

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 195**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/06** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08L 23/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2013 E 13169782 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2808352**

54 Título: **Polipropileno bimodal para películas hechas por colada o una película metalizada en donde el polipropileno comprende dos fracciones que difieren en el contenido de comonomeros**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.12.2017**

73 Titular/es:

**ABU DHABI POLYMERS CO. LTD (BOROUGE)  
LLC. (50.0%)  
Sheikh Khalifa Energy Complex, P.O. Box 6925,  
Corniche Road  
Abu Dhabi , AE y  
BOREALIS AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PRIATMOKO, JOKO y  
GALIATSATOS, VASSILIOS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 646 195 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

Polipropileno bimodal para películas hechas por colada o una película metalizada en donde el polipropileno comprende dos fracciones que difieren en el contenido de comonómeros

5 La presente invención está dirigida a un copolímero de propileno bimodal aleatorio, a composiciones con el mismo, al uso para elaborar películas hechas por colada y películas metalizadas y su elaboración.

10 Las películas de copolímeros de propileno aleatorios se utilizan en una amplia variedad de áreas, por ejemplo, en el envasado de alimentos, tales como películas de envoltura y recipientes. Dichas películas son conocidas por sus propiedades bien equilibradas como fuerza, rigidez, transparencia y resistencia al impacto, entre otras. Las películas metalizadas también se usan como material de envasado, por ejemplo, en la forma de una estructura de película de polipropileno/papel de aluminio en capas.

15 Típicamente, las películas producidas a partir de resinas de polipropileno aleatorio, que contienen etileno como comonómero, tienen un solo punto de fusión, cuyo valor es inversamente proporcional a la concentración del comonómero. Dicho único punto de fusión implica la presencia de una población uniforme de cristalitas que se funden alrededor de dicho punto de fusión. Este comportamiento limita las propiedades mecánicas y de superficie de las películas producidas a partir de dicha resina, lo cual a su vez limita su aplicabilidad en mercados tales como el envasado de alimentos.

20 Además, las películas producidas a partir de las resinas de polipropileno que tienen un componente de material soluble en xileno (XS) moderado a alto no se pueden metalizar exitosamente. La presencia de un material altamente atáctico, de bajo peso molecular, interfiere con el proceso de metalización, dando como resultado una deposición pobre de la capa de metal. La presencia de una buena capa metalizable es necesaria en mercados tales como el envasado de alimentos. En US 2005/0113517 se divulga una película de múltiples capas orientadas biaxialmente, basada en poliolefinas, que tiene por lo menos una capa superficial que comprende un copolímero de bloques de propileno-etileno aleatorio, que comprende entre 30 y 70% en peso de un componente de copolímeros de propileno-etileno aleatorio que tiene un contenido de etileno de entre 1 y 7% en peso y entre 70 y 30% en peso de un componente de copolímeros de propileno-etileno aleatorios de baja cristalinidad o amorfo.

25 En US 2004/0181024 A1 se divulga un copolímero de polipropileno aleatorio producido en un solo reactor con un catalizador de metaloceno. La resina del arte previo tiene un bajo XS, una característica considerada crítica para la metalizabilidad de películas. Aunque la metalizabilidad de dicha película mejora, el coeficiente de fricción (COF), la maquinabilidad y la procesabilidad de la película habitualmente no son suficientemente buenos.

30 Un COF alto dificulta el uso exitoso de películas de polipropileno no modificadas en los equipos de envasado automáticos. Por ello, tradicionalmente se agregan aditivos de deslizamiento a los componentes poliméricos de la película para disminuir el COF y proporcionar una maquinabilidad mejorada. La mayoría de los aditivos de deslizamiento usados para disminuir el COF de las películas de polipropileno son migratorios, tales como amidas grasas, erucamida y oleamida. La eficacia de estos aditivos depende de su capacidad para migrar a la superficie de la película. Adicionalmente, la presencia de los tipos de aditivos de deslizamiento de amidas grasas, erucamida y oleamida da como resultado efectos de aspecto adversos sobre la superficie de la película que se manifiestan como un aumento de la turbidez, una disminución del brillo y la presencia de estrías. Los tipos de aditivos de deslizamiento de amidas grasas, erucamida y oleamida también afectan adversamente la humectabilidad y adhesión de los recubrimientos de metales aplicados sobre la superficie de la película.

40 Aún más, cuando se usan terpolímeros, surge un problema de costo porque habitualmente dichas resinas son más costosas que los polipropilenos que solo contienen una clase de comonómero, en particular solo etileno.

45 Por consiguiente, el objeto de la presente invención consiste en superar las desventajas del estado del arte, es decir, mejorar las propiedades mecánicas y de superficie de una película elaborada a partir de una resina con una sola Tm. En particular, el objeto consiste en mejorar la temperatura de termosellado, la procesabilidad y la maquinabilidad, y en mejorar o por lo menos conservar la propiedad de tracción, la rigidez, el COF. Aún más, un objeto consiste en producir una película que presente una buena metalizabilidad, un bajo coeficiente de fricción (COF), una maquinabilidad y procesabilidad mejoradas. Al mismo tiempo, mejora la eficiencia en cuanto al costo de los procesos de producción.

50 El hallazgo de la presente invención es que un copolímero de propileno-etileno aleatorio que exhibe una distribución bimodal de puntos de fusión da como resultado una película con mejoras en la temperatura de termosellado, la procesabilidad, la metalizabilidad y, al mismo tiempo, mejora o conserva una buena propiedad de tracción de la película.

Esta nueva resina, que es el resultado de un proceso bimodal propiedad de los autores, tiene dos poblaciones de cristalitas distintos, cuya presencia afecta a dichas propiedades mecánicas y de superficie de las películas. Además, el copolímero de propileno-etileno bimodal aleatorio tiene un menor costo en comparación con los terpolímeros de propileno, etileno y buteno del arte anterior.

5 Un hallazgo adicional de la presente invención comprende una combinación de un copolímero de propileno-etileno bimodal aleatorio catalizado por Ziegler-Natta con un componente de polietileno de alta densidad (HDPE) que produce una película que presenta una buena metalizabilidad, un bajo coeficiente de fricción (COF), una maquinabilidad y procesabilidad mejoradas con un costo relativamente bajo. Sorprendentemente, la presencia de un XS moderado no afecta la metalizabilidad de una manera adversa. Por lo tanto, la presente solicitud se relaciona con  
10 un copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP), que tiene

(a) un índice de velocidad de masa fundida MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de entre 5 y 15 g/10 min,

(b) un contenido de etileno entre 1 y 10% en peso, basado en el peso del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP),

15 (c) dos temperaturas de fusión (Tm) determinadas mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) de acuerdo con la norma ISO 11357-3 que son diferentes entre sí, y

en donde el contenido de material soluble en xileno frío (XCS) en el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) es igual o inferior a un 12% en peso y comprende una fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) y una fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2) a una relación de pesos [(R-PP1)/(R-PP2)] de  
20 30/70 a 70/30, en donde

(d) el contenido de etileno de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) es igual o diferente del contenido de etileno de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2).

Además, la presente invención se relaciona con composiciones que contienen a dicho copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP), en particular para producir películas hechas por colada y películas metalizables. Aún más,  
25 la presente invención se relaciona con un proceso para elaborar dicho copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP), composiciones y películas.

De aquí en adelante la invención se describirá con más detalle.

El término "aleatorio" indica que el comonomero etileno del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) está distribuido aleatoriamente dentro del copolímero de propileno. El término aleatorio se define de acuerdo con IUPAC  
30 (Glosario de términos básicos de la ciencia de los polímeros; recomendaciones de IUPAC1996).

El término "copolímero de propileno-etileno aleatorio" indica que el copolímero solamente consiste en dos unidades de monómeros, es decir, la unidad de propileno y la unidad de etileno. En otras palabras, el copolímero de propileno-etileno aleatorio de acuerdo con esta invención no contiene otros comonomeros y por consiguiente quedan excluidos los terpolímeros. Además el término "copolímero de propileno-etileno aleatorio", de acuerdo con esta invención,  
35 excluye todos los sistemas heterofásicos. En otras palabras, el copolímero de propileno-etileno aleatorio de acuerdo con esta invención no comprende una fase elastomérica.

El copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) presenta dos temperaturas de fusión (Tm). La temperatura de fusión (Tm) se determina mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) de acuerdo con la norma ISO 11357-3.

40 Se cree que la temperatura de fusión (Tm) bimodal surge a partir de dos poblaciones de cristalitas distintos dentro del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP).

Sin embargo, el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) además puede comprender aditivos, como se describirá a continuación.

Por ende, una primera forma de realización de la presente invención se describe como un copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP), que tiene

45 (a) un índice de velocidad de masa fundida MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de entre 5 y 15 g/10 min,

(b) un contenido de etileno de entre 1 y 10% en peso, y

(c) dos temperaturas de fusión ( $T_m$ ) determinadas mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) de acuerdo con la norma ISO 11357-3 que son diferentes entre sí.

5 Preferiblemente, la temperatura de fusión ( $T_m$ ) más alta difiere de la temperatura de fusión ( $T_m$ ) más baja en por lo menos 4 °C, más preferiblemente en el rango entre 5 y 40 °C, más preferiblemente entre 5 y 20 °C, aún más preferiblemente en el rango entre 5 y 15 °C.

Por ejemplo, la temperatura de fusión ( $T_m$ ) más alta puede variar en un rango entre 142 y 165°C, preferiblemente entre 142 y 155°C, más preferiblemente entre 146 y 152 °C.

Por ejemplo, la temperatura de fusión ( $T_m$ ) más baja puede variar en un rango entre 125 y menos de 141 °C, preferiblemente entre 130 y menos de 141 °C, más preferiblemente entre 137 y 141 °C.

10 Sin embargo, se prefiere que las temperaturas de fusión ( $T_m$ ) difieran entre sí en por lo menos 4 °C.

El contenido de materiales solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) preferiblemente es igual o menor que 10% en peso, más preferiblemente en el rango entre 1,0 y 9,0% en peso, por ejemplo, en el rango entre 2,0 y 8,0% en peso. El porcentaje en peso se basa en el peso total del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP).

15 La cantidad de material soluble en xileno frío (XCS) indica que el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) preferiblemente está libre de cualquier componente de polímeros elastomérico, tal como una goma de etileno propileno. En otras palabras, el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) no será un polipropileno heterofásico, es decir, un sistema que consiste en una matriz de polipropileno en el cual hay una fase elastomérica dispersa en la forma de inclusiones. Dichos sistemas se destacan por un contenido de material soluble en xileno frío bastante alto.

20 La presencia de una segunda fase, o las denominadas inclusiones, son visibles, por ejemplo, mediante microscopía de gran resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en el DMTA, se puede identificar la presencia de una estructura de múltiples fases por la presencia de por lo menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

25 Por lo tanto, se prefiere que el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con esta invención no tenga una temperatura de transición vítrea inferior a -30 °C, preferiblemente inferior a -25 °C, más preferiblemente inferior a -20 °C.

