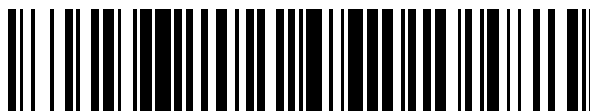


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 839**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2013 PCT/EP2013/053761**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013 WO13127758**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2013 E 13706008 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2820081**

54 Título: **Composición de polipropileno con mejores propiedades de sellado y térmicas**

30 Prioridad:

**27.02.2012 EP 12157060**

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

**15.09.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**REICHELT, KRISTIN;  
PAAVILAINEN, JUHA y  
PARKINSON, MATTHEW**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 632 839 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 con mejores propiedades de sellado y térmicas

El polipropileno se usa en campos en los que las propiedades de sellado son relevantes, por ejemplo, en la industria del envasado de alimentos.

- 5 El termosellado es el método predominante de fabricación de envases flexibles y semirrígidos. Entre las características importantes de un buen comportamiento sellante se encuentran, entre otras, una baja temperatura de iniciación del sellado, que es necesaria para soportar una alta velocidad en las máquinas de envasar, una alta resistencia del termosellado y un alto punto de fusión que es importante, en particular, para el PP orientado biaxialmente, para evitar la pegajosidad y el bloqueo, y lograr altas velocidades en la línea del BOPP. Además, también se desea disponer de un material de envasado con mejores propiedades ópticas, tales como una baja turbidez o una alta claridad.

Con frecuencia, resulta que la mejora de una de estas propiedades se logra a expensas de las otras propiedades.

- 15 El documento US 2007023298 A1 desvela un copolímero de propileno de impacto que tiene una solubilidad en xileno superior al 20 % en peso y que comprende además un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno con comonomeros de etileno y/o hexeno. El documento EP 2368921 A1 desvela un proceso de preparación de polipropileno rico en comonomeros caracterizado por una solubilidad en xileno superior al 20 % en peso, en el que la composición comprende tres homopolímeros y copolímeros de propileno diferentes, y se prepara en un proceso de tres etapas.

- 20 Todavía existe la necesidad de diseñar materiales que tengan un equilibrio mejorado entre un punto de fusión elevado y una baja temperatura de iniciación del sellado (SIT), y que también proporcionen propiedades ópticas beneficiosas y una resistencia del sellado suficientemente alta.

- 25 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, el objeto se resuelve proporcionando una composición de polipropileno que comprende unidades comonoméricas derivadas de etileno en una cantidad del 0,5 % en peso al 25 % en peso, y de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en una cantidad del 1,0 % molar al 3,0 % molar, en el que la composición de polipropileno tiene una cantidad de compuestos solubles en xileno (XS) del 20 % en peso al 42 % en peso, y los compuestos solubles en xileno tienen una cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno del 4 % al 50 %, composición de polipropileno que satisface la siguiente relación:

$$[C2(XS) \times XS/100] / C2(\text{total}) \geq 0,9$$

en la que

- 30 C2(XS) es la cantidad en % en peso de las unidades comonoméricas derivadas de etileno de los compuestos solubles en xileno;  
XS es la cantidad en % en peso de compuestos solubles en xileno de la composición de polipropileno;  
C2(total) es la cantidad en % en peso de las unidades comonoméricas derivadas de etileno de la composición de polipropileno.

- 35 Preferentemente, la al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> se selecciona de 1-hexeno, 1-octeno o cualquier mezcla de los mismos.

Como se ha indicado anteriormente, la composición de polipropileno comprende unidades comonoméricas derivadas de etileno en una cantidad del 0,5 % en peso al 25 % en peso.

- 40 En una realización preferida, la cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno en la composición de polipropileno es del 0,8 % en peso al 15 % en peso, más preferentemente del 1,0 % en peso al 10 % en peso, incluso más preferentemente del 1,0 % en peso al 6,0 %, como del 1,0 % en peso al 4,0 % en peso.

Como se ha indicado anteriormente, la composición de polipropileno comprende unidades comonoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en una cantidad del 1,0 % molar al 3,0 % molar.

- 45 En una realización preferida, la cantidad de unidades comonoméricas derivadas de la al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub>, más preferentemente 1-hexeno o 1-octeno, en la composición de polipropileno es del 1,5 % molar al 2,5 % molar.

Si la alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es 1-hexeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad de unidades comonoméricas derivadas de 1-hexeno en la composición polimérica de propileno es preferentemente del 2,0 % en peso al 6,0 % en

peso, más preferentemente del 3,0 % en peso al 5,0 % en peso.

Si la alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es 1-octeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad de unidades comonoméricas derivadas de 1-octeno en la composición polimérica de propileno es preferentemente del 2,5 % en peso al 7,5 % en peso, más preferentemente del 4,0 % en peso al 6,5 % en peso.

5 Como se tratará más adelante, la composición de polipropileno puede contener opcionalmente uno o más aditivos. Preferentemente, las cantidades de unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en la composición de polipropileno se basan en la cantidad total de polímero/s de propileno presente/s en la composición. Como también se tratará con más detalle a continuación, la composición de polipropileno puede  
10 contener solo una fracción de polímero de propileno (es decir, preparada en un proceso de polimerización de una sola etapa) o, como alternativa, puede contener una mezcla de dos o más (por ejemplo, tres) fracciones de polímero de propileno, que se preparan preferentemente en una secuencia de al menos dos (por ejemplo, tres) reactores de polimerización (es decir, la denominada mezcla de reactor). Si hay dos o más fracciones de polímero de propileno, es el peso total de estas fracciones en el que se basan las cantidades de unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en la composición de polipropileno.

15 En una realización preferida, la composición de polipropileno no contiene unidades comonoméricas derivadas de buteno (tales como derivadas de 1-buteno).

En una realización preferida, la composición de polipropileno es un terpolímero, en el que la alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es preferentemente bien 1-hexeno o 1-octeno. Por lo tanto, la composición de polipropileno es preferentemente bien una composición de terpolímero que contiene unidades comonoméricas derivadas de etileno y de 1-hexeno o, como  
20 alternativa, una composición de terpolímero que contiene unidades comonoméricas derivadas de etileno y de 1-octeno.

Como se ha indicado anteriormente, la composición de polipropileno tiene una cantidad de compuestos solubles en xileno XS del 20 % en peso al 42 % en peso.

25 La cantidad de compuestos solubles en xileno XS (a veces también denominados compuestos solubles en frío en xileno XCS) es un parámetro usado frecuentemente para determinar la cantidad de aquellos componentes de una composición polimérica que son principalmente amorfos y/o elastoméricos o de baja cristalinidad. El método de medición se describe con mayor detalle a continuación bajo el título "Métodos de medición". Como primera aproximación, la cantidad de los compuestos solubles en xileno XS corresponde a la cantidad de caucho y de aquellas cadenas poliméricas de la matriz con bajo peso molecular y baja estereorregularidad.

