, alquilo C_1-C_{20} lineal saturado, alquilo C_1-C_{20} lineal insaturado, alquilo C_1-C_{20} ramificado saturado, alquilo C_1-C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} , OR^{10} , y SR^{10} , en el que R^{10} se definió como antes

L es un grupo bivalente que puentea los dos ligandos de idenilo, L que es una unidad de C_2R_4 o un SiR_2 o GeR_2 , en el que

30 R es seleccionado del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_{20} lineal saturado, alquilo C_1-C_{20} lineal insaturado, alquilo C_1-C_{20} ramificado saturado, alquilo C_1-C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} o arilalquilo C_7-C_{20} , opcionalmente que contiene uno o más heteroátomos de grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC).