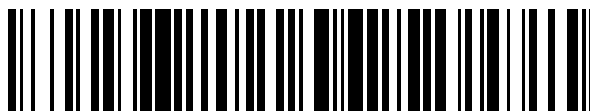


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 794**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2015** **E 15157087 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017** **EP 3064548**

54 Título: **Composición de polipropileno que combina baja temperatura de inicio de sellado, baja turbidez, componentes solubles en hexano bajos y resistencia al desgarrar y temperatura de fusión mejoradas.**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TRANNINGER, CORNELIA;
ALASTALO, KAUNO;
LILJA, JOHANNA;
REICHELT, KRISTIN y
DOSHEV, PETAR**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 632 794 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polipropileno que combina baja temperatura de inicio de sellado, baja turbidez, componentes solubles en hexano bajos y resistencia al desgarro y temperatura de fusión mejoradas.

5 La presente invención se refiere a una nueva composición de polipropileno que combina baja temperatura de inicio de sellado (SIT) y alto punto de fusión (T_m). Además la composición de la invención muestra una ventana de sellado amplia, componentes solubles en hexano bajos y buenas propiedades ópticas, como baja turbidez. La presente invención se refiere además a la fabricación de tal composición y a su uso.

10 Los polipropilenos son adecuados para muchas aplicaciones. Por ejemplo el polipropileno (PP) es aplicable en áreas donde las propiedades de sellado juegan un papel importante, como en la industria alimenticia o empaquetamiento médico. El termosellado es el método predominante de fabricación de paquetes flexibles y semirrígidos. Características importantes de buen rendimiento de sellado son entre otras a) baja temperatura de inicio de sellado, que se necesita para soportar alta velocidad en máquinas de empaquetamiento, b) amplia ventana de sellado, que es necesaria especialmente para ventana de procesamiento sobre líneas de empaquetamiento HFFS (sellado y carga, forma horizontal) y c) adicionalmente alto punto de fusión, que es importante, en particular para PP orientado

15 biaxialmente, para evitar pegajosidad y bloqueo y lograr altas velocidades de línea BOPP. Para asegurar un sellado rápido, una baja SIT es ventajosa. Funcionando a temperatura más baja existe el beneficio de que el artículo que va a sellarse no esté expuesto a altas temperaturas. También existen ventajas económicas puesto que temperaturas más bajas son por supuesto más económicas de generar y mantener. Existen ventajas adicionales evitando altas temperaturas de sellado, especialmente cuando productos sensibles a la temperatura van a empaquetarse.

20 Además, también se desea que tenga un material de empaquetamiento con propiedades ópticas satisfactorias, tales como baja turbidez o alta claridad.

25 En el campo de algunas aplicaciones de alimentación tales como sacos de retorta o algunas aplicaciones médicas, es necesario un tratamiento de esterilización. Los procedimientos de esterilización más comunes son el uso de calor (vapor), radiación (radiación beta, electrones, o radiación gamma) o productos químicos (habitualmente óxido de etileno). Habitualmente, la esterilización con vapor se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de aproximadamente 120 a 130°C. Por tanto, el material debe tener una estabilidad térmica suficiente, como una temperatura de fusión significativamente mayor que la temperatura de esterilización con vapor usual de aproximadamente 120 a 130°C.

30 Por supuesto, el tratamiento de un polímero bajo las condiciones de esterilización resumidas anteriormente puede afectar sus propiedades finales, especialmente las propiedades ópticas tales como la transparencia.

Independientemente del tipo de polímero, un polímero debe cumplir en el mejor de los casos todas las propiedades finales deseadas y adicionalmente deben ser fácilmente procesables, es decir deben soportar la tensión. Sin embargo, las propiedades finales y propiedades de procesamiento actúan a menudo de manera contradictoria. Frecuentemente esto da como resultado que la mejora de una de las propiedades deseadas se logra a expensas de

35 las otras propiedades.

Por tanto existe todavía la necesidad de diseñar materiales que tengan un balance mejorado entre alto punto de fusión y baja temperatura de inicio de sellado SIT, que posea adicionalmente una ventana de sellado amplia, propiedades ópticas beneficiosas, bajas cantidades de componentes solubles en hexano y estabilidad térmica suficiente para permitir el tratamiento de esterilización sin afectar negativamente a las propiedades ópticas.

40 La presente invención se basa en el hallazgo de que las necesidades discutidas anteriormente para aplicaciones de termosellado, es decir que tienen simultáneamente un balance mejorado entre alto punto de fusión y baja temperatura de inicio de sellado SIT, amplia ventana de sellado, propiedades ópticas beneficiosas, bajas cantidades de componentes solubles en hexano y estabilidad térmica suficiente para permitir tratamiento de esterilización sin afectar negativamente a las propiedades ópticas pueden lograrse mediante un diseño específico de una

45 composición de poliolefina.

Por tanto, según un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición de polipropileno que es una combinación binaria que comprende 2 fracciones de polímero de polipropileno P1 y P2: siendo del 35 al 60% en peso de (P1) un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de hexeno en una cantidad del 0,5 al 2,5% en peso y del 65 al 40% en peso de (P2) siendo un terpolímero de propileno que

50 comprende unidades de comonomero derivadas de hexeno en una cantidad del 4,0 al 10,0% en peso y unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad del 0,1 al 1,0% en peso, y en la que la composición se caracteriza por

(i) una razón del contenido en hexeno de fracción de polímero P2 con respecto a la fracción de polímero P1 de entre

2,5 y 8,0

(ii) una razón de la cantidad de hexano total de la composición con respecto a la cantidad de hexeno de fracción de polímero P1 de entre 1,5 y 4,0

5 (ii) una velocidad de flujo del fundido MFR2 (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,0 a 15,0 g/10 min,

(iii) una temperatura de fusión T_m tal como se determinó mediante DSC según la norma ISO 11357 de desde 128°C hasta 145°C,

(iv) una temperatura de cristalización T_c tal como se determinó tal como se determinó mediante DSC según la norma ISO 11357 de desde 82°C hasta 110°C y

10 (v) un contenido en componentes solubles en hexano determinado según la FDA sección 177,1520 de como máximo el 1,0% en peso

(vi) y una cantidad de compuestos solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 10 al 40% en peso determinado a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 01-07-2005.

15 En un segundo aspecto la presente invención se refiere a una composición de polipropileno que comprende las 2 fracciones de polímero (P1) y (P2), por medio de las cuales la composición es obtenible, preferiblemente se obtiene, en presencia de un catalizador de metaloceno.

20 En un tercer aspecto la presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de polipropileno que comprende las 2 fracciones de polímero (P1) y (P2) mediante procedimiento de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en el que el procedimiento comprende las etapas de

a) polimerizar en un primer reactor (R-1) que es un reactor en suspensión (SR), preferiblemente un reactor de ciclo cerrado (LR), propileno y hexeno, obteniendo una fracción de copolímero al azar C_3C_6 (P1) tal como se definió anteriormente,

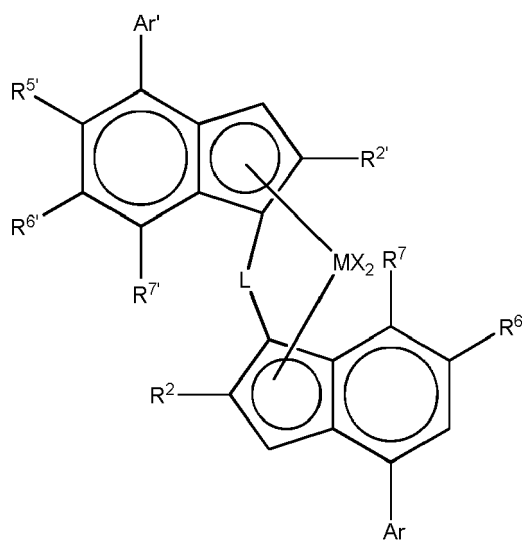
25 b) transferir dicha fracción de copolímero al azar C_3C_6 (P1) y comonómeros sin reaccionar del primer reactor en un segundo reactor (R-2) que es un primer reactor en fase gas (GPR-1),

c) alimentar a dicho segundo reactor (R-2) propileno, hexeno y etileno,

d) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicha primera fracción de copolímero al azar C_3C_6 (P1) propileno, hexeno y etileno obteniendo una fracción de terpolímero $C_3C_6C_2$ (P2),

30 dicho copolímero al azar C_3C_6 (P1) y fracción de terpolímero $C_3C_6C_2$ (P2) forman la composición de polipropileno tal como se definió anteriormente,

por medio de la cual tiene lugar la polimerización en presencia de catalizador de material particulado sólido de un sólo sitio, preferiblemente libre de un portador externo, más preferiblemente un catalizador que comprende (i) un complejo de fórmula (I):



en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

- 5 L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{20} , tri(alquilo C_1-C_{20})sililo, arilo C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} o alquilarilo C_7-C_{20} ;

R^2 y $R^{2'}$ son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14-16;

- 10 $R^{5'}$ es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene uno o más heteroátomos de grupos 14-16 sustituidos opcionalmente con uno o más haloátomos;

R^6 y $R^{6'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14-16; R^7 y $R^{7'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14-16; Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono sustituidos opcionalmente con uno o más grupos R^1 ;

- 15 Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono sustituidos opcionalmente con uno o más grupos R^1 ;

cada R^1 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} o dos grupos R^1 sobre átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 ó 6 miembros fusionados con el grupo Ar, siendo dicho anillo el mismo sustituido opcionalmente con uno o más grupos R^4 ; cada R^4 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} ;

- 20 y (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo compuesto de Al o boro.

En un cuarto aspecto la invención se refiere al uso de la composición de polipropileno definida anteriormente para preparar artículos.

- 25 En un quinto aspecto la invención se refiere a películas que comprenden la composición definida anteriormente de polipropileno, en la que las películas se caracterizan por

(i) una temperatura de inicio de sellado (SIT) (determinada tal como se describe en la parte experimental) de por debajo de 110°C

(ii) satisfacer la ecuación $T_m - SIT \geq 25$

- 30 (iii) una turbidez (determinada según la norma ASTM D1003-00 sobre películas coladas con un grosor de 50 μm) de como máximo el 1,5%

(iv) una transparencia (determinada según la norma ASTM D1003-00 sobre películas coladas con un grosor de 50 μm) de al menos el 90,0%

(v) una resistencia al desgarro relativa en la dirección de la máquina [N/mm] según el método Elmendorf (norma ISO 6383-2) para un grosor de película colada de 50 μm de al menos 20,0 N/mm

5 (vi) una resistencia al desgarro relativa en dirección transversal [N/mm] según el método Elmendorf (norma ISO 6383-2) para un grosor de película colada de 50 μm de al menos 170,0 N/mm

A continuación se define la invención (1º, 2º, 3º y 4º aspecto) en más detalle.

La composición de la presente invención es una composición de polipropileno, que comprende, preferiblemente consiste en, 2 fracciones diferentes de polímero (P1) y (P2).

10 Se logran resultados especialmente buenos en el caso de que los componentes individuales (P1) y (P2) se presentan en cantidades específicas. Por tanto la composición de polipropileno se compone del 35 al 60% en peso de (P1) y del 65 al 40% en peso de (P2), basado en la composición de polipropileno. Preferiblemente la fracción (P1) está presente en una cantidad del 40 al 55% en peso y la fracción (P2) está presente preferiblemente en una cantidad del 60 al 45% en peso.

15 La composición de polipropileno según esta invención puede obtenerse mediante (fusión)-mezclado de las fracciones individuales, es decir copolímero al azar C_3C_6 (P1) y terpolímero $\text{C}_3\text{C}_6\text{C}_2$ (P2). Durante el mezclado pueden añadirse adicionalmente aditivos adecuados. Para mezclar, puede usarse un aparato de combinación o de composición convencional, por ejemplo una mezcladora Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, coamasadora Buss o una extrusora de doble tornillo. El material compuesto de polímero recubierto de la extrusora está
20 habitualmente en forma de gránulos.

Preferiblemente la composición de polipropileno según esta invención se obtiene mediante un procedimiento de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie, tal como se describirá a continuación (combinación in-situ o combinación de reactor).

25 El copolímero al azar C_3C_6 (P1), es decir fracción (P1), tiene un contenido en hexeno en el intervalo del 0,5 al 2,5% en peso, basado en la fracción (P1). El contenido en hexeno está preferiblemente en el intervalo del 0,7 al 2,3% en peso, basado en la fracción (P1).

30 El terpolímero $\text{C}_3\text{C}_6\text{C}_2$ (P2), es decir fracción (P2), tiene un contenido en hexeno en el intervalo del 4,0 al 10,0% en peso, basado en la fracción (P2). El contenido en hexeno está preferiblemente en el intervalo del 4,5 al 8,0% en peso, basado en la fracción (P2). El contenido en etileno en la fracción (P2) está en el intervalo del 0,1 al 1,5% en peso, basado en la fracción (P2), preferiblemente en el intervalo del 0,3 al 1,2% en peso, basado en la fracción (P2).

La razón del contenido en hexeno de las 2 fracciones P2 y P1 (P2/P1) es de entre 2,5 y 8,0, preferiblemente de entre 3,0 y 5,0.

La razón de la cantidad de hexeno total de la composición con respecto a la cantidad de hexeno de la fracción de polímero P1 es de entre 1,5 y 4,0, preferiblemente de entre 1,8 y 3,0.

35 La cantidad total de hexeno en la composición que comprende fracción de polímero P1 y P2 está en el intervalo del 2,5 al 8,0% en peso, preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 6,0% en peso.

La cantidad total de etileno en la composición que comprende fracción de polímero P1 y P2 está en el intervalo del 0,05 al 0,8% en peso, preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 0,7% en peso.

40 La velocidad de flujo del fundido global, es decir la velocidad de flujo del fundido MFR2 (230°C) medida según la norma ISO 1133 de composición de polipropileno puede estar en un intervalo relativamente amplio. Por consiguiente en una realización la composición de polipropileno tiene una velocidad de flujo del fundido MFR2 (230°C) de al menos 2,0 g/10 min hasta 15,0 g/10 min, preferiblemente de al menos 4,0 g/10 min, hasta 12 g/10 min y más preferiblemente de al menos 5,0 g/10 min hasta 10 g/10 min.

45 La composición de la invención de polipropileno se caracteriza por una temperatura de fusión bastante alta. Por consiguiente se aprecia que la composición de copolímero al azar C_2C_3 de la invención tiene una temperatura de fusión en el intervalo de más de 128 a 145°C, preferiblemente en el intervalo de 130 a 142°C, y más preferiblemente en el intervalo de 132 a 140°C.

Adicionalmente se aprecia que la composición de la invención de polipropileno tiene una temperatura de cristalización en el intervalo de 82 a 110°C, preferiblemente en el intervalo de 84 a 105°C y más preferiblemente en el intervalo de 86 a 100°C.

Además la composición de la invención de polipropileno se caracteriza por una baja cantidad de componentes solubles en hexano. Por tanto la composición de la invención de polipropileno tiene un contenido en componentes solubles en hexano determinado según la FDA sección 177,1520 de como máximo el 1,0% en peso, preferiblemente de como máximo el 0,9% en peso y más preferiblemente de como máximo el 0,7% en peso.

La fracción de componentes solubles en xileno en frío (XCS) de la presente composición de polipropileno está en el intervalo del 10,0 al 40,0% en peso (determinado a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 01-07-2005), preferiblemente en el intervalo del 15,0 al 30,0% en peso y más preferiblemente en el intervalo del 18,0 al 25,0% en peso.

La composición del polipropileno que comprende las 2 fracciones de polímero (P1) y (P2) es obtenible tal como se describió anteriormente, preferiblemente se obtiene, en presencia de un catalizador de metaloceno. El catalizador de metaloceno puede ser un catalizador soportado, que usa soportes convencionales o puede estar libre de un portador externo. Preferiblemente usados son los catalizadores de metaloceno que están libres de un portador externo.

Por consiguiente la composición de polipropileno es en particular obtenible, preferiblemente se obtiene, mediante un procedimiento de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en el que dicho procedimiento comprende las etapas de

a) polimerizar en un primer reactor (R-1) que es un reactor en suspensión (SR), preferiblemente un reactor de ciclo cerrado (LR), propileno y hexeno, obteniendo a C₃C₆ copolímero al azar (P1) tal como se definió anteriormente,

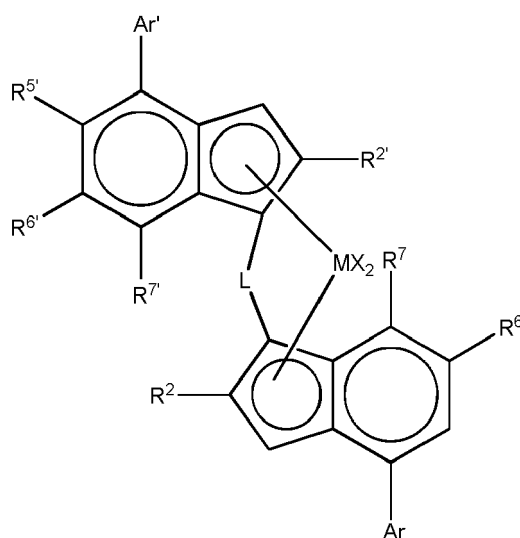
b) transferir dicho copolímero al azar C₃C₆ (P1) y comonómeros sin reaccionar del primer reactor en un segundo reactor (R-2) que es un primer reactor en fase gas (GPR-1),

c) alimentar a dicho segundo reactor (R-2) propileno, hexeno y etileno,

d) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicha primera fracción de copolímero al azar C₃C₆ (P1) propileno, hexeno y etileno obteniendo una fracción de terpolímero C₃C₆C₂ (P2),

dicho copolímero al azar C₃C₆ (P1) y dicha fracción de terpolímero C₃C₆C₂ (P2) forman la composición de polipropileno tal como se definió anteriormente,

por medio de la cual tiene lugar la polimerización en presencia de catalizador de material particulado sólido de un sólo sitio, preferiblemente un catalizador que comprende (i) un complejo de fórmula (I):



en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{20} , tri(alquilo C_1-C_{20})sililo, arilo C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} o alquilarilo C_7-C_{20} ;

- 5 R^2 y $R^{2'}$ son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14-16;

$R^{5'}$ es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene uno o más heteroátomos de grupos 14-16 sustituidos opcionalmente con uno o más haloátomos;

- 10 R^6 y $R^{6'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14-16;

R^7 y $R^{7'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14-16;

Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono sustituidos opcionalmente con uno o más grupos R^1 ;

- 15 Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono sustituidos opcionalmente con uno o más grupos R^1 ;

cada R^1 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} o dos grupos R^1 sobre átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 ó 6 miembros fusionados con el grupo Ar, siendo dicho anillo el mismo sustituido opcionalmente con uno o más grupos R^4 ;

- 20 cada R^4 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} ; y (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo compuesto de Al o boro.

- 25 El término "procedimiento de polimerización secuencial" indica que la composición de polipropileno se produce en al menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, un aspecto decisivo del presente procedimiento es la preparación de la composición de polipropileno en al menos dos reactores independientes. Por tanto el presente procedimiento comprende al menos un primer reactor (R-1) y un segundo reactor (R-2). Opcionalmente puede usarse un tercer reactor (R-3). En una realización específica el presente procedimiento consiste en los dos reactores de polimerización (R-1) y (R-2). El término "reactor de polimerización" debe indicar que tiene lugar la principal polimerización. Por tanto en el caso en que el procedimiento consiste en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el procedimiento general comprenda por ejemplo una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" es solo una formulación de cierre en vista de los principales reactores de polimerización.

- 35 El primer reactor (R-1) es un reactor de suspensión espesa (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque discontinuo agitado simple o continuo o reactor de ciclo cerrado que opera a granel o suspensión espesa. A granel significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60% (p/p), preferiblemente monómero al 100%. Según la presente invención el reactor de suspensión espesa (SR) es preferiblemente un reactor de ciclo cerrado (LR) (a granel).

- 40 El segundo reactor (R-2) y el tercer reactor opcional (R-3) son reactores en fase gas (GPR). Tales reactores en fase gas (GPR) pueden ser cualquier reactor mezclado mecánicamente o de lecho fluido. Preferiblemente los reactores en fase gas (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por tanto se aprecia que el reactor de fase gas es un reactor de tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico. La condición (temperatura, presión, tiempo de reacción, alimentación de monómero) en cada reactor depende del producto deseado que está en el conocimiento de un experto en la técnica.

- 45 Un procedimiento multietapas preferido es un procedimiento "fase gas-ciclo cerrado", tal como el desarrollado por Borealis (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito por ejemplo en la bibliografía de patentes, tal como en el documento EP 0 887 379 o en el documento WO 92/12182.