30 Preferentemente, la cantidad de compuestos solubles en xileno XS de la composición de polipropileno se basa en la cantidad total de polímero/s de propileno que están presentes en la composición. La composición de polipropileno puede contener solo una fracción de polímero de propileno (es decir, prepararse en un proceso de polimerización de una sola etapa) o puede contener, como alternativa, una mezcla de dos o más (por ejemplo, tres) fracciones de polímero de propileno que se preparan preferentemente en una secuencia de al menos dos (por ejemplo, tres)  
35 reactores de polimerización (es decir, la denominada mezcla de reactor). Si hay dos o más fracciones poliméricas de propileno, es el peso total de estas fracciones en el que se basa la cantidad de compuestos solubles en xileno de la composición de polipropileno.

Como se ha indicado anteriormente, los compuestos solubles en xileno de la composición de polipropileno tienen una cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno del 4 % en peso al 50 % en peso.

40 En una realización preferida, la cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno en los compuestos solubles en xileno es del 5 % en peso al 30 % en peso, más preferentemente del 5 % en peso al 20 % en peso, incluso más preferentemente del 5 % en peso al 12 %.

En la presente invención, se prefiere que la mayoría de las unidades comonoméricas derivadas de etileno de la composición de polipropileno estén presentes en las partes o en los dominios elastoméricos de la composición.

45 La composición de polipropileno satisface la siguiente relación:

$$[C2(XS) \times XS/100] / C2(\text{total}) \geq 0,9$$

en la que

C2(XS) es la cantidad en % en peso de las unidades comonoméricas derivadas de etileno de los compuestos solubles en xileno;

## ES 2 632 839 T3

XS es la cantidad en % en peso de compuestos solubles en xileno de la composición de polipropileno; C2(total) es la cantidad en % en peso de las unidades comonoméricas derivadas de etileno de la composición de polipropileno.

5 En una realización preferida,  $[C2(XS) \times XS/100] / C2(\text{total}) \geq 0,95$ ; incluso más preferentemente  $1,0 \geq [C2(XS) \times XS/100] / C2(\text{total}) \geq 0,95$ .

Preferentemente, los compuestos solubles en xileno contienen una cantidad de unidades comonoméricas que se derivan de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub>, tal como 1-hexeno y/o 1-octeno, del 0,01 % molar al 2,0 % molar, más preferentemente del 0,05 % molar al 1,0 % molar.

10 Si la alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es 1-hexeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad de unidades comonoméricas derivadas de 1-hexeno en los compuestos solubles en xileno es preferentemente del 0,02 % en peso al 4,0 % en peso, más preferentemente del 0,1 % en peso al 2,0 % en peso.

Si la alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es 1-octeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad de unidades comonoméricas derivadas de 1-octeno en los compuestos solubles en xileno es preferentemente del 0,03 % en peso al 5,0 % en peso, más preferentemente del 1,3 % en peso al 2,5 % en peso.

15 Preferentemente, la cantidad total de unidades comonoméricas, más preferentemente de las unidades comonoméricas derivadas de etileno y al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub>, en la composición de polipropileno es preferentemente del 1,7 % molar al 33 % molar, más preferentemente del 2,5 % molar al 14 % molar, aún más preferentemente del 3,0 % molar al 8,5 % molar.

20 Si la alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es 1-hexeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad total de unidades comonoméricas derivadas de etileno y de 1-hexeno en la composición de polipropileno es preferentemente del 2,5 % en peso al 31 % en peso, más preferentemente del 4 % en peso al 9 % en peso.

Si la alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es 1-octeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad total de unidades comonoméricas derivadas de etileno y de 1-octeno en la composición de polipropileno es preferentemente del 3,0 % en peso al 30 % en peso, más preferentemente del 5,0 % en peso al 11 % en peso.

25 Como ya se ha indicado anteriormente, las cantidades de unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en la composición de polipropileno se basan preferentemente en la cantidad total de polímero/s de propileno que está/n presente/s en la composición. Si hay dos o más fracciones de polímero de propileno, es el peso total de estas fracciones en lo que se basan las cantidades de unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en la composición de polipropileno.

30 El caudal de fusión MFR (2,16 kg, 230 °C) de la composición de polipropileno se puede variar en un amplio intervalo. Preferentemente, la composición de polipropileno tiene un caudal de fusión MFP (2,16 kg, 230 °C) de 2,0 a 30 g/10 min, más preferentemente de 3,0 a 25 g/10 min, incluso más preferentemente de 5,0 a 20 g/10 min.

35 Los compuestos solubles en xileno de la composición de polipropileno pueden tener una viscosidad intrínseca IV de al menos 0,7 dl/g, más preferentemente de 0,7 a 3,0 dl/g, incluso más preferentemente de 0,7 a 2,0 dl/g, tal como de 0,8 a 1,8 dl/g.

Los compuestos solubles en xileno pueden ser completamente amorfos o pueden tener todavía cierto grado de cristalinidad. Preferentemente, los compuestos solubles en xileno tienen algo de cristalinidad, y la entalpía de fusión  $\Delta H_m(XS)$  de los compuestos solubles en xileno está preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 60 J/g, más preferentemente de 0,5 a 50 J/g.

40 Como ya se ha indicado anteriormente, la composición de polipropileno puede contener solo una fracción de polímero de propileno (es decir, prepararse en un proceso de polimerización de una sola etapa) o puede contener, como alternativa, una mezcla de dos o más (por ejemplo, tres) fracciones de polímero de propileno que se preparan preferentemente en una secuencia de al menos dos (por ejemplo, tres) reactores de polimerización (es decir, la denominada mezcla de reactor).

45 En una realización preferida, la composición de polipropileno es una mezcla de reactor. Preferentemente, la mezcla de reactor comprende al menos dos, más preferentemente al menos tres fracciones de polímero de propileno diferentes preparadas mediante polimerización secuencial en al menos tres reactores de polimerización.