Por ende, la invención también abarca una forma de realización de un copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP), que tiene

30 (a) un índice de velocidad de masa fundida MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de entre 5 y 15 g/10 min,

(b) un contenido de etileno de entre 1 y 10% en peso,

(c) dos temperaturas de fusión ( $T_m$ ) determinadas mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) de acuerdo con la norma ISO 11357-3 que son diferentes entre sí, y

35 con lo cual el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) comprende una fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) y una fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2) a una relación de pesos [(R-PP1)/(R-PP2)] de entre 30/70 y 70/30, en donde

(d) el contenido de etileno de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) es igual o diferente del contenido de etileno de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2).

40 El copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con la presente invención comprende, preferiblemente comprende como únicos componentes poliméricos, más preferiblemente consiste en, entre 30 y 70% en peso de R-PP1, preferiblemente entre 30 y 60% en peso de R-PP1, más preferiblemente entre 40 y 50% en peso de R-PP1, y entre 70 y 30% en peso de R-PP2, preferiblemente entre 60 y 40% en peso, más preferiblemente entre 60 y 50% en peso de R-PP2.

45 El copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) tiene un índice de velocidad de masa fundida MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el rango entre 5 y 15 g/10 min, más preferiblemente entre 5 y 11 g/10 min, aún más preferiblemente en el rango entre 7 y 9 g/10 min.

## ES 2 646 195 T3

En una forma de realización preferida, el índice de velocidad de masa fundida MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de ambas fracciones, R-PP1 y R-PP2, es aproximadamente igual.

5 En otra forma de realización, el índice de velocidad de masa fundida MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de la fracción R-PP1 difiere del índice de la fracción R-PP2, tal como en un valor entre 0,1 y 5,0 g/10 min, preferiblemente entre 0,1 y 3,0 g/10 min.

El copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con la presente invención preferiblemente tiene un contenido total de etileno en el rango entre 1 y 10% en peso, más preferiblemente en el rango entre 1,6 y 8,2% en peso, aún más preferiblemente en el rango entre 1,6 y 6% en peso, y más preferiblemente entre 2 y 6% en peso. El porcentaje en peso se basa en el peso total del copolímero de propileno aleatorio (R-PP).

10 El copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) comprende dos fracciones de copolímeros de propileno-etileno aleatorio, R-PP1 y R-PP2, que difieren o son iguales entre sí en cuanto a su contenido de comonómeros, es decir, su contenido de etileno. Preferiblemente, su contenido de etileno difiere entre 0 y 5% en peso. Por ejemplo, el contenido de etileno de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) difiere del contenido de etileno de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2) en un rango entre 0 y 2,55% en peso, o preferiblemente en un rango entre 0 y 1,45% en peso o preferiblemente entre 0,36 y 1,45% en peso.

15 En una forma de realización, una fracción, R-PP1, tiene un contenido de etileno que varía en un rango entre 1 y 8% en peso, más preferiblemente en el rango entre 1,0 y 6% en peso, aún más preferiblemente en el rango entre 1,6 y 4,0% en peso, basado en el peso de R-PP1. La otra fracción, R-PP2, tiene entonces un contenido de etileno que varía en un rango de 1-10% en peso, más preferiblemente en el rango de 1-8% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 1,6-6,0% en peso, basado en el peso de R-PP2.

20 El contenido de materiales solubles en xileno frío (XCS) de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (PP1) que tiene el menor contenido de etileno en el comonómero preferiblemente es igual o menor que 10% en peso, más preferiblemente igual o menor que 8% en peso, tal como en el rango entre 2 y 8,0% en peso, como en el rango entre 2,8 y 6,0% en peso. El porcentaje en peso se basa en el peso total de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (PP1).

25 El contenido de materiales solubles en xileno frío (XCS) de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (PP2) preferiblemente es igual o menor que 12% en peso, tal como en el rango entre 2,0 y 12% en peso, como en el rango entre 2,8 y 11,5% en peso, por ejemplo en el rango entre 3,5 y 9,0% en peso. El porcentaje en peso se basa en el peso total de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (PP2).

30 En una forma de realización preferida el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) no está viscorreducido. Como es de conocimiento por el especialista en el arte, la viscorreducción se puede lograr, por ejemplo, mediante el uso de peróxido.

35 Dado que se cree que la temperatura de fusión ( $T_m$ ) bimodal surge a partir de dos poblaciones de cristalitos distintas dentro del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP), la invención también se puede describir con relación al proceso de producción. Por ende, otra forma de realización de la invención se relaciona con un copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las formas de realización precedentes, que se puede obtener mediante un proceso de polimerización sucesiva que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie, en donde dicho proceso comprende los pasos de

40 (A) polimerizar propileno y etileno en un primer reactor (R-1), y obtener dicha fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1),

(B) transferir dicha fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) y los comonómeros sin reaccionar del primer reactor a un segundo reactor (R-2),

(C) alimentar propileno y etileno en dicho segundo reactor (R-2),

45 (D) polimerizar el propileno y etileno en dicho segundo reactor (R-2) y en la presencia de dicha fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1), y obtener dicha fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2), es decir dicho copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) que comprende la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) y la fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2),

en donde además

50 (i) la temperatura en el primer reactor (R-1) preferiblemente es de entre 65 °C o más y 95 °C o menos, más preferiblemente entre 70 °C o más y 90 °C o menos,

(ii) la temperatura en el segundo reactor (R-2) preferiblemente comprende entre 75 °C o más y 100 °C o menos, más preferiblemente entre 80 °C o más y 95 °C o menos,

5 (iii) en el primer reactor (R-1) y el segundo reactor (R-2) la polimerización tiene lugar en la presencia de un sistema de catalizadores sólidos (SCS) que tiene un área superficial medida de acuerdo con la norma ASTM D 3662 menor que 30 m<sup>2</sup>/g,

en donde además

(I) dicho sistema de catalizadores sólidos (SCS) comprende

10 (Ia) un metal de transición seleccionado entre uno de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica (IUPAC), (Ib) un metal que se selecciona entre uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) y (Ic) un donante de electrones interno (ID).