Preferiblemente, en el presente procedimiento para producir la composición de polipropileno tal como se definió anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R-1), es decir el reactor de suspensión espesa (SR), como un reactor de ciclo cerrado (LR), de etapa (a) puede ser como sigue:

- la temperatura está dentro del intervalo de 40°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, más preferiblemente entre 65 y 95°C,

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

- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de manera conocida por sí misma.

5 Posteriormente, la mezcla de reacción del primer reactor (R-1) se transfiere al segundo reactor (R-2), es decir reactor en fase gas (GPR-1), donde las condiciones son preferiblemente como siguen:

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

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

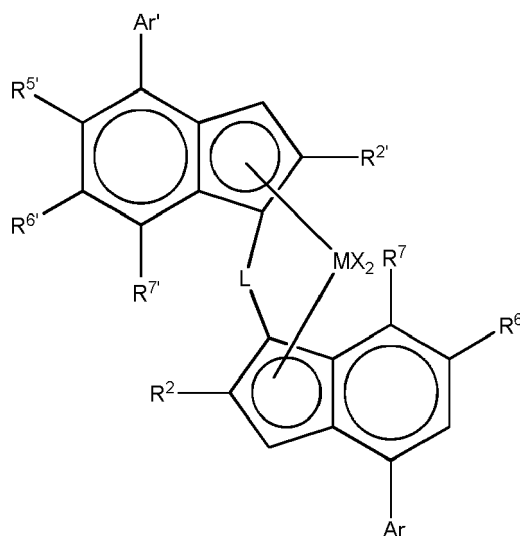
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de manera conocida por sí misma.

10 La condición en el tercer reactor opcional (R-3), es decir reactor en fase gas (GPR-2), es similar al segundo reactor.

El tiempo de residencia puede variar en los reactores. En una realización del procedimiento para producir la composición de polipropileno el tiempo de residencia en un reactor a granel, por ejemplo ciclo cerrado está en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo de 0,15 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en reactores en fase gas será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, como de 0,3 a 4,0 horas.

15 Si se desea, la polimerización puede llevarse a cabo de una manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor, es decir en el reactor de suspensión espesa, como en el reactor de ciclo cerrado, y/o como un modo condensado 15 en los reactores en fase gas.

A continuación se define el componente de catalizador en más detalle. Preferiblemente el catalizador comprende (i) un complejo de fórmula (I):



20

en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

25

L es un puente divalente seleccionado de -R'2C-, -R'2C-CR'2-, -R'2Si-, -R'2Si-SiR'2-, -R'2Ge-, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C1-C20, tri(alquilo C1-C20)sililo, arilo C6-C20, arilalquilo C7-C20 o alquilarilo C7-C20;

R2 y R2' son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C1-C20 que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14-16; R5' es un grupo hidrocarbilo C1-20 que contiene uno o más heteroátomos de grupos 14-16 sustituidos opcionalmente con uno o más haloátomos;

R^6 y $R^{6'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14-16; R^7 y $R^{7'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14-16;

5 Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono sustituidos opcionalmente con uno o más grupos R^1 ;

Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono sustituidos opcionalmente con uno o más grupos R^1 ;

10 cada R^1 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} o dos grupos R^1 sobre átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 ó 6 miembros fusionados con el grupo Ar, siendo dicho anillo el mismo sustituido opcionalmente con uno o más grupos R^4 ;

cada R^4 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} ;

y (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo compuesto de Al o boro.

15 El catalizador usado en el procedimiento de la invención está en forma de material particulado sólido. Tal como se mencionó anteriormente puede estar soportado en un portador convencional que conoce el experto en la técnica. Preferiblemente el catalizador usado está libre de un portador externo.

Idealmente, el catalizador es obtenible mediante un procedimiento en el que

(a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una disolución del componente de los catalizadores (i) y

20 (ii) se dispersan en un disolvente de modo que se formen gotas en dispersión; y (b) se forman partículas sólidas solidificando dichas gotas en dispersión.

25 Por tanto visto desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de copolímero al azar C_2C_3 tal como se definió anteriormente en el presente documento en el que el catalizador se prepara así obteniendo (i) un complejo de fórmula (I) y un cocatalizador (ii) formando un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende una disolución de componentes de catalizador (i) y (ii) dispersión en un disolvente, y solidificando dichas gotas en dispersión para formar partículas sólidas.

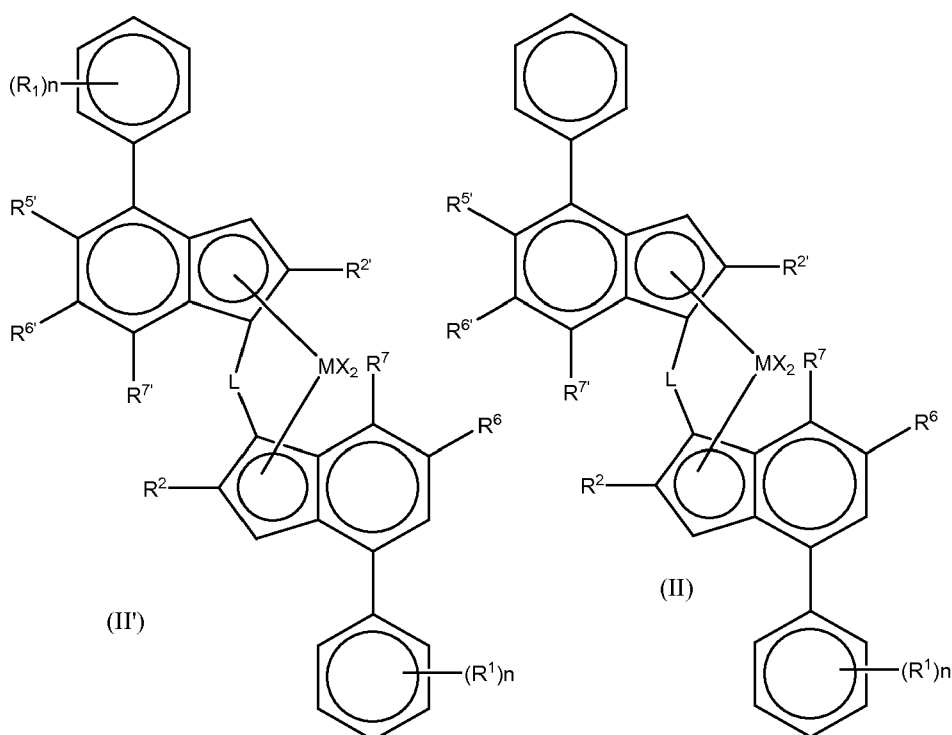
El término grupo hidrocarbilo C_{1-20} incluye alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alquino C_{2-20} , cicloalquilo C_{3-20} , cicloalqueno C_{3-20} , grupos arilo C_{6-20} , grupos alquilarilo C_{7-20} o grupos arilalquilo C_{7-20} o por supuesto mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituidos con alquilo.

30 A menos que se establezca de otro modo, grupos hidrocarbilo C_{1-20} preferidos son alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{4-20} , grupos cicloalquilalquilo C_{5-20} , grupos alquilarilo C_{7-20} , grupos arilalquilo C_{7-20} o grupos arilo C_{6-20} , especialmente grupos alquilo C_{1-10} , grupos arilo C_{6-10} , o grupos arilalquilo C_{7-12} , por ejemplo grupos alquilo C_{1-8} . Grupos hidrocarbilo más preferidos especialmente son metilo, etilo, propilo, isopropilo, terc-butilo, isobutilo, cicloalquilo C_{5-6} , cicloheximetilo, fenilo o bencilo.

35 El término halo incluye grupos fluoro, cloro, bromo y yodo, especialmente grupos cloro, cuando se refiere a la definición de complejo.

El estado de oxidación del ion metálico está gobernado principalmente por la naturaleza del ion metálico en cuestión y la estabilidad de los estados de oxidación individuales de cada ion metálico. Se apreciará que en los complejos de la invención, el ion metálico M está coordinado por ligandos X de modo que satisfacen la valencia del ion metálico y para llenar sus sitios de coordinación disponibles. La naturaleza de estos σ -ligandos puede variar ampliamente.

40 Tales catalizadores se describen en el documento WO2013/007650 que se incorpora en el presente documento por referencia. Por tanto, complejos preferidos de uso en la invención son de fórmula (I') o (II)



en la que

M es circonio o hafnio;

5 cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcóxido C_{1-6} , alquilo C_{1-6} , grupo fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-10} , tri(C_{1-20} -alquil)sililo, arilo C_{6-20} , arilalquilo C_{7-20} o alquilarilo C_{7-20} ;

cada R^2 o $R^{2'}$ es un grupo alquilo C_{1-10} ; R^5 es un grupo alquilo C_{1-10} o grupo $Z'R^3$;

10 R^6 es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-10} ;

$R^{6'}$ es un grupo alquilo C_{1-10} o grupo arilo C_{6-10} ;

R^7 es hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-6} o grupo ZR^3 ;

$R^{7'}$ es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-10} ;

Z y Z' son independientemente O o S ;

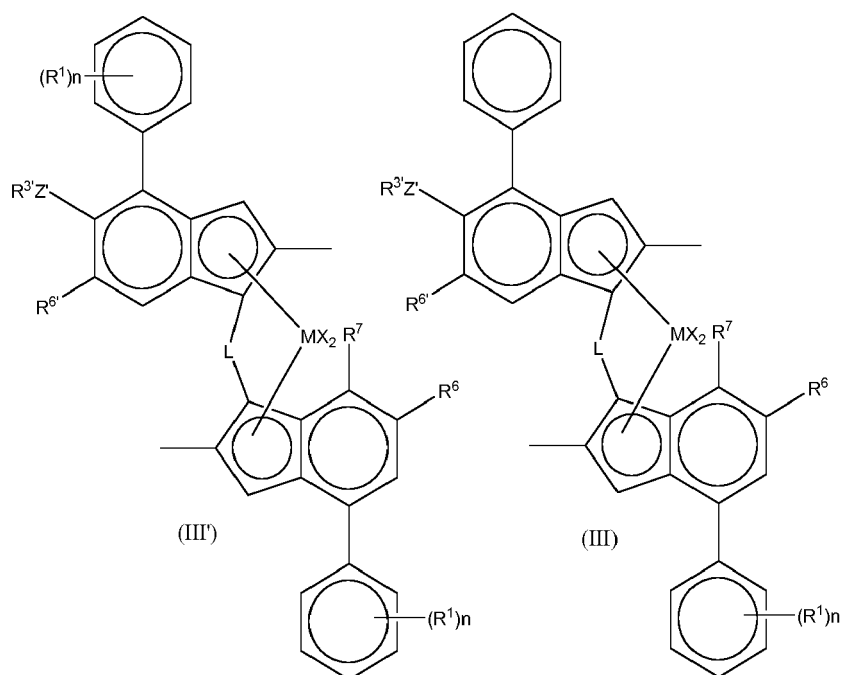
15 R^3 es un grupo alquilo C_{1-10} , o a grupo arilo C_{6-10} sustituidos opcionalmente con uno o más grupos halógenos;

R^3 es un grupo alquilo C_{1-10} ;

cada n es independientemente de 0 a 4, por ejemplo 0, 1 ó 2;

y cada R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , por ejemplo C_{1-10} alquilo grupo.