En una realización preferida, la composición de polipropileno es una mezcla, preferentemente una mezcla de reactor, que comprende las siguientes fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3:

- (P1) un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende unidades comonoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en una cantidad inferior al 1,0 % molar, más preferentemente del 0,1 a menos del 1,0 % molar o del 0,2 a menos del 1,0 % molar;
- 5 (P2) un copolímero de propileno que comprende unidades comonoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en una cantidad del 2,0 % molar al 7,0 % molar, más preferentemente en una cantidad del 2,5 % molar al 6,0 % molar; y
- (P3) un copolímero de propileno que comprende unidades comonoméricas derivadas de etileno en una cantidad del 4,0 % en peso al 50 % en peso, más preferentemente del 5,0 % en peso al 30 % en peso, incluso más preferentemente del 5,0 % en peso al 20 % en peso o del 5,0 % en peso al 12 % en peso.
- 10 Preferentemente, cada una de las fracciones de polímero de propileno P1 y P2 contiene menos del 1,0 % en peso de unidades comonoméricas derivadas de etileno, más preferentemente ni P1 ni P2 contienen unidades comonoméricas derivadas de etileno.
- Si la fracción de polímero de propileno P1 contiene unidades comonoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub>, tal como 1-hexeno y/o 1-octeno, es preferentemente la misma alfa-olefina C<sub>5-12</sub> que en la fracción de polímero
- 15 de propileno P2.
- Opcionalmente, la fracción de polímero de propileno P3 puede contener además unidades comonoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub>, tal como 1-hexeno o 1-octeno. Si está presente, es preferentemente la misma alfa-olefina C<sub>5-12</sub> que en el componente polimérico P2. En una realización preferida, la fracción de polímero de propileno P3 contiene menos del 2,0 % molar, más preferentemente del 0,1 % molar a menos del 1,0 % molar de
- 20 unidades comonoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub>.
- Preferentemente, la fracción de polímero de propileno P1 está presente en la composición de polipropileno en una cantidad del 20 al 50 % en peso, más preferentemente del 20 al 45 % en peso, basada en el peso total de P1 + P2 + P3.
- Preferentemente, la fracción de polímero de propileno P2 está presente en la composición de polipropileno en una
- 25 cantidad del 20 al 50 % en peso, más preferentemente del 20 al 45 % en peso, basada en el peso total de P1 + P2 + P3.
- Preferentemente, la fracción de polímero de propileno P3 está presente en la composición de polipropileno en una cantidad del 20 al 50 % en peso, más preferentemente del 20 al 45 % en peso, basada en el peso total de P1 + P2 + P3.
- 30 En una realización preferida, la composición de polipropileno es una composición de polipropileno heterofásica que comprende una matriz polimérica y una fase polimérica dispersa (es decir, dispersa en dicha matriz).
- Preferentemente, la fase polimérica dispersa comprende la fracción de polímero de propileno P3 como se ha descrito anteriormente.
- Preferentemente, la fracción de polímero de propileno P1 tiene un caudal de fusión MFR (2,16 kg/230 °C) de 1 a 20
- 35 g/10 min, más preferentemente de 2 a 10 g/10 min.
- Preferentemente, la fracción de polímero de propileno P2 tiene un caudal de fusión MFR (2,16 kg/230 °C) de menos de 30 a 10 g/ min.
- Preferentemente, la fracción de polímero de propileno P3 tiene una viscosidad intrínseca IV de al menos 0,7 dl/g, más preferentemente de 0,7 a 3,0 dl g, aún más preferentemente de 0,7 a 2,0 dl/g o de 0,8 a 1,8 dl/g.
- 40 Preferentemente, las cantidades de compuestos solubles en xileno de la mezcla de la fracción de polímero de propileno P1 y la fracción de polímero de propileno P2 son inferiores al 10 % en peso.
- La composición de polipropileno puede contener aditivos conocidos en la técnica, tales como antioxidantes, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento y agentes antiestáticos. Por lo general, el material compuesto no contiene más del 7 % en peso, más preferentemente no más del 5 % en peso o no más del 2,5 % en peso de aditivos
- 45 mencionados en el presente documento, basado en el peso total de la composición de polipropileno.
- De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención proporciona una película de polímero que comprende la composición de polipropileno como se ha definido anteriormente.
- Preferentemente, la película de polímero tiene una temperatura de iniciación del sellado SIT de 110 °C o inferior,

más preferentemente de 100 °C o inferior, aún más preferentemente de 95 °C o inferior.

En una realización preferida, la película de polímero tiene una temperatura de iniciación del sellado SIT dentro del intervalo de 70 °C a 110 °C, más preferentemente de 80 °C a 100 °C, aún más preferentemente de 85 a 95 °C.

En una realización preferida, la película de polímero satisface la siguiente relación:

$$5 \quad T_f - SIT \geq 35 \text{ °C}$$

en la que

$T_f$  es la temperatura de fusión de la película de polímero,  
SIT es la temperatura de iniciación del sellado.

Más preferentemente, la película satisface la siguiente relación:

$$10 \quad T_f - SIT \geq 40 \text{ °C, incluso más preferentemente } T_f - SIT \geq 45 \text{ °C.}$$

Si la película de polímero tiene dos o más transiciones de fusión, es la temperatura de fusión más alta la que se va a usar como  $T_f$  en la relación descrita anteriormente.

La película de polímero puede orientarse, por ejemplo uniaxial o biaxialmente.

15 La película de polímero se puede preparar mediante métodos convencionales conocidos comúnmente por el experto en la materia.

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención proporciona un proceso de preparación de la composición de polipropileno como se ha descrito anteriormente, que comprende:

- 20 (i) preparar como primera fracción de polímero de propileno un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende unidades comonoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina  $C_{5-12}$  en un primer reactor de polimerización PR1;
- (ii) transferir la primera fracción de polímero de propileno obtenida en el primer reactor de polimerización a un segundo reactor de polimerización PR2 y preparar una segunda fracción de polímero de propileno mediante la polimerización del propileno y al menos una alfa-olefina  $C_{5-12}$  en presencia de la primera fracción de polímero de propileno, obteniéndose de este modo una mezcla de reactor de la primera y la segunda fracción de polímero de propileno;
- 25 (iii) transferir la mezcla del reactor de la etapa (ii) a un tercer reactor de polimerización PR3 y preparar una tercera fracción de polímero de propileno mediante la polimerización del propileno y el etileno en presencia de la mezcla del reactor de la etapa (ii), obteniéndose así una mezcla de reactor de la primer, segunda y tercera fracción de polímero de propileno.

30 Si está presente en la etapa (i), la al menos una alfa-olefina  $C_{5-12}$  es preferentemente la misma que en la etapa (ii).

Preferentemente, no se introduce en el tercer reactor de polimerización PR3 una alimentación separada de alfa-olefina  $C_{5-12}$ . Sin embargo, el tercer reactor de polimerización PR3 puede contener alfa-olefina  $C_{5-12}$  sin reaccionar a partir del segundo reactor de polimerización PR2.

35 Preferentemente, la primera, segunda y tercera fracción de polímero de propileno preparadas en las etapas (i), (ii) y (iii) corresponden a las fracciones como las descritas anteriormente, es decir, fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3.

Preferentemente, la división entre la primera fracción de polímero de propileno de PR1 y la segunda fracción de polímero de propileno de PR2 es de 70/30 a 30/70, más preferentemente de 60/40 a 40/60.