15 La frase "cualquiera de las formas de realización precedentes" del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) que se describió antes en este contexto significa que cualquier limitación de las formas de realización anteriores, ya sea con respecto al índice de velocidad de masa fundida MFR2 (230 °C), a las temperaturas de fusión (T<sub>m</sub>) y/o al XCS, así como el contenido total de etileno o el contenido de etileno de cada una de sus fracciones o su fabricación, debe considerarse como explícitamente incluidas y divulgadas en esta descripción.

Una forma de realización adicional de la presente invención se relaciona con el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las formas de realización y combinaciones descritas antes para la elaboración de películas hechas por colada.

20 Una forma de realización adicional de la invención se relaciona con el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las formas de realización y combinaciones descritas antes para la elaboración de películas metalizables.

Una forma de realización adicional de la presente invención se relaciona con una película hecha por colada que comprende el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las formas de realización y combinaciones de los mismos que se describieron antes.

25 La frase "cualquiera de las formas de realización y combinaciones" del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) que se describió antes en este contexto significa que cualquier limitación de las formas de realización anteriores, ya sea con respecto al índice de velocidad de masa fundida MFR2 (230 °C), a las temperaturas de fusión (T<sub>m</sub>) y/o al XCS, así como el contenido total de etileno o el contenido de etileno de cada una de sus fracciones o su fabricación, debe considerarse como explícitamente incluidas y divulgadas en esta descripción.

30 Aún más, el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) para la preparación de la película hecha por colada puede contener aditivos conocidos en el arte, tales como antioxidantes, secuestrantes de ácidos, agentes de nucleación, agentes antibloqueantes y agentes antiestáticos. Típicamente, la composición no contiene más que 5,0% en peso, aún más preferiblemente no más que 3,0% en peso, tal como no más que 2,0% en peso de los aditivos mencionados en la presente.

35 Los aditivos preferido son agentes antibloqueantes, antioxidantes y/o secuestrantes de ácidos como se indicará con mayor detalle más adelante.

Una forma de realización adicional de la presente invención se relaciona con una composición de polipropileno que comprende

40 (a) entre 99 y 90% en peso del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las formas de realización y combinaciones de las mismas que se describieron precedentemente,

(b) entre 1 y 10% en peso de un polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene un índice de velocidad de masa fundida MFR2 (190 °C) de entre 15 y 45 g/10 min y una densidad de por lo menos 940 kg/m<sup>3</sup>, y (c) opcionalmente aditivos, por ejemplo secuestrantes de ácidos, antioxidantes y/o agentes antibloqueantes,

basado en el peso de la composición.

45 En la composición, se puede reemplazar el HDPE en parte o por completo con uno o más entre elastómeros de poliolefina, MAH (anhídrido maleico) polipropileno modificado y polietileno.

- 5 La frase "cualquiera de las formas de realización y combinaciones" del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) que se describió antes en este contexto significa que cualquier limitación de las formas de realización anteriores, ya sea con respecto al índice de velocidad de masa fundida MFR2 (230 °C), a las temperaturas de fusión (Tm) y/o al XCS, así como el contenido total de etileno o el contenido de etileno de cada una de sus fracciones o su fabricación, debe considerarse como explícitamente incluidas y divulgadas en esta descripción.
- Preferiblemente, la cantidad del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) es de entre 99 y 90% en peso, más preferiblemente entre 98 y 92% en peso, aún más preferiblemente entre 97 y 94% en peso.
- Preferiblemente, la cantidad de polietileno de alta densidad (HDPE) es de entre 1 y 10% en peso, más preferiblemente entre 1,5 y 7% en peso, aún más preferiblemente entre 2,5 y 4,0% en peso.
- 10 Se prefiere particularmente la adición de HDPE a la composición y es necesaria para la elaboración de una capa de cobertura metalizable para la producción de una película metalizable. Se comprenderá que el término "capa de cobertura" se refiere a una capa o superficie exterior de la película que será metalizada. Por ende, en el caso que la película metalizable sea una monocapa, dicha monocapa comprenderá la composición anterior, que comprende dicho HDPE.
- 15 Polietileno de alta densidad (HDPE)
- El polietileno (PE) usado de acuerdo con la presente invención es cristalino y no es soluble en xileno frío, es decir la solubilidad en xileno es del 2% o menos. En una forma de realización preferida, el polietileno (PE) es un polietileno de alta densidad (HDPE). El polietileno de alta densidad (HDPE) usado de acuerdo con la invención es bien conocido en el arte y se encuentra disponible comercialmente.
- 20 El polietileno de alta densidad (HDPE) preferiblemente tiene un índice de velocidad de masa fundida MFR2 (190 °C) de entre 15 y 45 g/10 min, preferiblemente entre 20 y 40 g/10 min, más preferiblemente entre 25 y 35 g/10 min.
- El polietileno de alta densidad (HDPE) típicamente tiene una densidad de por lo menos 940 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de por lo menos 945 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente por lo menos 955 kg/m<sup>3</sup>, aún más preferiblemente en el rango entre 945 y 970 kg/m<sup>3</sup>, aún más preferiblemente en el rango entre 950 y 965 kg/m<sup>3</sup>.
- 25 En una forma de realización, se prefiere que no contenga polietileno de alta densidad (HDPE). Dicha forma de realización es particularmente adecuada para preparar las películas hechas por colada de acuerdo con la presente invención.
- En otra forma de realización, se prefiere la presencia de un polietileno de alta densidad (HDPE). Dicha forma de realización es particularmente adecuada para preparar películas metalizadas. La película metalizable preferiblemente puede ser una película hecha por colada.
- 30 El polietileno (PE), es decir el polietileno de alta densidad (HDPE), se peletiza junto con el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) para formular la composición para preparar una película metalizable.
- Aditivos
- 35 La composición del copolímero de propileno-etileno aleatorio puede contener aditivos conocidos en el arte, tales como antioxidantes, secuestrantes de ácidos, agentes de nucleación, agentes antibloqueantes y agentes antiestáticos. Típicamente, la composición no contiene más que 5,0% en peso, aún más preferiblemente no más que 3,0% en peso, tal como no más que 2,0% en peso de los aditivos mencionados en la presente.
- 40 En una forma de realización de la invención, la composición de polipropileno comprende entre 0,1 y 5,0% en peso de uno o más aditivos seleccionados del grupo de un agente antibloqueante (AB), un antioxidante, un secuestrante de ácidos, un agente de nucleación y/o un agente antiestático. Los aditivos preferidos son agentes antibloqueantes, antioxidantes y/o secuestrantes de ácidos.
- En una forma de realización adicional se prefieren agentes antibloqueantes, antioxidantes y/o secuestrantes de ácidos, pero sin agentes de deslizamiento.
- 45 El coeficiente de fricción (COF) es una medida de la dificultad relativa con que una superficie se deslizará sobre la superficie adjunta. Cuanto mayor es la resistencia al deslizamiento, mayor es el valor del coeficiente de fricción (COF).