Complejos preferidos adicionales de uso en la invención son de fórmula (III') o (III):



M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxilo C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, grupo fenilo o bencilo;

- 5 L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C- o -R'₂Si- en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o grupo arilo C₆₋₁₀;

R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o alquilo OC₁₋₆;

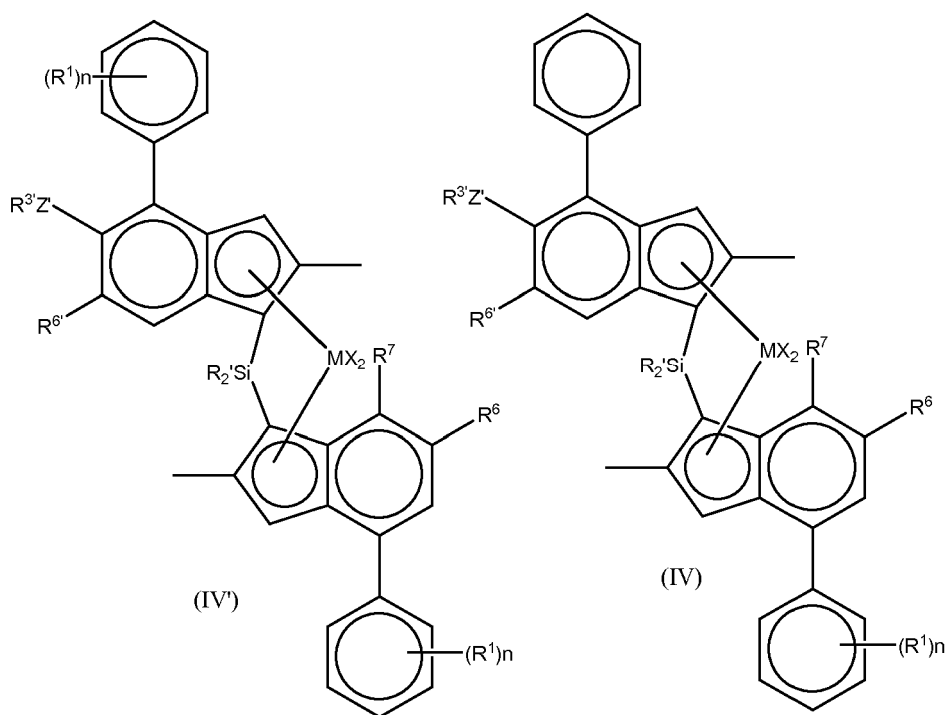
- 10 Z' es O o S;

R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o grupo arilo C₆₋₁₀ sustituidos opcionalmente con uno o más grupos halógenos;

n es independientemente de 0 a 4, por ejemplo 0, 1 ó 2;

y cada R¹ es independientemente un grupo alquilo C₁₋₁₀.

Complejos preferidos adicionales de uso en la invención son de fórmula (IV') o (IV):



M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxilo C_{1-6} , alquilo C_{1-6} , grupo fenilo o bencilo;

5 cada R^1 es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C_{1-20} o cicloalquilo C_{3-7} ;

R^6 es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-10} ;

$R^{6'}$ es un grupo alquilo C_{1-10} o grupo arilo C_{6-10} ;

R^7 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} o alquilo OC_{1-6} ;

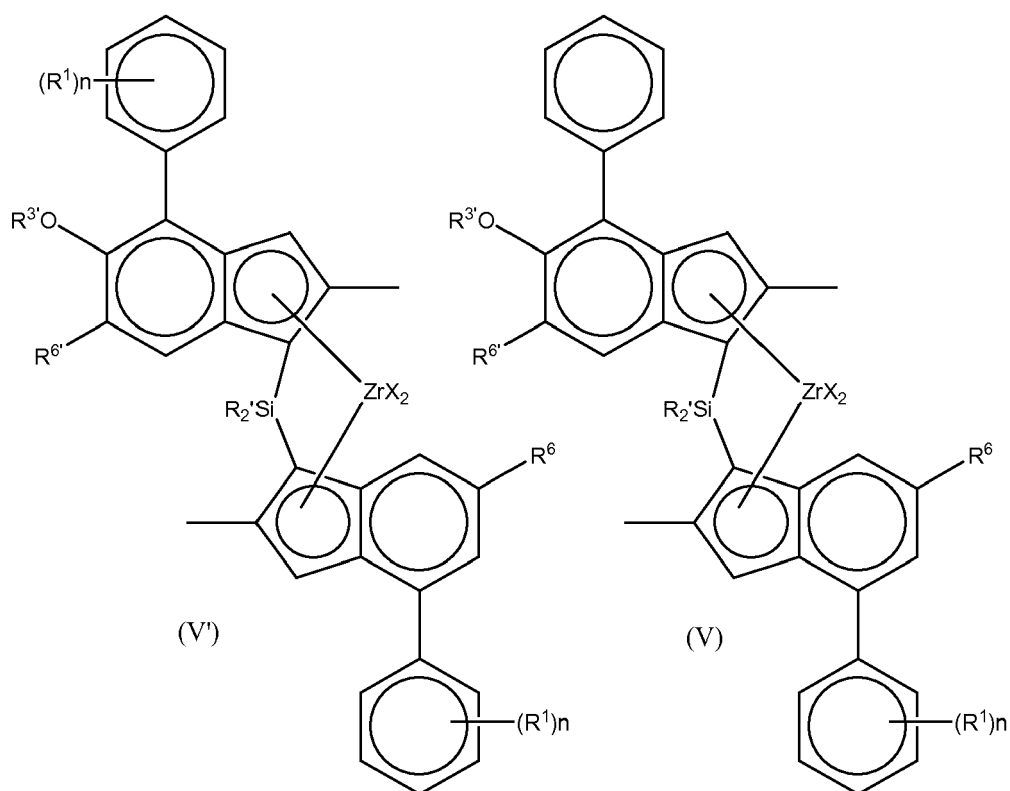
Z' es O o S;

10 $R^{3'}$ es un grupo alquilo C_{1-10} , o grupo arilo C_{6-10} sustituidos opcionalmente con uno o más grupos halógenos;

n es independientemente de 0, 1 a 2;

y cada R^1 es independientemente a C_3-8 alquilo grupo.

Lo más especialmente, el complejo de uso en la invención es de fórmula (V') o (V):



en la que cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoilo C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, grupo fenilo o bencilo; R' es independientemente un alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

5 R¹ es independientemente alquilo C₃₋₈;

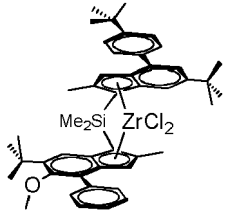
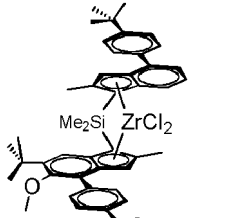
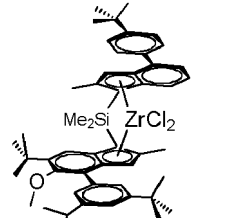
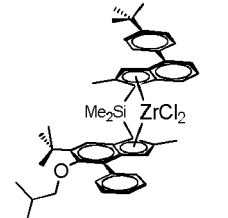
R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₃₋₈;

R^{6'} es un grupo alquilo C₃₋₈ o grupo arilo C₆₋₁₀;

R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₆, o grupo arilo C₆₋₁₀ sustituido opcionalmente con uno o más grupos halógenos; y n es independientemente de 0, 1 ó 2.

10 Compuestos particulares de la invención incluyen:

rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(<i>pt</i> BuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di- <i>t</i> BuPh)-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4,6-di-Ph-5-OMe-Ind)ZrCl ₂

rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OC ₆ F ₅)-6- <i>i</i> Pr-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me(CyHex)Si(2-Me-4-Ph-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di- <i>t</i> BuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di- <i>t</i> BuPh)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂
			
rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p- <i>t</i> BuPh)-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p- <i>t</i> BuPh)-Ind)(2-Me-4-(4- <i>t</i> BuPh)-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p- <i>t</i> BuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5- <i>t</i> Bu ₂ Ph)-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p- <i>t</i> BuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-O <i>i</i> Bu-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂

Lo más preferiblemente se usa rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-*t*BuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂. La síntesis de estos materiales se describe en el documento WO2013/007650.

Cocatalizador

- 5 Para formar una especie catalítica activa normalmente es necesario emplear un cocatalizador tal como se conoce bien en la técnica. Los cocatalizadores que comprenden uno o más compuestos de los metales del grupo 13, como compuestos de organoaluminio o boratos usados para activar catalizadores de metaloceno son adecuados para su uso en esta invención. Por tanto el cocatalizador es preferiblemente un alumoxano, como MAO. También pueden emplearse cocatalizadores de borato. El uso de B(C₆F₅)₃, C₆H₅N(CH₃)₂H:B(C₆F₅)₄, (C₆H₅)₃C:B(C₆F₅)₄ o Ni(CN)₄[B(C₆F₅)₃]₄²⁻ es especialmente preferido. Se describen cocatalizadores adecuados en el documento WO2013/007650.

El experto conocerá bien las cantidades adecuadas de cocatalizador.

Fabricación

- 15 El catalizador usado para fabricar los copolímeros heterofásicos de la invención se proporcionan idealmente en forma particulada sólida pero sin soportar, es decir no se usa portador externo. Con el fin de proporcionar el catalizador de la invención en forma sólida pero sin usar un portador externo, se prefiere si se usa un sistema de emulsión líquido-líquido. El procedimiento implica la formación de componentes de catalizador dispersantes (i) y (ii) en un disolvente, y solidificar dichas gotas en dispersión para formar partículas sólidas.

- 20 En particular, el método implica preparar una disolución de uno o más componentes de catalizador; dispersar dicha disolución en un disolvente para formar una emulsión en la que dicho uno o más componentes de catalizador están presentes en las gotas de la fase dispersa; inmovilizar el componentes de catalizador en las gotas en dispersión, en ausencia de un soporte poroso de material particulado externo, para formar partículas sólidas que comprenden dicho catalizador, y opcionalmente recuperar dichas partículas.