40 Preferentemente, la división entre la mezcla del reactor de la etapa (ii) (es decir, las fracciones de PR1 y PR2) y la tercera fracción de polímero de propileno de PR3 es de 80/20 a 50/50, más preferentemente de 80/20 a 55/45.

Preferentemente, el primer reactor de polimerización PR1 es un reactor de suspensión, tal como un reactor de bucle.

Las condiciones apropiadas para el funcionamiento de un reactor de suspensión tal como un reactor de bucle y cómo ajustar y perfeccionar las propiedades finales del polímero son conocidas, en general, por el experto en la materia o pueden determinarse mediante experimentación rutinaria. Las condiciones de funcionamiento ilustrativas

del reactor de suspensión pueden ser las siguientes:

- temperatura en el intervalo de 40 °C a 110 °C, más preferentemente entre 60 °C y 100 °C;
- Presión en el intervalo de 2.000 kPa a 8.000 kPa (de 20 bar a 80 bar), más preferentemente de 4.000 kPa a 7.000 kPa (de 40 bar a 70 bar);
- 5 - se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida en sí.

Preferentemente, el segundo y tercer reactor de polimerización son ambos reactores de fase gaseosa.

10 Las condiciones apropiadas para el funcionamiento de un reactor de fase gaseosa y sobre cómo ajustar y perfeccionar las propiedades finales del polímero son conocidas, en general, por el experto en la materia o pueden determinarse mediante experimentación rutinaria. Las condiciones de funcionamiento ilustrativas en el reactor de fase gaseosa pueden ser las siguientes:

- Temperatura en el intervalo de 50 °C a 130 °C, más preferentemente entre 60 °C y 100 °C;
- Presión en el intervalo de 500 kPa a 5.000 kPa (de 5 bar a 50 bar), más preferentemente de 1.500 kPa a 4.000 kPa (de 15 bar a 40 bar);
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida en sí.

15 Opcionalmente, un reactor de prepolimerización se opera corriente arriba del primer reactor de polimerización PR1.

Preferentemente, se usa una composición de catalizador que comprende un catalizador de un solo sitio en al menos uno de los reactores de polimerización PR1 a PR3. En una realización preferida, se usa el mismo catalizador de un solo sitio en todos los reactores de polimerización PR1 a PR3.

20 Las composiciones de catalizador basadas en catalizadores de un solo sitio tales como los compuestos de metalloceno son conocidos, en general, por el experto en la materia.

La composición de catalizador puede estar soportada sobre un material de soporte o vehículo externo tal como un óxido inorgánico (por ejemplo, un soporte de sílice de volumen de poro y/o área de superficie BET suficientemente altos).

25 Como alternativa, se puede preferir usar una composición de catalizador que comprenda partículas de catalizador sólido que no contengan ningún material de soporte externo. Este tipo de composición de catalizador se describe por ejemplo, en el documento WO 03/051934, y se puede preparar mediante una tecnología de solidificación en emulsión.

30 En una realización preferida, la composición de catalizador es un sistema de catalizador sólido (SCS) que tiene una porosidad medida de acuerdo con la norma ASTM 4641 de menos de 1,40 ml/g y/o un área superficial medida según la norma ASTM D 3663 inferior a 25 m<sup>2</sup>/g.

Preferentemente, el sistema catalizador sólido (SCS) tiene un área superficial inferior a 15 m<sup>2</sup>/g, pero todavía inferior a 10 m<sup>2</sup>/g y lo más preferentemente inferior a 5 m<sup>2</sup>/g, que es el límite de medición más bajo. El área superficial se mide de acuerdo con la norma ASTM D 3663 (N<sub>2</sub>).

35 Como alternativa o además, se prefiere que el sistema catalizador sólido (SCS) tenga una porosidad inferior a 1,30 ml/g y más preferentemente inferior a 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido de acuerdo con la norma ASTM 4641 (N<sub>2</sub>). En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado de acuerdo con la norma ASTM 4641 (N<sub>2</sub>).

40 Además, el sistema de catalizador sólido (SCS) normalmente tiene un tamaño medio de partícula de no más de 500 µm, es decir, preferentemente en el intervalo de 2 a 500 µm, más preferentemente de 5 a 200 µm. Se prefiere en particular que el tamaño medio de partícula sea inferior a 80 µm, aún más preferentemente inferior a 70 µm. Un intervalo preferido para el tamaño medio de partícula es de 5 a 70 µm o incluso de 10 a 60 µm.

Como se ha indicado anteriormente, el metal de transición (M) es preferentemente circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferentemente circonio (Zr).

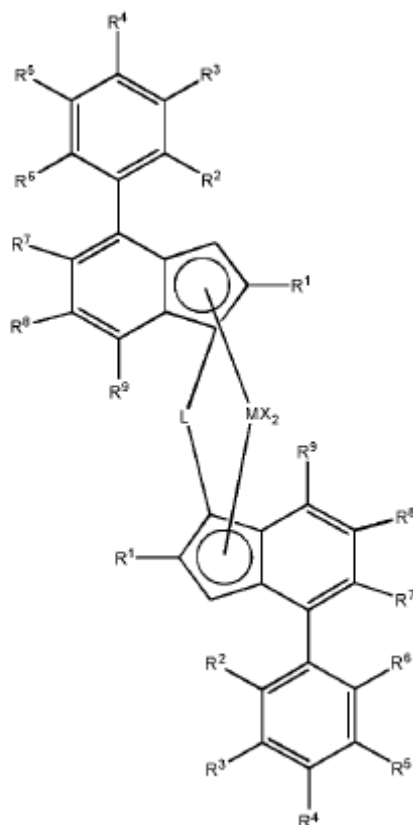
45 El término "ligando σ" se entiende en toda la descripción de una manera conocida, es decir, un grupo unido al metal a través de un enlace sigma. De este modo, los ligandos aniónicos "X" pueden ser independientemente halógeno o se pueden seleccionar del grupo que consiste en R', OR', SiR'<sub>3</sub>, OSiR'<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCOR', SR', NR'<sub>2</sub> o PR'<sub>2</sub>, en los que R' es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, cíclico o acíclico, alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquino C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alquilario C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, arilalqueno C<sub>8</sub> a C<sub>20</sub>,

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

Un ligando aniónico monovalente preferido es halógeno, en particular, cloro (Cl). El/los ligando/s de tipo ciclopentadienilo sustituido pueden tener uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, como cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>20</sub> sustituido con alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub> que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomos en la fracción anular, heteroalquilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, -SiR''<sub>3</sub>, -SR'', -PR''<sub>2</sub> o -NR''<sub>2</sub>, cada R'' es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>) o, por ejemplo, en caso de -NR''<sub>2</sub>, los dos sustituyentes R'' pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno en el que están unidos.