Se comprenderá que la adición de un aditivo es común en el arte. Por ende, se considera como divulgado y conocido por el especialista que se pueden agregar cualquiera de los aditivos mencionados en la presente, en las cantidades mencionadas en la presente, ya sea de manera individual o en combinación con otros a cualquiera de las composiciones de polipropileno y las combinaciones que se divulgan en la presente.

5 Los antioxidantes son de uso común en el arte, y los ejemplos son fenoles impedidos estéricamente (tal como CAS N° 6683-19-8, también comercializado como Irganox 1010 FFTM por BASF), antioxidantes basados en fósforo (tal como CAS N° 31570-04-4, también comercializado como Hostanox PAR 24 (FF)TM por Clariant, o Irgafos 168 (FF)TM por BASF), antioxidantes basados en azufre (tal como CAS N° 693-36-7, comercializado como Irganox PS - 802 FLTM por BASF), antioxidantes basados en nitrógeno (tal como 4,4'-bis(1,1'-dimetilbencil)difenilamina) o mezclas de antioxidantes.

10 Los secuestrantes de ácidos también son de uso común en el arte. Los ejemplos son estearatos de calcio, estearatos de sodio, estearatos de zinc, óxidos de magnesio y zinc, hidrotalcita sintética (por ejemplo, SHT, CAS N° 11097-59-9), lactatos y lactilatos, así como estearatos de calcio y zinc.

15 Los agentes antibloqueantes comunes son silicio natural tal como tierra de diatomeas (tal como CAS N° 6 0676-86-0 (SuperFlossTM), CAS N° 60676-86-0 (SuperFloss ETM) o CAS N° 60676-86-0 (Celite 499TM)), silicio sintético (tal como CAS N° 7631-86-9, CAS N° 7631-86-9, CAS N° 7631- 86-9, CAS N° 7631-86-9, CAS N° 7631-86-9, CAS N° 7631-86-9, CAS N° 112926-00-8, CAS N° 7631-86-9 o CAS N° 7631-86-9), silicatos (tal como silicato de aluminio (Caolín) CAS N° 1318-74-7, silicato de sodio y aluminio CAS N° 1344-00-9, caolín calcinado CAS N° : 92704-41-1, silicato de aluminio CAS N° 1327-36-2 o silicato de calcio CAS N° 1344-95-2), zeolitas sintéticas (tal como aluminosilicato de sodio y calcio hidrato CAS N°: 1344-01-0, CAS N° 1344-01-0 o aluminosilicato de sodio y calcio, hidrato CAS N° 1344-01-0)

20 Se prefiere especialmente que el agente antibloqueante (AB) sea un dióxido de silicona y/o silicato. Preferiblemente, el agente antibloqueante (AB) es un dióxido de silicona (SiO<sub>2</sub>), como un dióxido de silicona sintético. Típicamente, el dióxido de silicona tiene un volumen de poro en el rango entre 0,8 y 1,2 ml/g y/o un tamaño de partícula entre 3,5 y 6,0 µm.

25 Los agentes de nucleación también son conocidos en el arte. Se pueden seleccionar del grupo de benzoatos, tales como benzoato de sodio o litio, compuestos de sorbitol, tal como 2,4 di(metilbenciliden)sorbitol, compuestos basados en fósforo tal como di(4-ter-butilfenil)fosfato de sodio, pero también agentes de beta-nucleación tales como N,N'-dicitclohexil-2,6-naftalendicarboxiamida, colofonias tal como resinato de calcio y otros tal como talco.

30 Los agentes antiestáticos son asimismo conocidos en el arte. Se pueden seleccionar del grupo de ésteres de glicerilo tal como CAS N° 97593-29-8, CAS N° 97593-29 -8 o CAS N° 97593-29-8, aminas etoxiladas tal como Hostastat FA 18 TM de Clariant, amidas etoxiladas tal como N,N-bis(2-hidroxietyl)dodecanamida, antiestáticos permanentes tales como los grados de IrgastatTM de BASF, o productos basados en sorbitán, tal como monooleato de sorbitán.

35 Una forma de realización adicional de la presente invención se relaciona con una película metalizable que comprende la composición de polipropileno de acuerdo con la forma de realización descrita precedentemente, es decir la composición de polipropileno que comprende

(a) entre 99 y 90% en peso del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las formas de realización y combinaciones de las mismas que se describieron precedentemente,

40 (b) entre 1 y 10% en peso de un polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene un índice de velocidad de masa fundida MFR<sub>2</sub> (190 °C) de entre 15 y 45 g/10 min y una densidad de por lo menos 940 kg/m<sup>3</sup>, y (c) opcionalmente aditivos, por ejemplo secuestrantes de ácidos, antioxidantes y/o agentes antibloqueantes, pero preferiblemente sin uno o más agentes de deslizamiento;

basado en el peso de la composición.