- 25 Este procedimiento permite la fabricación de partículas de catalizador activas con morfología mejorada, por ejemplo con un tamaño de partícula y forma esférica predeterminada y sin usar ningún material de soporte poroso externo añadido, tal como un óxido inorgánico, por ejemplo sílice. También pueden obtenerse propiedades de superficie deseables. El documento WO2013/007650 contiene de nuevo detalles extensos de este procedimiento.

Prepolimerización de catalizador

- 30 El uso de los catalizadores heterogéneos, no soportados, (es decir catalizadores "autosoportados") puede tener, como desventaja, una tendencia a disolverse hasta cierto punto en los medios de polimerización, es decir algunos componentes activos del catalizador pueden lixivarse de las partículas de catalizador durante la polimerización en suspensión espesa, por lo que puede perderse la buena morfología original del catalizador. Estos componentes de catalizador lixiviados son muy activos, provocando posiblemente problemas durante la polimerización. Por tanto, la cantidad de componentes lixiviados deberían minimizarse, es decir todos los componentes de catalizador deberían mantenerse en forma heterogénea.

- 35 Además, los catalizadores autosoportados generan, debido a la alta cantidad de especies catalíticamente activas en

el sistema de catalizador, altas temperaturas al inicio de la polimerización, lo que puede provocar la fusión del material producto. Ambos efectos, es decir la disolución parcial del sistema de catalizador y la generación de calor, pueden provocar incrustación, laminado y deterioro de la morfología del material de polímero.

- 5 Con el fin de minimizar los posibles problemas asociados con alta actividad o lixiviación, se prefiere "prepolimerizar" el catalizador antes de usarlo en el procedimiento de polimerización. Cabe destacar que la prepolimerización en este aspecto es parte del procedimiento de preparación del catalizador, llevándose a cabo una etapa tras formarse el catalizador sólido. Esta etapa de prepolimerización de catalizador no es parte de la configuración de polimerización real, lo que puede comprender una etapa de prepolimerización de procedimiento convencional también. Tras la etapa de prepolimerización del catalizador, se obtiene un catalizador sólido y se usa en polimerización.
- 10 La "prepolimerización" del catalizador tiene lugar tras la etapa de solidificación del procedimiento de emulsión líquido-líquido descrito anteriormente. La prepolimerización puede tener lugar mediante métodos conocidos descritos en la técnica, tal como los descritos en los documentos WO 2010/052263, WO 2010/052260 o WO 2010/052264. Las realizaciones preferibles de este aspecto de la invención se describen en el presente documento.
- 15 Como monómeros en la etapa de prepolimerización del catalizador se usan preferiblemente alfa-olefinas. Se usan olefinas C₂-C₁₀ preferibles, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, estireno y vinilciclohexeno. Las alfa-olefinas más preferidas son etileno y propileno.
- 20 La prepolimerización del catalizador puede llevarse a cabo en fase gas o en un diluyente inerte, normalmente aceite o hidrocarburo fluorado, preferiblemente en hidrocarburos fluorados o mezcla de hidrocarburos fluorados. Se usan preferiblemente hidrocarburos perfluorados. El punto de fusión de tales hidrocarburos (per)fluorados está normalmente en el intervalo de 0 a 140°C, preferiblemente de 30 a 120°C, como de 50 a 110°C.
- 25 Cuando la prepolimerización del catalizador se realiza en hidrocarburos fluorados, la temperatura para la etapa de prepolimerización está por debajo de 70°C, por ejemplo en el intervalo de -30 a 70°C, preferiblemente 0-65°C y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 55°C.
- 30 La presión dentro del recipiente de prepolimerización es preferiblemente mayor que la presión atmosférica para minimizar la lixiviación eventual de aire y/o humedad en el recipiente del catalizador. Preferiblemente la presión está en el intervalo de al menos de 1 a 15 bar, preferiblemente de 2 a 10 bar. El recipiente de prepolimerización se mantiene preferiblemente en una atmósfera inerte, tal como bajo nitrógeno o argón o atmósfera similar.
- 35 Se sigue la prepolimerización hasta que se alcance el grado de prepolimerización definido como peso de matriz de polímero/peso de catalizador sólido antes de la etapa de prepolimerización. El grado está por debajo de 25, preferiblemente de 0,5 a 10,0, más preferiblemente de 1,0 a 8,0, lo más preferiblemente de 2,0 a 6,0.
- 40 El uso de la etapa de prepolimerización del catalizador ofrece la ventaja de minimizar la lixiviación de componentes de catalizador y por tanto el sobrecalentamiento local.
- Tras la prepolimerización, el catalizador puede aislarse y almacenarse.
- 35 La presente invención no solo se refiere a la propia composición de la invención de polipropileno, sino también a su uso y a artículos que comprenden la composición de la invención de polipropileno.
- 40 La composición de polipropileno puede contener aditivos conocidos en la técnica, como antioxidantes, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento y agentes antiestáticos. Normalmente la composición de polipropileno puede contener no más del 7% en peso, aún más preferiblemente no más del 5% en peso, como no más del 2,5% en peso de aditivos mencionados en el presente documento.
- Por tanto, en un cuarto aspecto la invención se refiere al uso de la composición de polipropileno definida anteriormente para preparar artículos.
- Artículos adecuados son películas para sistemas de empaquetamiento flexibles, tales como bolsas o sacos para alimentos y empaquetamiento farmacéutico o artículos médicos en general.
- 45 Por consiguiente en una realización adicional la presente invención se refiere a un artículo, especialmente a películas, que comprenden al menos el 70,0% en peso, preferiblemente que comprenden al menos el 80,0% en peso, más preferiblemente que comprenden al menos el 90,0% en peso, todavía más preferiblemente que comprenden al menos el 95,0% en peso, aún más preferiblemente que comprenden al menos el 99,0% en peso de la presente composición de polipropileno.

Artículos preferidos son películas, que pueden estar orientadas o no y que pueden obtenerse mediante cualquier procedimiento conocido por un experto, como la tecnología de película colada o tecnología de película soplada por extrusión.

- 5 Las películas se usan preferiblemente en estructuras de película multicapa como capa de sellado, preferiblemente como capa de sellado muy fina, sobre la estructura multicapa.

Descripción de la producción de películas mediante la tecnología de películas sopladas

La composición de polipropileno descrita anteriormente puede fabricarse en películas sopladas templadas con agua o aire, preferiblemente películas sopladas templadas con aire, en equipo de producción de películas sopladas de polietileno típicas.

- 10 Comprendiendo en principio el procedimiento las etapas de

(i) soplar un tubo de material fundido con aire perpendicularmente a la dirección ascendente desde una boquilla de película soplada alimentada lateralmente;

(ii) enfriar con anillo de enfriamiento por contacto con agua o templado por aire;

(iii) plegar y guiar sobre los rodillos deflectores hacia la bobinadora

- 15 *Tecnología de película soplada con anillo de enfriamiento por contacto con agua*

En esta tecnología para producir películas de polímero, se extruye la combinación fundida a través de una boquilla tubular alimentada mediante una extrusora (habitualmente de husillo único) y se sopla en un tubo. El tubo de película tiene contacto en el lado exterior con un anillo de enfriamiento con agua y se enfría rápidamente. El tubo de película ya solidificado se aplana posteriormente mediante rodillos de encogimiento y se lleva a una bobinadora.

- 20 Para una descripción más detallada véase "Polypropylene Handbook", editado por Edward P. Moore, Jr., Hanser Publishers, 1996.

Tecnología de película soplada con templado por aire

- 25 En esta etapa de fabricación para películas sopladas templadas con aire, se elabora la película usando al menos una razón de soplado de 1,5, preferiblemente al menos una razón de soplado de 2,0, más preferiblemente al menos una razón de soplado de 2,5.

- 30 La técnica de extrusión de películas sopladas templadas con aire se conoce bien para la producción de películas de plástico finas. En un procedimiento ventajoso, se extruyen las combinaciones descritas anteriormente a través de una boquilla circular para formar una película. Se introduce aire a través del centro de la boquilla para mantener la película en la forma de una burbuja que aumenta el diámetro de la película aproximadamente de 1,5 a 6 veces, tras lo cual la burbuja se desintegra en los rodillos. Existen diversas variaciones de un procedimiento de este tipo dentro del conocimiento de la técnica. La mayoría de las referencias con respecto a las películas de poliolefinas sopladas dan a conocer procedimientos usados para el polietileno, pero estos pueden aplicarse a la composición de copolímero al azar C₂C₃ descrito anteriormente con pocas modificaciones dentro del conocimiento en la técnica sin experimentación excesiva. Por ejemplo el enfriamiento se modifica a menudo ventajosamente porque la técnica reconoce que el polipropileno se enfría y cristaliza a una velocidad diferente de la del polietileno. Por tanto, los ajustes a los parámetros de enfriamiento a menudo producen una burbuja más estable a velocidades de salida deseadas. En la formación de películas sopladas, la combinación fundida (masa fundida) entra en una boquilla con forma de anillo o bien a través de la parte inferior o bien por un lado de la misma. Se fuerza la masa fundida a través de ranuras espirales alrededor de la superficie de un mandril dentro de la boquilla y se extruye a través de la abertura de la boquilla como un tubo de paredes gruesas. Se expande el tubo en una burbuja de diámetro deseado y disminuye de manera correspondiente el grosor tal como se describió anteriormente.

Descripción de producción de películas mediante tecnología de película colada

- 45 En esta tecnología más simple para producir películas de polímero, se extruye la composición fundida a través de una boquilla de ranura ancha alimentada mediante una extrusora (normalmente de husillo único) en un primer rodillo enfriado, el denominado rodillo de enfriamiento. Desde este rodillo, se toma la película ya solidificada mediante un segundo rodillo (rodillo de laminación o rodillo de encogimiento) y se transporta a un dispositivo de bobinado tras rebajar los bordes. Solo se crea una cantidad de orientación muy limitada en la película, lo que se determina mediante la razón entre el grosor de la boquilla y el grosor de la película o la velocidad de extrusión y la velocidad de

encogimiento, respectivamente. Debido a su simplicidad técnica, la tecnología de película colada es un procedimiento económico y fácil de manejar. Las películas que resultan de esta tecnología se caracterizan por buena transparencia y propiedades mecánicas bastante isotrópicas (rigidez limitada, alta tenacidad).