Además, "R" de fórmula (I) es preferentemente un puente de 1 a 4 átomos, siendo independientemente dichos átomos átomo/s de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), mediante lo que cada átomo del puente puede portar independientemente sustituyentes tales como hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, tri(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)sililo, tri(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)siloxi y más preferentemente "R" es un puente de un átomo como, por ejemplo, -SiR'''<sub>2</sub>, en el que cada R''' es independientemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo o arilalquilo, o resto de tri(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)sililo, tal como de trimetilsililo, o los dos R''' pueden formar parte de un sistema anular que incluye el átomo del puente de Si.

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



en la que

M es circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferentemente circonio (Zr);

X son ligandos con un enlace  $\sigma$  con el metal "M", preferentemente aquellos como los definidos anteriormente para la fórmula (I), preferentemente cloro (Cl) o metilo (CH<sub>3</sub>), prefiriéndose en especial el primero;

R<sup>1</sup> son iguales o diferentes entre sí, preferentemente, iguales, y se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado,



- alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> y arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferentemente son iguales o diferentes entre sí, preferentemente, iguales, y son hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> lineal o ramificado, más preferentemente son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y son alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineal o ramificado;
- 5
- R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> y arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, que contienen, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferentemente son iguales o diferentes entre sí, y son hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> lineal o ramificado, más preferentemente son iguales o diferentes entre sí, y son alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineal o ramificado;
- 10
- R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), SiR<sup>10</sup><sub>3</sub>, GeR<sup>10</sup><sub>3</sub>, OR<sup>10</sup>, SR<sup>10</sup> y NR<sup>10</sup><sub>2</sub>; en los que R<sup>10</sup> se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> y arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC),
- 15
- y/o
- 20
- R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>, opcionalmente, como parte de un sistema anular de átomos de carbono C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> junto con los átomos de carbono de indenilo a los que están unidos, preferentemente, un anillo C<sub>5</sub>, opcionalmente se puede sustituir un átomo de carbono con un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno;
- R<sup>9</sup> son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, OR<sup>10</sup>, and SR<sup>10</sup>, preferentemente R<sup>9</sup> son iguales o diferentes entre sí, y son H o CH<sub>3</sub>, en los que R<sup>10</sup> es como se ha definido anteriormente;
- 25
- L es un grupo bivalente que une los dos ligandos indenilo, siendo preferentemente una unidad C<sub>2</sub>R<sup>11</sup><sub>4</sub> o SiR<sup>11</sup><sub>2</sub> o GeR<sup>11</sup><sub>2</sub>, en las que R<sup>11</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> o arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferentemente Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SiCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> o SiPh<sub>2</sub>, en los que C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> es ciclohexilo.
- 30
- Preferentemente, el compuesto de metal de transición de fórmula (II) es simétrico en C<sub>2</sub> o pseudosimétrico en C<sub>2</sub>. En cuanto a la definición de simetría, se hace referencia a Resconi *et al. Chemical Reviews*, 2000, vol. 100, n.º 4 1263.
- 35
- Preferentemente, los restos R<sup>1</sup> son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> insaturado ramificado y arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>12</sub>. Incluso más preferentemente, los restos R<sup>1</sup> son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> insaturado ramificado y arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub>. Incluso más preferentemente, los restos R<sup>1</sup> son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> lineal o ramificado, tal como, por ejemplo, metilo o etilo.
- 40
- Preferentemente, los restos R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> son iguales o diferentes entre sí, y alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> saturado lineal o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> saturado ramificado. Incluso más preferentemente, los restos R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente, iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo, isopropilo y *terc*-butilo.
- 45
- Preferentemente, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan de hidrógeno y metilo, o forman parte de un anillo de 5-metileno que incluye los dos átomos de carbonos de anillo indenilo a los que están unidos. En otra realización preferida, R<sup>7</sup> se selecciona entre OCH<sub>3</sub> y OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, y R<sup>8</sup> es *terc*-butilo.
- 50
- En una realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de *rac*-metil(ciclohexil)silanedil-bis(2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)indenil)circonio.

En otra realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-4-fenil-1,5,6,7-tetrahidro-*s*-indacen-1-il)circonio.

5 En otra realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de *rac*-dimeilsilanodiil-bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilindenil)circonio. Preferentemente, el sistema catalizador sólido (SCS) comprende un cocatalizador que comprende un elemento del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, el cocatalizador comprende un compuesto de Al.

Los ejemplos de dichos cocatalizadores son compuestos de organoaluminio tales como compuestos de aluminoxano.

10 Los cocatalizadores particularmente preferidos son los aluminoxanos, en particular, los alquilaluminoxanos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, lo más particularmente el metilaluminoxano (MAO).

15 Preferentemente, el compuesto de organo-circonio de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema catalizador sólido (SCS) representan al menos el 70 % en peso, más preferentemente al menos el 80 % en peso, aún más preferentemente al menos el 90 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 95 % en peso del sistema catalizador sólido. Por lo tanto, se aprecia que el sistema catalizador sólido se caracteriza por el hecho de que es autoportante, es decir, no comprende ningún material de soporte catalíticamente inerte como, por ejemplo, sílice, alúmina o MgCl<sub>2</sub> o material polimérico poroso que, por otra parte, se usa comúnmente en los sistemas catalizadores heterogéneos, es decir, el catalizador no está soportado sobre un soporte externo o material de soporte. Como consecuencia de ello, el sistema catalizador sólido (SCS) es autoportante y tiene un área superficial bastante baja.

20 De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de la composición de polipropileno como se ha descrito anteriormente o de la película de polímero descrita anteriormente para preparar un envase termosellado.

El envase termosellado puede ser flexible o semirrígido.

La presente invención se describirá ahora con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

## Ejemplos

### 25 I. Métodos de medición

A menos que se indique de otro modo, los parámetros mencionados en la presente solicitud se miden mediante los métodos esbozados a continuación.

#### 1. Contenido de comonomero mediante espectroscopia de RMN

30 Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar la tacticidad, la regiorregularidad y el contenido de comonomeros de los polímeros. Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} cuantitativa se registraron en el estado fundido usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 funcionando a 500,13 y 125,76 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda con rotación al ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizado para <sup>13</sup>C a 180 °C usando gas nitrógeno para toda la neumática. Se envasaron aproximadamente 200 mg de material en un rotor de MAS de circonia de diámetro exterior  
35 de 7 mm y se centrifugaron a 4 kHz. Se escogió dicha configuración principalmente por la alta sensibilidad necesaria para una identificación rápida y una cuantificación exacta. Se empleó una excitación convencional de un solo impulso utilizando el NOE en retardos cortos de reciclaje y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT. Se obtuvo un total de 1.024 (1 k) transitorios por espectro.