45 En la composición, se puede reemplazar el HDPE en parte o por completo con uno o más entre elastómeros de poliolefina, PP modificado con MAH y cera de polietileno.

Todas las limitaciones y combinaciones de la forma de realización descrita precedentemente se consideran aquí como divulgadas en combinación con la película metalizable.

50 Una forma de realización adicional de la invención se relaciona con el uso del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) en la preparación de películas hechas por colada.

Otra forma de realización de la invención se relaciona con el uso del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) para la preparación de películas hechas por colada metalizables. La película metalizable preferiblemente puede ser una película hecha por colada.

5 Otra forma de realización de la invención se relaciona con el uso del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) en la preparación de composiciones de polipropileno adecuadas para la preparación de películas hechas por colada y/o películas hechas por colada metalizables.

10 Así, las películas hechas por colada o las películas hechas por colada metalizables pueden ser películas de monocapa, bicapa, triple capa o múltiples capas. La capa central de dichas películas puede ser un homo polipropileno que tiene un índice de velocidad de masa fundida (230 °C/2,16 kg) entre 6 y 12 g/10 min, preferiblemente entre 6 y 10 g/10 min. La temperatura de fusión preferiblemente es mayor que la del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) del recubrimiento.

15 Las propiedades ventajosas del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de la presente, es decir, las dos temperaturas de fusión (Tm) diferente o las temperatura de fusión (Tm) bimodales, son particularmente importantes para las propiedades de termosellado necesarias para la elaboración de las películas, preferiblemente las películas hechas por colada. Las dos temperaturas de fusión (Tm) permiten una menor temperatura de termosellado, lo cual es una ventaja para la producción y el procesamiento de películas. Al mismo tiempo, los módulos de tracción y la resistencia a la tracción son altos.

20 La capa de cobertura es importante para la película metalizable. Más preferiblemente, la capa de cobertura comprende la composición de polipropileno de acuerdo con la forma de realización descrita precedentemente, es decir, la composición de polipropileno que comprende

(a) entre 99 y 90% en peso del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las formas de realización y combinaciones de las mismas que se describieron precedentemente,

25 (b) entre 1 y 10% en peso de un polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene un índice de velocidad de masa fundida MFR2 (190 °C) de entre 15 y 45 g/10 min y una densidad de por lo menos 940 kg/m<sup>3</sup>, y (c) opcionalmente aditivos, por ejemplo secuestrantes de ácidos, antioxidantes y/o agentes antibloqueantes, pero preferiblemente sin uno o más agentes de deslizamiento;

basado en el peso de la composición.

La capa de cobertura que comprende la composición tiene una buena metalabilidad aún cuando el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) tiene un contenido moderado de materiales solubles en xileno.

30 Preparación del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP)

El copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de la presente se produce en un proceso de polimerización sucesiva. El término "proceso de polimerización sucesiva" indica que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se produce en por lo menos dos reactores conectados en serie. Más precisamente, el término "proceso de polimerización sucesiva" indica en la presente solicitud que el polímero del primer reactor (R-1), es decir la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio R-PP1, es transportado directamente con los comonomeros sin reaccionar al segundo reactor (R-2) en el cual se produce la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio R-PP2. Por lo tanto, un aspecto decisivo del presente proceso es la preparación del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) en dos reactores diferentes, en donde el material de reacción del primer reactor (R-1) es transportado directamente al segundo reactor (R-2), y por consiguiente el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) comprende dos fracciones diferentes, a saber, R-PP1 y R-PP2. Por lo tanto, el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor (R-1) y un segundo reactor (R-2). En una forma de realización específica, el proceso de la presente consiste en dos reactores de polimerización (R-1) y (R-2). El término "reactor de polimerización" indicará el lugar donde tiene lugar la polimerización principal. Por consiguiente, en el caso en que el proceso consista en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción que el proceso global comprende, por ejemplo, un paso de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" solo es una formulación de cierre en vista de los principales reactores de polimerización. En el caso que comprenda un reactor de prepolimerización, R-PP1 significa la suma de los copolímeros producidos en el reactor de prepolimerización y el primer reactor de polimerización (R-1).

50 El primer reactor (R-1) preferiblemente es un reactor de lechada (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque por lotes agitado o reactor de bucle, continuo o simple, que opere a granel o por lechada. El granel significa una polimerización en un medio de reacción que comprende por lo menos un 60% (peso/peso), preferiblemente un 100%, del monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de lechada (SR) preferiblemente es un reactor de bucle (LR) (granel).