5 Las películas monocapa que tienen un grosor de 5 a 300 μm , preferiblemente de 10 a 200 μm , más preferiblemente de 20 a 150 μm son adecuadas según la presente invención.

Las películas según la presente invención pueden no estar orientadas, orientadas de manera monoaxial o biaxial.

Las películas coladas son especialmente preferidas.

10 Tras su producción, las películas que comprenden la composición de polipropileno pueden someterse a un tratamiento de aumento de energía en la superficie, tal como por ejemplo tratamiento químico, tratamiento en llama, tratamiento en plasma y tratamiento en corona.

Las películas que comprenden la composición de polipropileno definida anteriormente tienen una baja temperatura de inicio de sellado (SIT), propiedades ópticas beneficiosas y al mismo tiempo alta resistencia al desgarro relativa en la dirección de la máquina así como en dirección transversal.

15 Por tanto, en un quinto aspecto la invención se refiere a películas que comprenden la composición de polipropileno definida anteriormente, en la que las películas se caracterizan por

(i) una temperatura de inicio de sellado (SIT) (determinada tal como se describe en la parte experimental) de por debajo de 110°C

(ii) satisfacer la ecuación $T_m - SIT \geq 25$, en la que T_m es el punto de fusión de la composición de polipropileno

20 (iii) una turbidez (determinada según la norma ASTM D1003-00 sobre películas coladas con un grosor de 50 μm) de como máximo el 1,5%

(iv) una transparencia (determinada según la norma ASTM D1003-00 sobre películas coladas con un grosor de 50 μm) de al menos el 90,0%

(v) una resistencia al desgarro relativa en la dirección de la máquina [N/mm] según el método Elmendorf (norma ISO 6383-2) para un grosor de película colada de 50 μm de al menos 20,0 N/mm

25 (vi) una resistencia al desgarro relativa en dirección transversal [N/mm] según el método Elmendorf (norma ISO 6383-2) para un grosor de película colada de 50 μm de al menos 170,0 N/mm

30 Las películas que comprenden la composición de polipropileno de la invención tienen una temperatura de inicio de sellado (SIT) de por debajo de 110°C y satisfacen la ecuación $T_m - SIT \geq 25$. Preferiblemente las películas satisfacen la ecuación $T_m - SIT \geq 27$, más preferiblemente $T_m - SIT \geq 29$. T_m es el punto de fusión de la composición de polipropileno.

La turbidez de las películas según la invención es como máximo el 1,5%, preferiblemente como máximo el 1,2%.

35 La resistencia al desgarro relativa en la dirección de la máquina [N/mm] según el método Elmendorf (norma ISO 6383-2) para un grosor de película colada de 50 μm es al menos 20,0 N/mm, preferiblemente al menos 24,0 N/mm. La resistencia al desgarro relativa en la dirección transversal [N/mm] según el método Elmendorf (norma ISO 6383-2) para un grosor de película colada de 50 μm es al menos 170,0 N/mm, preferiblemente al menos 190,0 N/mm.

Las películas según la presente invención son especialmente adecuadas como capa de sellado en una construcción de película multicapa, dado que tienen una baja SIT y una ventana de sellado amplia así como propiedades ópticas beneficiosas.

40 Una construcción de película multicapa que comprende al menos una capa que comprende la composición de la invención de polipropileno se produce preferiblemente mediante coextrusión multicapa seguido por colada de película o soplado de película. En este caso, al menos una de las capas más exteriores de dicha construcción de película multicapa que sirve como capa(s) de sellado(s) comprenderá la composición de la invención de polipropileno tal como se definió anteriormente. La construcción de película multicapa de la invención tendrá preferiblemente un grosor en el intervalo de 30 a 500 μm , más preferiblemente en el intervalo de 50 a 400 μm , como
45 en el intervalo de 60 a 300 μm . La(s) capa(s) de sellado que comprende la composición del copolímero al azar C_2C_3

de la invención tendrá preferiblemente un grosor en el intervalo de 3 a 50 µm, más preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 µm, como en el intervalo de 8 a 25 µm.

Películas adicionales, artículos respectivamente según la presente invención que comprenden la composición de polipropileno definida anteriormente son adecuadas para que se esterilicen sin afectar negativamente a las propiedades ópticas.

Por tanto la presente invención también se dirige a un artículo esterilizable o esterilizado, preferiblemente a una película esterilizable o esterilizada, como una película esterilizable o esterilizada. Más preferiblemente la invención se refiere a depósitos, es decir sacos, especialmente a depósitos esterilizables con vapor o esterilizados con vapor, es decir sacos, que comprenden preferiblemente, más preferiblemente que consisten en, la película tal como se definió en el presente documento. El depósito es en particular un saco. Además dicho depósito, es decir saco, se ha sometido preferiblemente a un tratamiento de esterilización con vapor en un intervalo de temperatura de aproximadamente 120 a 130°C.

Las películas según la invención tienen un valor de turbidez (determinada según la norma ASTM D1003-00 sobre películas coladas con un grosor de 50 µm) tras esterilización a 121°C durante 30 min de como máximo el 10,0%, preferiblemente de como máximo el 8,0% y una transparencia (determinada según la norma ASTM D1003-00 sobre películas coladas con un grosor de 50 µm) tras esterilización a 121°C durante 30 min de al menos el 90,0%.

Parte experimental

A) Métodos

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención así como a los ejemplos a continuación a no ser que se defina de otro modo.

La MFR₂ (230°C) se mide según la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga).

Contenido en comonomero

Se determinó el contenido en comonomero mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier cuantitativa (FTIR) tras una asignación básica calibrada por medio de espectroscopía de resonancia magnética nuclear ¹³C (RMN) cuantitativa de una manera bien conocida en la técnica. Se prensan las películas delgadas hasta un grosor de entre 100-500 micrómetros y se registran los espectros en modo de transmisión.

Específicamente, se determina el contenido en etileno de un copolímero de polipropileno-co-etileno usando el área de pico corregida por la referencia de las bandas cuantitativas encontradas a 720-722 y 730-733 cm⁻¹.

Se obtienen los resultados cuantitativos basándose en la referencia con respecto al grosor de la película.

Se asume que el contenido en comonomero en el presente documento sigue la regla de mezclado (ecuación 2):

$$C_b = w_1 \cdot C_1 + w_2 \cdot C_2 \quad (\text{ec. 2})$$

En la que C es el contenido en comonomero en% en peso, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla global, componente 1 y componente 2, respectivamente.

Tal como sabe bien el experto en la técnica, el contenido en comonomero en base en peso en un copolímero binario puede convertirse en el contenido en comonomero en base molar usando la siguiente ecuación

$$c_m = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{c_w} - 1 \right) \cdot \frac{MW_c}{MW_m}} \quad (\text{ec. 3})$$

en la que c_m es la fracción molar de unidades de comonomero en el copolímero, c_w es la fracción en peso de unidades de comonomero en el copolímero, MW_c es el peso molecular del comonomero (tal como etileno) y MW_m es el peso molecular del comonomero principal (es decir, propileno).

Los componentes solubles en xileno (XCS, % en peso): el contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) se determina a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 01-07-2005. La parte que queda insoluble

es la fracción insoluble en xileno en frío (XCI).

Cálculo de contenido en comonomero de hexeno, componentes solubles en xileno XS y MFR (2,16 kg, 230°C) de las fracciones de polímero P2

Cálculo de la cantidad del contenido en comonomero de hexeno de la fracción de polímero P2:

$$5 \quad \frac{C(P1 + P2) - w(P1) \times C(P1)}{w(P2)} = C(P2) \quad (I)$$

en la que

w(P1) es la fracción en peso [en% en peso] de la fracción de polímero P1 en la combinación de fracciones de polímero P1 y P2,

10 w(P2) es la fracción en peso [en% en peso] de la fracción de polímero P2 en la combinación de fracciones de polímero P1 y P2,

C(P1) es el contenido en comonomero de hexeno [en% en peso] de la fracción de polímero P1,

C(P1+P2) es el contenido en comonomero de hexeno [en% en peso] de la combinación de fracciones de polímero P1 y P2,

C(P2) es el contenido en comonomero de hexeno calculado [en% en peso] de la fracción de polímero P2.

15 Cálculo de la cantidad de componentes solubles en xileno XS de la fracción de polímero P2:

$$\frac{XS(P1 + P2) - w(P1) \times XS(P1)}{w(P2)} = XS(P2) \quad (II)$$

en la que

w(P1) es la fracción en peso [en% en peso] de la fracción de polímero P1 en la combinación de fracciones de polímero P1 y P2,

20 w(P2) es la fracción en peso [en% en peso] de la fracción de polímero P2 en la combinación de fracciones de polímero P1 y P2,

XS(P1) es la cantidad de componentes solubles en xileno XS [en% en peso] de la fracción de polímero P1,

XS(P1+P2) es la cantidad de componentes solubles en xileno XS [en% en peso] de la combinación de fracciones de polímero P1 y P2,

25 XS(P2) es la cantidad de componentes solubles en xileno XS calculada [en% en peso] de la fracción de polímero P2.

Cálculo de la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) de la fracción de polímero P2:

$$MFR(P2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(P1+P2)) - w(P1) \times \log(MFR(P1))}{w(P2)} \right]} \quad (III)$$

en la que

30 w(P1) es la fracción en peso [en% en peso] de la fracción de polímero P1 en la combinación de fracciones de polímero P1 y P2,

w(P2) es la fracción en peso [en% en peso] de la fracción de polímero P2 en la combinación de fracciones de polímero P1 y P2,

MFR(P1) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] de la fracción de polímero P1,

MFR(P1+P2) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] de la combinación de fracciones de polímero P1 y P2,

MFR(P2) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ calculada (230°C) [en g/10 min] de la fracción de polímero P2.

- 5 La fracción extraíble con hexano se determina según el método FDA (registro federal, título 21, capítulo 1, parte 177, sección 1520, s. anexo B) sobre películas coladas de 100 µm de grosor producidas en una línea de película colada monocapa con una temperatura de fundido de 220°C y una temperatura de rodillo enfriador de 40°C. Se realizó la extracción a una temperatura de 50°C y un tiempo de extracción de 30 min.

Temperatura de fusión (T_m) y temperatura de cristalización (T_c):

- 10 Se midieron la temperatura de fusión T_m y la temperatura de cristalización T_c con un dispositivo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) TA Instruments Q2000 según la norma ISO 11357/3 en muestras de 5 a 10 mg. Se obtuvieron las temperaturas de cristalización y fusión en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10°C/min entre 30°C y 225°C. Se tomaron las temperaturas de cristalización y fusión como los picos de las endotermas y exotermas en el ciclo de enfriamiento y el segundo ciclo de calentamiento respectivamente.