40 Se procesaron los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} cuantitativa, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos utilizaron como patrón interno la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm. Se observaron señales características correspondientes a regioerrores y al comonomero.

La distribución de la tacticidad se cuantificó a través de la integración de la región de metilo entre 23,6-19,7 ppm haciendo la corrección para cualquier sitio no relacionado con las estereosecuencias de interés.

45 En concreto, la influencia de los regioerrores y del comonomero en la cuantificación de la distribución de la tacticidad se corrigió restando las integrales representativas de los regioerrores y del comonomero de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

La isotacticidad se determinó a nivel de tríadas y se informó como el porcentaje de secuencias de tríadas isotácticas (mm) con respecto a todas las secuencias de tríadas:

$$\% [mm] = 100 * (mm / (mm + mr + rr))$$

en la que mr representa la suma de las secuencias de tríadas reversibles mr y rm.

- 5 La presencia de regioerrores en eritro 2,1 se indicó por la presencia de los dos sitios metilo a 17,7 y 17,2 ppm, y se confirmó por otros sitios característicos.

No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regioerrores.

La cantidad de regioerrores en eritro 2,1 se cuantificó usando la integral media de los dos sitios metilo característicos a 17,7 y 17,2 ppm:

10 
$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

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

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

- 15 La cantidad total de propeno se cuantificó como la suma de propeno insertado (1,2) primario y el resto de regioerrores presentes:

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

El porcentaje molar de los regioerrores de eritro 2,1 se cuantificó con respecto a todo el propeno:

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

- 20 Se observaron las señales características correspondientes a la incorporación de alfa-olefina C<sub>5-12</sub>. Se cuantificó la cantidad de alfa-olefina C<sub>5-12</sub> aislada incorporada en las secuencias de PPC5-12PP usando la integral de los sitios correspondientes responsables de una serie de sitios indicadores por comonomero.

La cantidad de 1-hexeno aislado incorporado en las secuencias de PPHPP se cuantificó usando la integral de los

$$H = I[\alpha B4] / 2$$

sitios αB4 a 44,1 ppm, que explica el número de sitios indicadores por comonomero:

- 25 Con los sitios indicativos de la incorporación consecutiva no observada, el contenido total de comonomero de 1-hexeno se calculó únicamente sobre esta cantidad:

$$H_{total} = H$$

La cantidad de 1-octeno aislado incorporado en las secuencias de PPOPP se cuantificó usando la integral de los sitios αB6 a 44,0 ppm, lo que explica el número de sitios indicadores por comonomero:

$$O = I[\alpha B6] / 2$$

Con los sitios indicativos de la incorporación consecutiva no observada, el contenido total de comonomero de 1-octeno se calculó únicamente sobre esta cantidad:

$$O_{total} = O$$

- 5 Se observaron las señales características correspondientes a la incorporación de etileno. Se cuantificó la cantidad de etileno aislado incorporada en las secuencias de PPEPP usando la integral de los sitios  $S\alpha\gamma$  a 37,8 ppm responsables de una serie de sitios indicadores por comonomero.

$$E = I[S\alpha\gamma] / 2$$

- 10 La cantidad incorporada consecutivamente de etileno en las secuencias PPEPP se cuantificó usando la integral del sitio  $S\beta\delta$  a 26,9 ppm, que explica el número de sitios indicadores por comonomero:

$$EE = IS\beta\delta$$

- 15 Los sitios indicativos de otros tipos de incorporación de etileno, por ejemplo, PPEPEPP y PPEEEPP, se cuantificaron a partir de señales características como EPE y EEE, y se contabilizaron de manera similar a las secuencias de PPEPP. El contenido total de comonomero de etileno se calculó basándose en la suma de etileno aislado, incorporado de manera consecutiva y no consecutiva:

$$E_{total} = E + EE + EPE + EEE$$

La fracción molar total de comonomero en el polímero se calculó como:

$$f_E = ( E_{total} / ( E_{total} + P_{total} + C_{5-12; total} ) )$$

$$f_{C5-12} = ( E_{total} / ( E_{total} + P_{total} + C_{5-12; total} ) )$$

- 20 El porcentaje molar de incorporación de comonomero en el polímero se calculó a partir de la fracción molar de acuerdo con:

$$\% \text{ molar de } [C_{5-12}] = 100 * f_{c5-12}$$

$$\% \text{ molar de } [E] = 100 * f_E$$

El porcentaje en peso de incorporación de 1-hexeno y etileno en el polímero se calculó a partir de la fracción molar de acuerdo con:

25  $\% \text{ en peso de } [H] = 100 * (f_H * 84,16) / ((f_E * 28,05) + ((f_H * 84,16) + ((1-(f_E + f_H)) * 42,08))$

$\% \text{ en peso de } [E] = 100 * (f_E * 28,05) / ((f_E * 28,05) + ((f_H * 84,16) + ((1-(f_E + f_H)) * 42,08)).$

El porcentaje en peso de incorporación de 1-octeno y etileno en el polímero se calculó a partir de la fracción molar de acuerdo con:

$$\% \text{ en peso de [O]} = 100 * (f_o * 112,21) / ((f_E * 28,05) + ((f_o * 112,21) + ((1-(f_E + f_o)) * 42,08))$$

$$\% \text{ en peso de [E]} = 100 * (f_E * 28,05) / ((f_E * 28,05) + ((f_o * 112,21) + ((1-(f_E + f_o)) * 42,08)).$$

5 **2. Cantidad de compuestos solubles en xileno (XS, % en peso)**

La cantidad de compuestos solubles en xileno se determinó a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; primera edición; 1-07-2005.

**3. MFR (230 °C, 2,16 kg)**

El caudal de fusión MFR (230 °C, 2,16 kg) se midió de acuerdo con la norma ISO 1133 (230 °C, carga de 2,16 kg).

10 **4. Temperatura de fusión (T<sub>f</sub>) y entalpía de fusión (ΔH<sub>f</sub>), temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) y entalpía de cristalización (ΔH<sub>c</sub>):**

Medida con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. La DSC se lleva a cabo de acuerdo con la norma ISO 3146/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperaturas de +23 a +210 °C. La temperatura de cristalización y la entalpía de cristalización se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y la entalpía de fusión se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento. Las temperaturas de fusión y de cristalización se tomaron como los máximos de endotermas y exotermas.

15

**5. Turbidez**

20 La turbidez se determinó de acuerdo con la norma ASTM D 1003-07 en placas de 60 x 60 x 2 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2 usando una temperatura de fusión de 200 °C.

**6. Transparencia y claridad**

Se determinaron de acuerdo con la norma ASTM D1003-00 en placas de 60 x 60 x 2 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2 usando una temperatura de fusión de 200 °C.