- 5 El segundo reactor (R-2), y cualquier reactor subsiguiente, preferiblemente comprende un reactor en fase gaseosa (GPR). Dichos reactores en fase gaseosa (GPR) pueden comprender cualquier reactor de lecho fluido o mixto mecánicamente. Preferiblemente, los reactores en fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor en lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de por lo menos 0,2 m/seg. Por consiguiente, se podrá apreciar que el reactor en fase gaseosa es un reactor tipo lecho fluidizado, preferiblemente con un agitador mecánico.
- Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso "en bucle de fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocida por tecnología BORSTAR®) que se describe, por ejemplo, en la literatura de patentes, tal como en EP 0 887 379 o en WO 92/12182.
- 10 Preferiblemente en el primer reactor (R-1), preferiblemente en el reactor de lechada (SR), como en el reactor de bucle (LR), la temperatura es mayor que 65 °C, preferiblemente 68 °C o más, aún más preferiblemente en el rango entre 65 °C o más y 95 °C o menos, aún más preferiblemente en el rango entre 65 °C o más y 90 °C o menos, más preferiblemente en el rango de 65-80 °C y más preferiblemente en el rango de 70-75 °C.
- 15 La presión en el primer reactor (R-1), preferiblemente en el reactor de lechada (SR), tal como en el reactor de bucle (LR), se encuentra en el rango entre 25 bar y 80 bar, preferiblemente entre 30 bar y 70 bar, más preferiblemente entre 40 y 60 bar. Se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.
- Subsiguientemente, la mezcla de reacción del primer reactor (R-1) se transfiere al segundo reactor (R-2), es decir, al reactor en fase gaseosa (GPR-1), con lo cual la temperatura en el segundo reactor (R2) preferiblemente se encuentra en el rango entre 75 °C o más y 100 °C, más preferiblemente en el rango entre 80 °C o más y 95 °C, más preferiblemente de 80-90 °C.
- 20 Además se prefiere que en el segundo reactor (R-2), preferiblemente en el reactor en fase gaseosa (GPR-1), la presión se encuentre en el rango entre 5 bar y 50 bar, preferiblemente entre 15 bar y 40 bar, más preferiblemente entre 20 y 30 bar. Se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.
- El tiempo de residencia puede variar en ambas zonas de reactores.
- 25 En una forma de realización del proceso para producir el copolímero de propileno (R-PP), el tiempo de residencia en el reactor en masa, por ejemplo de bucle, se encuentra en el rango entre 0,2 y 4 horas, por ejemplo entre 0,3 y 1,5 horas, más preferiblemente en el rango entre 0,6 y 1,5 h, y el tiempo de residencia en el reactor en fase gaseosa (GPR) en general comprenderá entre 0,2 y 6,0 horas, tal como entre 0,5 y 4,0 horas, más preferiblemente entre 1 y 1,9 h.
- 30 Las condiciones en los otros reactores en fase gaseosa (GPR), si están presentes, son similares a las del segundo reactor (R-2).
- Se logran resultados especialmente buenos con el presente proceso en el caso en que el proceso de la presente abarque una prepolimerización (P) antes de la polimerización en el primer reactor (R-1). La prepolimerización (P) se puede conducir en el primer reactor (R-1), sin embargo, se prefiere que la prepolimerización (P) tenga lugar en un reactor separado, el denominado reactor de prepolimerización (P-R). Un reactor de prepolimerización es de menor tamaño en comparación con el primer (R-1) y segundo (R-2) reactores, respectivamente. Preferiblemente, el volumen de reacción del reactor de prepolimerización (P-R) será de entre 5% y 30% del volumen de reacción del primer reactor (R-1), tal como el reactor de bucle. En dicho reactor de prepolimerización (P-R), la prepolimerización (P) se realiza a granel o en lecha, como se definió antes para el primer reactor (R-1).
- 35
- 40 Además se podrá apreciar que la temperatura de prepolimerización es bastante baja, es decir, de 50 °C o menos, más preferiblemente entre 10 °C o más y 50 °C o menos, aún más preferiblemente entre 12 y 45 °C, aún más preferiblemente entre 15 y 40 °C, tal como entre 18 y 35 °C.
- La presión durante la prepolimerización puede ser de entre 20 y 80 bar, preferiblemente entre 25 y 75 bar, tal como entre 30 y 70 bar, o de 30-50 bar. Los tiempos de residencia pueden variar entre 0,1 y 1,5 horas, tal como entre 0,2 y 0,8 horas.
- 45 Por lo tanto, la presente invención está dirigida a un proceso para la preparación de un copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) que comprende una fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) y una fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2), donde dicho proceso es un proceso de polimerización sucesiva que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie, en donde dicho proceso comprende los pasos de
- 50 (A) polimerizar propileno y etileno en un primer reactor (R-1), y obtener dicha fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1),

## ES 2 646 195 T3

- (B) transferir dicha fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) y los comonómeros sin reaccionar del primer reactor a un segundo reactor (R-2),
- (C) alimentar propileno y etileno en dicho segundo reactor (R-2),
- 5 (D) polimerizar el propileno y etileno en dicho segundo reactor (R-2) y en la presencia de dicha fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1), y obtener dicha fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2), es decir dicho copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) que comprende la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) y la fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2),
- en donde además
- 10 (i) la temperatura en el primer reactor (R-1) preferiblemente es de entre 65 °C o más y 95 °C o menos, más preferiblemente entre 70 °C o más y 90 °C o menos,
- (ii) la temperatura en el segundo reactor (R-2) preferiblemente comprende entre 75 °C o más y 100 °C o menos, más preferiblemente entre 80 °C o más y 95 °C o menos,
- (iii) en el primer reactor (R-1) y el segundo reactor (R-2) la polimerización preferiblemente tiene lugar en la presencia de un sistema de catalizadores sólidos (SCS) que tiene un área superficial medida de acuerdo con la norma ASTM D 3662 menor que 30 m<sup>2</sup>/g,
- 15 en donde además
- (I) dicho sistema de catalizadores sólidos (SCS) comprende
- (Ia) un metal de transición seleccionado entre uno de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica (IUPAC), (Ib) un metal que se selecciona entre uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) y (Ic) un donante de electrones interno (ID),
- 20 (ID),
- y
- (II) dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene
- (IIa) un índice de velocidad de masa fundida MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de entre 5 y 15 g/10 min,
- 25 (IIb) contenido de etileno de entre 1 y 10% en peso y
- (IIc) dos temperaturas de fusión (T<sub>m</sub>) determinadas mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) de acuerdo con la norma ISO 11357-3 que son diferentes entre sí.
- Otras características preferidas del copolímero de propileno (R-PP) se puede consultar en la información provista precedentemente.
- 30 Una forma de realización adicional de la invención se relaciona con el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) producido mediante el proceso precedente.
- Sistema de catalizadores sólidos (SCS)
- Como se indicó anteriormente, un aspecto adicional importante de la presente invención es que en el presente proceso de polimerización se debe utilizar un sistema catalizador específico.
- 35 El sistema de catalizadores sólidos (SCS) que se utiliza comprende
- (a) un metal de transición seleccionado entre uno de los grupos 4 a 6, en particular del grupo 4 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente Ti,
- (b) un metal que se selecciona entre uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente Mg,
- 40 (c) un donante de electrones interno (ID),