- 15 Resistencia al desgarro (determinada como desgarro Elmendorf (N)): se aplica para la medición tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal. La resistencia al desgarro se mide usando el método segundo la norma ISO 6383/2. La fuerza requerida para propagar el desgarro a través de una muestra de película se mide usando un dispositivo de péndulo. El péndulo oscila por la gravedad a través de un arco, desgarrando la muestra de la hendidura cortada previamente. Se fija la muestra en un lado mediante el péndulo y en el otro lado mediante una abrazadera estacionaria. La resistencia al desgarro es la fuerza requerida para desgarrar la muestra. Se calcula entonces la resistencia al desgarro relativa (N/mm) dividiendo la resistencia al desgarro por el grosor de la película.

- 25 Temperatura de inicio 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 que pueden sellarse películas según las condiciones dadas a continuación. El límite inferior (temperatura de inicio de sellado en caliente (SIT)) es la temperatura de sellado a la que se logra una resistencia al sellado de > 3 N. El límite superior (temperatura de fin de sellado (SET)) se alcanza cuando las películas se adhieren al dispositivo de sellado. El intervalo de sellado se determina en una máquina de sellado universal J&B tipo 3000 con una película de 50 µm de grosor con los siguientes parámetros adicionales:

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

- 30 Se sella la muestra A con A en cada temperatura sellable y se determina la resistencia al sellado (fuerza) en cada etapa. La temperatura se determina a la que la resistencia al sellado alcanza 3 N.

Turbidez, transparencia y claridad

Se midieron la turbidez, transparencia y claridad de las películas coladas según la norma ASTM D 1003 en películas coladas de 50 µm de grosor.

- 35 Se realizó la esterilización por vapor en una máquina Systec D series (Systec Inc., EE.UU.). Se calentaron las muestras a una velocidad de calentamiento de 5°C/min partiendo de 23°C. Tras haberlas mantenido durante 30 min a 121°C, se retiraron inmediatamente del esterilizador de vapor y se almacenaron a temperatura ambiente hasta que se procesaran adicionalmente.

B) Ejemplos

- 40 Se preparó el catalizador usado en los procedimientos de polimerización para la composición de polipropileno del ejemplo inventivo (IE1) y (IE2) tal como sigue:

El catalizador usado se ha preparado siguiendo los procedimientos generales descritos en el documento

WO2013/007650 para preparar catalizador E2P, usando el mismo complejo de metalloceno (E2 en el documento WO2013/007650) dicloruro de rac-*anti*-dimetilsilanediiil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)inden-1-il)(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il)zirconio (MC1). Su composición se indica en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1:

Catalizador	Al/Zr (razón molar) en catalizador sin preparar	Grado de preparación	MC en cat. preparado
MC1	250	3,5	1,12

5 Síntesis del catalizador:

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80,0 µl de FluorN 474 seco y desgasificado con 2 ml de MAO en una botella de septo y se dejaron reaccionar durante la noche. El siguiente día, se disolvieron 58,7 mg del metalloceno (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la disolución MAO en otra botella de septo y se dejó agitar dentro de la caja de guantes. Tras 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de la disolución de tensioactivo y los 4 ml de la disolución de MAO-metalloceno en un 50 ml reactor de vidrio de emulsión que contiene 40 ml de PFC a -10°C y equipado con un agitador superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión roja y se agitó durante 15 minutos a -10°C / 600rpm. Entonces se transfirió la emulsión por medio de un tubo de teflón 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90°C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completa la transferencia, entonces se redujo la velocidad hasta 300 rpm. Tras 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. Se dejó sedimentar el catalizador sobre el PFC y tras 35 minutos se sifonó el disolvente. Se secó el catalizador restante durante 2 horas a 50°C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,81 g de un catalizador sólido rojo.

Prepolimerización fuera de línea del catalizador (Preparación): Se prepolimerizó el catalizador anterior según el siguiente procedimiento: se realizó el experimento de prepolimerización fuera de línea en un reactor a presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gases y un agitador superior. Se cargaron perfluoro-1,3-dimetilciclohexano seco y desgasificado (15 cm³) y 801,7 mg del catalizador que van a prepolimerizarse en el reactor dentro de una caja de guantes y se selló el reactor. Se sacó entonces el reactor fuera de la caja de guantes y se colocó dentro de un baño enfriado de agua mantenido a 25°C. Se conectaron el agitador superior y las líneas de alimentación y se fijó la velocidad de agitación a 450 rpm. Se inició el experimento abriendo la alimentación de propileno en el reactor. Se dejó abierta la alimentación de propileno y se compensó el consumo del monómero manteniendo la presión total en el reactor constante (aproximadamente 5 barg). Se siguió el experimento hasta un tiempo de polimerización (17 min.) suficiente para proporcionar el grado deseado de polimerización (DP = 3,5). Se paró la reacción hirviendo vigorosamente los componentes volátiles. Dentro de la caja de guantes, se abrió el reactor y se vertió el contenido en un recipiente de vidrio. Se evaporó el perfluoro-1,3-dimetilciclohexano hasta que se obtuvo un peso constante para producir 3,59 g del catalizador prepolimerizado.

Se realizó la polimerización para preparar las composiciones de polipropileno de la invención en una planta piloto Borstar con una configuración de 2 reactores (reactor en fase gas - ciclo cerrado (GPR 1))

En la tabla 2 se proporcionan las condiciones de polimerización para IE-1, IE-2 y IE-3.

En comparación con el ejemplo CE-1, se produjo una composición de polipropileno que consiste en fracción C₃C₆ de polímero P1 y fracción C₃C₆ de polímero P2 con el mismo catalizador sin adición de etileno.

Tabla 2: Condiciones de polimerización

		IE-1	IE-2	IE-3	CE-1
Ciclo cerrado (fracción (P1))					
Temperatura	[°C]	75	75	75	75
Presión	[kPa]	5236	5249	5235	5063
Tiempo de residencia	[h]	0,34	0,34	0,39	0,45
División	[%]	51	50	40	56
Razón H2/C3	[mol/kmol]			0,06	0,06
Razón C6/C3	[mol/kmol]	13,0	13,5	7,7	8,2
MFR ₂	[g/10 min]	2,4	2,5	2,4	3,5
XCS	[% en peso]	0,80	0,80	0,50	0,40
Contenido en C6 (RMN)	[% en peso]	2,2	n.m.	1,4	1,2

		IE-1	IE-2	IE-3	CE-1
GPR ¹ (fracción (P2))					
Temperatura	[°C]	85	85	85	85
Presión	[kPa]	2355	2355	2355	2299
Tiempo de residencia	[h]	1,92	1,90	1,76	2,31
División	[%]	49	50	60	44
Razón H2/C3	[mol/kmol]	0,48	0,43	0,5	0,26
Razón C2/C3	[mol/kmol]	31	37	47	0
Razón C6/C3	[mol/kmol]	8,0	8,0	8,0	7,54
MFR ₂ GPR 1	[g/10 min]	33	26	15	26
XCS GPR 1	[% en peso]	21,9	23,8	18,1	14,4
C2 hecho en GPR 1	[% en peso]	0,6	0,6	0,5	0,0
C6 hecho en GPR 1	[% en peso]	7,4	n.d.	4,9	9,0
Polímero final					
MFR ₂	[g/10 min]	7,8	6,8	6,08	7,5
XCS	[% en peso]	22,75	24,60	18,60	14,80
Contenido en C6 (RMN)	[% en peso]	4,5	4,5	3,4	4,3
Contenido en C2 (RMN)	[% en peso]	0,3	0,3	0,6	0,0
C6(P2)/C6(P1)	-	3,36	n.d.	3,5	7,5
C6(total)/C6 P1	-	2,0	n.d.	2,4	3,6
n.m. no medido					
n.d. no determinado					

Se elaboraron todos los polvos de polímeros en una extrusora de doble husillo corrotatoria Coperion ZSK 57 a 220°C con el 0,2% en peso de agente antibloqueante (sílice sintética; n.º de CAS 7631-86-9); el 0,1% en peso de antioxidante (Irgafos 168FF); el 0,05% en peso de un fenol impedido estéricamente (Irganox 1010FF); el 0,02% en peso de estearato de Ca y el 0,02% en peso de un estearato no lubricante (hidrotalcita sintética; n.º de CAS 11097-59-9)

En cuanto al ejemplo comparativo CE-2, se usó un polímero disponible comercialmente:

TD215BF: calidad para sellado de Borealis AG; terpolímero de propileno-etileno-1-buteno (n.º de CAS 25895-47-0), que tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) de 6 g/10 min, una temperatura de fusión T_m de 130°C.

En la tabla 3 se muestran las propiedades de los polímeros de IE-1, IE-2, IE-3 CE-1 y CE-2:

Tabla 3:

Parámetro	unidad	IE-1	IE-2	IE-3	CE-1	CE-2
Temperatura de fusión T _m	[°C]	134	133	139	140	131
Temperatura de cristalización T _c	[°C]	89	89	91	94	91
MFR ₂ (230°C)	[g/10 min]	7,81	6,85	6,08	7,46	6,0
Contenido en C2 total	[% en peso]	0,3	0,3	0,6	0,0	1,0
Contenido en C6 total	[% en peso]	4,5	4,5	3,4	4,3	9,0*
XCS total	[% en peso]	22,75	24,60	18,60	14,80	4,0
Componentes solubles en n-hexano	[% en peso]	0,66	0,66	0,44	0,58	2,3*
* El polímero de CE-2 tiene C4 como comonomero en vez de C6						

Además los polímeros de IE-1, IE-2, IE-3, CE-1 y CE-2 se convirtieron en películas coladas monocapa con un grosor de 50 µm en una línea colada de PM30 (extrusora de laboratorio tipo proporcionada por Plastik Maschinenbau GmbH., Alemania). El equipo consiste en una extrusora, rodillo enfriador con cuchillo de aire y un bobinador.