**7. Temperatura de inicio del sellado (SIT):**

25 El método determina el intervalo de temperaturas de sellado (intervalo de sellado) de las películas de polímero. El intervalo de temperaturas de sellado es el intervalo de temperaturas, en el que las películas se pueden sellar de acuerdo con las condiciones que se dan a continuación.

30 El límite inferior (temperatura de inicio del termosellado (SIT)) es la temperatura de sellado a la que se logra una resistencia de sellado > 1 N. El límite superior (temperatura de finalización del sellado (SET)) se alcanza cuando las películas se adhieren al dispositivo de sellado. El intervalo de sellado se determina en un dispositivo DTC de ensayo de la adhesión en caliente Modelo 52-F/201 con una película de una sola capa de 25 μm de espesor con los siguientes parámetros adicionales:

Anchura de la muestra:	25 mm
Presión de sellado:	0,66 N/mm <sup>2</sup>
Tiempo de sellado:	1 segundo
Tiempo de enfriamiento:	30 segundos

(Tiempo de enfriamiento: tiempo entre el sellado y el ensayo (midiendo la resistencia del sellado). Las películas se enfrían a la temperatura ambiente durante 30 s).

Velocidad de desprendimiento:	42 mm/s
Temperatura inicial:	80 °C
Temperatura final:	150 °C

35 La película de una sola capa se pliega o se lamina sobre sí misma y, a continuación, se sella una zona de la película superpuesta a cada temperatura de la barra de sellado y se determina la resistencia (fuerza) de sellado en cada

etapa.

8. La **viscosidad intrínseca** se mide de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135 °C).

5 **9. Cálculo del contenido de comonómero, compuestos solubles en xileno XS y MFR (2,16 kg, 230 °C) de las fracciones de polímero de propileno individuales P2 y P3, respectivamente**

**Cálculo** del contenido de comonómero de la fracción de polímero de propileno P2:

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

en la que

- 10 w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1 de la mezcla de fracciones de polímero de propileno P1 y P2;
- w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2 de la mezcla de fracciones de polímero de propileno P1 y P2;
- C(P1) es el contenido de comonómero [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1,
- 15 C(P1 + P2) es el contenido de comonómero [en % en peso] de la mezcla de fracciones de polímero de propileno P1 y P2;
- C(P2) es el contenido de comonómero calculado [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2.

**Cálculo** de la cantidad de compuestos solubles en xileno XS de la fracción de polímero de propileno P2:

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

20 en la que

- w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1 de la mezcla de fracciones de polímero de propileno P1 y P2;
- w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2 de la mezcla de fracciones de polímero de propileno P1 y P2;
- 25 XS(P1) es la cantidad de compuestos solubles en xileno XS [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1;
- XS(P1+P2) es la cantidad de compuestos solubles en xileno XS [en % en peso] de la mezcla de fracciones de polímero de propileno P1 y P2;
- 30 XS(P2) es la cantidad calculada de compuestos solubles en xileno XS [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2.

**Cálculo** del caudal de fusión MFR<sub>2</sub> (230 °C) de la fracción de polímero de propileno MFR2:

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

en la que

- 35 w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1 de la mezcla de fracciones de polímero de propileno P1 y P2;

- w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2 de la mezcla de fracciones de polímero de propileno P1 y P2;
- MFR(P1) es el caudal de fusión MFR2 (230 °C) [en g/10 min] de la fracción de polímero de propileno P1;
- MFR(P1+P2) es el caudal de fusión MFR2 (230 °C) [en g/10 min] de la mezcla de fracciones de polímero de propileno P1 y P2;
- MFR(P2) es el caudal de fusión calculado MFR2 (230 °C) [en g/10 min] de la fracción de polímero de propileno P2.

**Cálculo** del contenido de comonomero de la fracción de polímero de propileno P3:

$$\frac{C(P1 + P2 + P3) - w(P1 + P2) \times C(P1 + P2)}{w(P3)} = C(P3) \quad (IV)$$

10 en la que

- w(P1+P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la cantidad de fracciones de polímero de propileno P1 y P2 de la mezcla de fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3;
- w(P3) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P3 de la mezcla de fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3;
- 15 C(P1+P2) es el contenido de comonomero [en % en peso] de la mezcla de fracciones de polímero de propileno P1 y P2;
- C(P1+P2+P3) es el contenido de comonomero [en % en peso] de la mezcla de fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3;
- 20 C(P3) es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P3.

## II. Preparación de las muestras

Se han preparado muestras de polipropileno. El catalizador usado en el proceso de polimerización era un catalizador de metalloceno según lo descrito en el Ejemplo 10 del documento WO 2010/052263A1.

Las condiciones de reacción se resumen en la Tabla 1:

	<b>Ejemplo</b>	<b>CE1</b>	<b>CE2</b>	<b>CE3</b>	<b>CE4</b>	<b>CE5</b>	<b>IE1</b>	<b>IE2</b>	<b>IE3</b>	<b>IE4</b>
<b>Bucle</b>	Temperatura del reactor (°C)	70	70	70	70	70	70	70	70	75
	MFR2 (g/10 min)	4,3	4,0	4,7	3,8	4,3	3,3	3,0	4,3	4,0
	Contenido de C6 (% en peso)	0	1,2	1,3	1,4	0	1,6	1,8	1,7	0
	% de bucle dividido/(bucle+GPR1)	34	45	47	44	34	46	45	49	49
	División con respecto a la mezcla del reactor final (%)	34	45	41	38	29	30	30	38	29
<b>GPR1</b>	Temperatura del reactor (°C)	85	85	85	85	85	85	85	85	85
	MFR2 (g/10 min)	13	8,4	8,7	8,9	13	9,8	9,9	9,7	7,1
	Contenido de C6 (% en peso)	3,9	4,9	4,9	4,8	3,9	4,5	4,4	4,9	4,4
	Contenido de C6 calculado en la fracción de GPR (% en peso)	5,9	7,3	7,1	7,0	5,9	6,3	6,0	6,8	8,6
	% de GPR1 dividido/(bucle+GPR1)	66	55	53	56	66	54	55	51	51
	División con respecto a la mezcla del reactor final (%)	66	55	47	49	56	36	36	39	31
<b>GPR2</b>	Temperatura del reactor (°C)			80	80	80	80	80	80	80
	GPR2 de alimentación de proporción C2/C3 (kg/kg)			0	0,15	0,28	0,3	0,3	0,3	0,2
	% de división			12	13	15	34	34	23	40

25 Las propiedades de las composiciones de polipropileno preparadas se resumen en la Tabla 2. El rendimiento de sellado se midió en una película de una sola capa.