El husillo de la zona PP 3 con un diámetro de 30 mm, longitud de 25D, boquilla de 200 mm, ranura de boquilla de 0,5 mm

Parámetros de extrusión:

Perfil de temperatura de la extrusora: 220°C/240°C/250°C/260°C/260°C (Temperatura de fundido 250°C; presión de fundido 61 bar)

Velocidad de la extrusora: 50 rpm

Temperatura del rodillo enfriador: 10°C

5 Velocidad de despegue: 10,2 m/min

En la tabla 4 pueden verse parámetros mecánicos y ópticos así como el rendimiento de sellado

Tabla 4:

Parámetro	unidad	IE-1	IE-2	IE-3	CE-1	CE-2
Resistencia al desgarro relativa MD	[N/mm]	46,43	60,1	24,7	24,2	27,76
Resistencia al desgarro relativa MD	[N/mm]	217,48	192,18	252,24	76,66	159,27
Transparencia	[%]	93,8	93,8	93,7	94,3	93,7
Turbidez	[%]	0,9	1,0	1,0	0,9	1,0
Claridad	[%]	99,1	99,0	98,8	99,2	98,2
SIT	[°C]	102	103	107	106	107
T _m - SIT	[°C]	32	30	32	34	24

Además las películas se esterilizaron por vapor.

10 Se realizó la esterilización por vapor en una máquina de la serie D Systec (Systec Inc., EE.UU.). Se calentaron las muestras a una velocidad de calentamiento de 5°C/min partiendo de 23°C. Tras haberlas mantenido durante 30 min a 121°C, se retiraron inmediatamente del esterilizador de vapor y se almacenaron a temperatura ambiente hasta que se procesaran adicionalmente.

Los parámetros ópticos tras la esterilización pueden verse en la tabla 5.

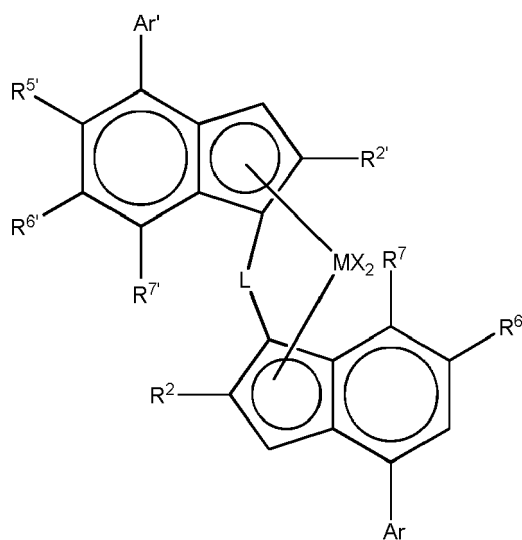
Tabla 5

Parámetro	unidad	IE-1	IE-2	IE-3	CE-1	CE-2
Transparencia	[%]	93,6	93,5	94,0	93,5	94,2
Turbidez	[%]	5,0	6,5	2,0	1,6	10,2
Claridad	[%]	97,1	97,5	98,7	98,5	94,2

15

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno que es una combinación binaria que comprende 2 fracciones de polímero de polipropileno P1 y P2 en cantidades específicas:
 - 5 siendo del 35 al 60% en peso de (P1) un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de hexeno en una cantidad del 0,5 al 2,5% en peso y
siendo del 65 al 40% en peso de (P2) un terpolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de hexeno en una cantidad del 4,0 al 10,0% en peso y unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad del 0,1 al 1,0% en peso, y por lo cual la composición se caracteriza por
 - 10 (i) una razón del contenido en hexeno de la fracción de polímero P2 con respecto a la fracción de polímero P1 de entre 2,5 y 8,0
(ii) una razón de la cantidad de hexano total de la composición con respecto a la cantidad de hexeno de fracción de polímero P1 de entre 1,5 y 4,0
(ii) una velocidad de flujo del fundido MFR2 (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,0 a 15,0 g/10 min,
 - 15 (iii) una temperatura de fusión T_m tal como se determinó mediante DSC según la norma ISO 11357 de desde 128°C hasta 145°C,
(iv) una temperatura de cristalización T_c tal como se determinó tal como se determinó mediante DSC según la norma ISO 11357 de desde 82°C hasta 110°C y
 - 20 (v) un contenido en componentes solubles en hexano determinado según la FDA sección 177,1520 de como máximo el 1,0% en peso
(vi) y una cantidad de compuestos solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 10 al 40% en peso determinado a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 01-07-2005.
2. Composición de polipropileno según la reivindicación 1, por lo cual la composición es obtenible, preferiblemente se obtiene, en presencia de un catalizador de metalloceno.
- 25 3. Procedimiento para producir una composición de polipropileno según la reivindicación 1 mediante procedimiento de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en el que el procedimiento comprende las etapas de
 - a) polimerizar en un primer reactor (R-1) que es un reactor en suspensión (SR), preferiblemente un reactor de ciclo cerrado (LR), propileno y hexeno, obteniendo una fracción de copolímero al azar C_3C_6 (P1) tal como se definió anteriormente,
 - 30 b) transferir dicha fracción de copolímero al azar C_3C_6 (P1) y comonomeros sin reaccionar del primer reactor a un segundo reactor (R-2) que es un primer reactor en fase gas (GPR-1),
c) alimentar a dicho segundo reactor (R-2) propileno, hexeno y etileno,
 - 35 d) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicha primera fracción de copolímero al azar C_3C_6 (P1) propileno, hexeno y etileno obteniendo una fracción de terpolímero $C_3C_6C_2$ (P2), dicho copolímero al azar C_3C_6 (P1) y fracción de terpolímero $C_3C_6C_2$ (P2) forman la composición de polipropileno tal como se definió anteriormente,
por lo cual la polimerización tiene lugar en presencia de catalizador de material particulado sólido de un sólo sitio libre de un portador externo, preferiblemente un catalizador que comprende (i) un complejo de fórmula (I):



en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

- 5 L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{20} , tri(alquilo C_1-C_{20})sililo, arilo C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} o alquilarilo C_7-C_{20} ;

R^2 y $R^{2'}$ son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14-16;

- 10 $R^{5'}$ es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene uno o más heteroátomos de grupos 14-16 sustituidos opcionalmente con uno o más haloátomos;

R^6 y $R^{6'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14-16;

- 15 R^7 y $R^{7'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14-16;

Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono sustituidos opcionalmente con uno o más grupos R^1 ;

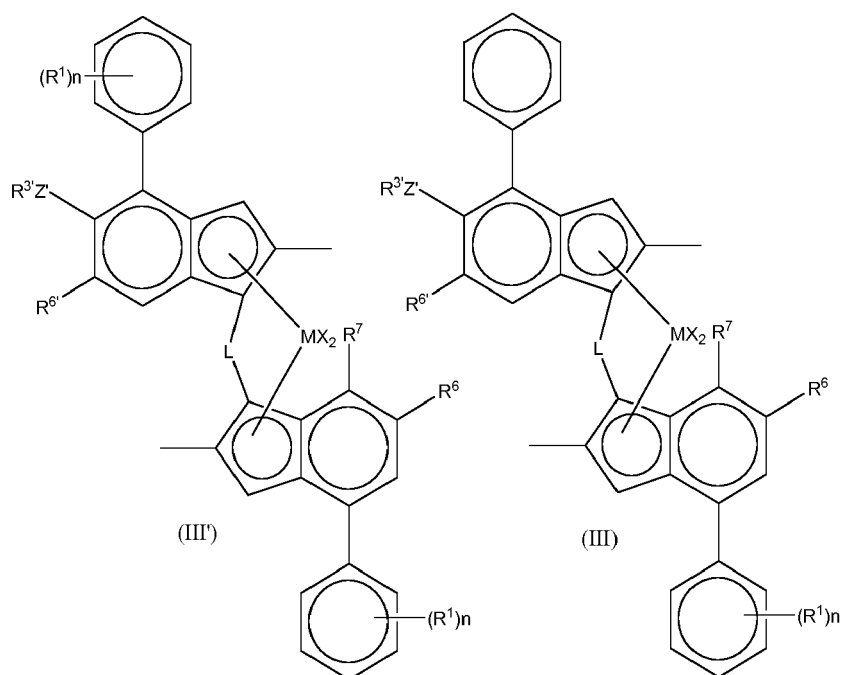
Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono sustituidos opcionalmente con uno o más grupos R^1 ;

- 20 cada R^1 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} o dos grupos R^1 sobre átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 ó 6 miembros fusionados con el grupo Ar, siendo dicho anillo el mismo sustituido opcionalmente con uno o más grupos R^4 ;

cada R^4 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} ;

y (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo compuesto de Al o boro.

- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el un catalizador comprende un complejo de fórmula (III) o (III')



M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxilo C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, grupo fenilo o bencilo;

- 5 L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C- o -R'₂Si- en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o grupo arilo C₆₋₁₀;

R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o alquilo OC₁₋₆;

- 10 Z' es O o S;

R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o grupo arilo C₆₋₁₀ sustituido opcionalmente con uno o más grupos halógenos;

n es independientemente de 0 a 4, por ejemplo 0, 1 ó 2; y

cada R¹ es independientemente un grupo alquilo C₁₋₁₀.

5. Uso de la composición de polipropileno según la reivindicación 1 para preparar artículos.

- 15 6. Artículo esterilizable o esterilizado, preferiblemente una película esterilizable o esterilizada, que comprende una composición de polipropileno según la reivindicación 1.

7. Películas esterilizables o esterilizadas según la reivindicación 6, en las cuales las películas se caracterizan por

(i) una temperatura de inicio de sellado (SIT) (determinada tal como se describe en la parte experimental) de por debajo de 110°C

- 20 (ii) satisfacer la ecuación $T_m - SIT \geq 25$, en la que T_m es la temperatura de fusión de la composición de polipropileno,

(iii) una turbidez (determinada según la norma ASTM D1003-00 sobre películas coladas con un grosor de 50 µm) de como máximo el 1,5%

(iv) una transparencia (determinada según la norma ASTM D1003-00 sobre películas coladas con un grosor de 50

µm) de al menos el 90,0%

(v) una resistencia al desgarro relativa en la dirección de la máquina [N/mm] según el método Elmendorf (norma ISO 6383-2) para un grosor de película colada de 50 µm de al menos 20,0 N/mm

5 (vi) una resistencia al desgarro relativa en dirección transversal [N/mm] según el método Elmendorf (norma ISO 6383-2) para un grosor de película colada de 50 µm de al menos 170,0 N/mm

8. Películas según la reivindicación 7 que se preparan mediante tecnología de película colada.

10 9. Películas según la reivindicación 7 u 8 que tienen un valor de turbidez (determinada según la norma ASTM D1003-00 sobre películas coladas con un grosor de 50 µm) tras la esterilización con vapor a 121°C durante 30 min de como máximo el 10% y una transparencia (determinada según la norma ASTM D1003-00 sobre películas coladas con un grosor de 50 µm) tras la esterilización con vapor a 121°C durante 30 min de al menos el 90,0%.