Tabla 2

Ej.	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	IE1	IE2	IE3	IE4
<b>C6 (% en peso – RMN)</b>	3,5	4,4	3,7	4	2,8	3,3	3,4	4,2	3,1
<b>C2 (% en peso – RMN)</b>	0	0	0	0,4	1,3	3,4	3,3	2,1	2,5
<b>C6 (% molar – RMN)</b>	1,8	2,3	1,9	2	1,4	1,7	1,7	2,2	1,6
<b>C2 (% molar – calc.)</b>	0	0	0	0,6	1,9	5,0	4,9	3,2	3,7
<b>Comonomero total (% molar)</b>	1,8	2,3	1,9	2,6	3,3	6,7	6,6	5,4	5,3
<b>C6 en XS (% en peso – RMN)</b>					0,2	0,2	1,1	1,4	1,4
<b>C2 en XS (% en peso – RMN)</b>					8,5	10,1	9,6	9,1	6,1
<b>XS (% en peso)</b>	1,41	7,4	0,97	5,8	16	34,1	34,1	22,9	40,4
<b>VISCOSIDAD INTRÍNSECA DE XS (dl/g)</b>	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	0,98	1,04	0,96	1,24
<b>DSC de todo el material</b>									
<b>Tf (°C)</b>	149	141	140,3	134	148	134,5	135	133,8	148,7
<b>Tc (°C)</b>	101,2	100,4	105,2	98,1	98,3	95,3	94,5	96,5	98,5
<b>RENDIMIENTO DE SELLADO</b>									
<b>TEMPERATURA DE INICIACIÓN DEL SELLADO (°C)</b>	108	102	110	104	104	88	88	90	88
<b>TEMPERATURA DE FINALIZACIÓN DEL SELLADO (°C)</b>	128	122	110	104	125	116	118	118	132
<b>Tf-SIT (°C)</b>	41	39	30,3	30	44	46,5	47	43,8	60,7
<b>HTC en IM 60 x 60 x 2 mm</b>									
<b>% DE TURBIDEZ</b>	81,6	87	80,8	82,5	78,3	63,4	62,7	71,2	61,6
<b>% DE CLARIDAD</b>	81,7	82,6	90,2	91,7	87,5	94,3	96	96,9	97,1

Según lo demostrado por los datos de la Tabla 2, las composiciones poliméricas de acuerdo con la presente invención tienen mejores propiedades de sellado y ópticas.



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de polipropileno que comprende unidades comonoméricas derivadas de etileno en una cantidad del 0,5 % en peso al 25 % en peso, y de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en una cantidad del 1,0 % molar al 3,0 % molar, teniendo la composición de polipropileno una cantidad de compuestos solubles en xileno (XS), determinada a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152, primera edición, 01-07-2005, del 20 % en peso al 42 % en peso, y los compuestos solubles en xileno tienen una cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno del 4 % en peso al 50 % en peso,

en la que se satisface la siguiente relación:

$$[C2(XS) \times XS/100] / C2(\text{total}) \geq 0,9$$

- 10 en la que

C2(XS) es la cantidad en % en peso de las unidades comonoméricas derivadas de etileno de los compuestos solubles en xileno;

XS es la cantidad en % en peso de compuestos solubles en xileno de la composición de polipropileno, determinada a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; primera edición; 1-07-2005.

- 15 C2(total) es la cantidad en % en peso de las unidades comonoméricas derivadas de etileno de la composición de polipropileno.

2. La composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> se selecciona de 1-hexeno, 1-octeno o cualquier mezcla de los mismos.

- 20 3. La composición de polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que los compuestos solubles en xileno contienen una cantidad de unidades comonoméricas que se derivan de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> del 0,01 % molar al 2,0 % molar, más preferentemente del 0,05 % molar al 1,0 % molar.

- 25 4. La composición de polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad total de unidades comonoméricas, más preferentemente de las unidades comonoméricas derivadas de etileno y al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub>, en la composición de polipropileno es preferentemente del 1,7 % molar al 33 % molar, más preferentemente del 2,5 % molar al 14 % molar.

5. La composición de polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polipropileno es una mezcla, preferentemente una mezcla de reactor, que comprende las siguientes fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3:

- 30 P(1), un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende unidades comonoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en una cantidad de menos del 1,0 % molar;

(P2), un copolímero de propileno que comprende unidades comonoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en una cantidad del 2,0 % molar al 7,0 % molar; y

(P3), un copolímero de propileno que comprende unidades comonoméricas derivadas de etileno en una cantidad del 4 % en peso al 50 % en peso.

- 35 6. Una película de polímero que comprende la composición de polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.

7. La película de polímero de acuerdo con la reivindicación 6, que tiene una temperatura de iniciación del sellado SIT de 110 °C o inferior, más preferentemente de 100 °C o inferior, y/o que satisface la siguiente relación:

$$T_f - SIT \geq 35 \text{ °C}$$

- 40

en la que

T<sub>f</sub> es la temperatura de fusión de la película de polímero determinada de acuerdo con la descripción, SIT es la temperatura de iniciación del sellado de la película de polímero determinada de acuerdo con la descripción.

- 45 8. Un proceso de preparación de la composición de polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende:

- (i) preparar como primera fracción de polímero de propileno un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende unidades comonoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en un primer reactor de polimerización PR1;
- 5 (ii) transferir la primera fracción de polímero de propileno obtenida en el primer reactor de polimerización a un segundo reactor de polimerización PR2 y preparar una segunda fracción de polímero de propileno mediante la polimerización de propileno y al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en presencia de la primera fracción de polímero de propileno, obteniéndose de este modo una mezcla de reactor de la primera y la segunda fracción de polímero de propileno;
- 10 (iii) transferir la mezcla del reactor de la etapa (ii) a un tercer reactor de polimerización PR3 y preparar una tercera fracción de polímero de propileno mediante la polimerización del propileno y del etileno en presencia de la mezcla del reactor de la etapa (ii), obteniéndose así una mezcla de reactor de la primera, segunda y tercera fracción de polímero de propileno.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la división entre la primera fracción de polímero de propileno de PR1 y la segunda fracción de polímero de propileno de PR2 es de 70/30 a 30/70, más preferentemente de 60/40 a 40/60; y/o en el que la división entre la mezcla de reactor de la etapa (ii) y la tercera fracción de polímero de propileno de PR3 es de 80/20 a 50/50, más preferentemente de 80/20 a 55/45.
- 15 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que el primer reactor de polimerización PR1 es un reactor de suspensión, preferentemente un reactor de bucle, y el segundo y tercer reactor de polimerización son ambos un reactor de fase gaseosa.
- 20 11. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que se usa un catalizador de un solo sitio en al menos uno de los reactores de polimerización PR1 a PR3.
12. Uso de la composición de polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 para la preparación de un envase termosellado.