(d) opcionalmente un cocatalizador, como un compuesto de aluminio, y

(e) opcionalmente un donante externo, como un compuesto organosilano, especialmente un compuesto hidrocarbiloxi silano.

5 El metal preferiblemente se integra al sistema de catalizadores sólidos (SCS) como un compuesto de metal (CM) que forma un complejo (C) con el donante de electrones interno (ID) o su precursor (P-ID). A su vez el metal de transición preferiblemente se integra al sistema de catalizadores sólidos (SCS) como un compuesto de metal de transición (CT). Más adelante se provee información adicional concerniente a esta materia.

10 Una característica notable del sistema catalizador (SCS) que se utiliza es que se encuentra en forma sólida. En otras palabras, para el polimerización del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se aplica una catálisis en fase heterogénea, es decir el estado de agregación (estado sólido) del sistema catalizador (SCS) difiere del estado de agregación de los reactivos, es decir el propileno y otras  $\alpha$ -olefinas que se utilicen. Al contrario de los sistemas de catalizadores sólidos conocidos, el sistema catalizador (SCS) que se utiliza en la presente invención es uno de los denominados sistemas catalizadores autosoportados, o en otras palabras el sistema de catalizadores sólidos (SCS) que se utiliza no comprende en cantidades significativas el material catalíticamente inerte que normalmente se utiliza como material de soporte. El material de soporte inerte de acuerdo con esta invención es cualquier material que se utilice para reducir la solubilidad de los sistemas catalizadores en los medios que generalmente se utilizan en los procesos de polimerización así como en los solventes comunes como el pentano, el heptano y el tolueno. Los materiales de soporte inertes típicos son materiales de soporte orgánicos e inorgánicos, como sílice,  $MgCl_2$  o un material polimérico poroso. Dichos materiales de soporte generalmente se utilizan en cantidades de por lo menos 20 50% en peso, más preferiblemente de por lo menos 70% en peso. Por lo tanto en la preparación del sistema de catalizadores sólidos (SCS) que se utiliza en la presente invención, no se utilizan materiales de soporte externos y por consiguiente la cantidad de un material de soporte inerte con dichas características dentro del sistema de catalizadores sólidos (SCS) no es mayor al 10,0% en peso, aún más preferiblemente menor al 5,0% en peso, aún más preferiblemente no es detectable.

25 Típicamente, el sistema de catalizadores sólidos (SCS) tiene un área superficial medida de acuerdo con el método BET comúnmente conocido con  $N_2$  gaseoso en un análisis de adsorción (ASTM D 3663) menor de 30  $m^2/g$ , por ejemplo menor de 20  $m^2/g$ . En algunas formas de realización el área superficial más preferiblemente es menor de 15  $m^2/g$ , aún más preferiblemente menor de 10  $m^2/g$ . En algunas otras formas de realización, el sistema de catalizadores sólidos muestra un área superficial de 5  $m^2/g$  o menos, que es el límite inferior de detección de los métodos que se utilizan en la presente invención.

35 Adicionalmente, o como alternativa, la partícula de catalizador sólido (SCS) se puede definir por el volumen de poro medido de acuerdo con ASTM 4641. Por consiguiente se aprecia que la partícula de catalizador sólido (SCS) tiene un volumen de poro menor de 1,0  $ml/g$ . En algunas formas de realización el volumen de poro más preferiblemente es menor de 0,5  $ml/g$ , aún más preferiblemente menor de 0,3  $ml/g$  y aún menor de 0,2  $ml/g$ . En otra forma de realización preferida, el volumen de poro no es detectable cuando se lo determina de acuerdo con ASTM 4641.

40 Además, la partícula de catalizador sólido (SCS) típicamente tiene un tamaño medio de partícula que no es mayor de 500  $\mu m$ , es decir preferiblemente dentro del rango entre 2 y 500  $\mu m$ , más preferiblemente entre 5 y 200  $\mu m$ . Se prefiere particularmente que el tamaño medio de partícula sea menor de 80  $\mu m$ , aún más preferiblemente menor de 70  $\mu m$ . Un rango preferido para el tamaño medio de partícula es de entre 5 y 80  $\mu m$ , más preferiblemente entre 10 y 60  $\mu m$ .

El sistema de catalizadores sólidos (SCS) preferiblemente se puede obtener, es decir se obtiene, por un proceso que comprende poner en contacto

45 (a) una solución de un complejo (C) de un metal que se selecciona entre uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) y un donante de electrones interno (ID), donde dicho complejo (C) se obtiene haciendo reaccionar un compuesto (CM) de dicho metal con dicho donante de electrones interno (ID) o un precursor (P-ID) de los mismos,

con

(b) un compuesto líquido de metal de transición (CT) o una solución de un compuesto de metal de transición (CT).

50 Por lo tanto, un aspecto importante de la preparación del sistema de catalizadores sólidos es que ni el complejo (C) ni tampoco el compuesto de metal de transición (CT) están presentes en forma sólida durante la preparación del sistema de catalizadores sólidos (SCS), como sucede con los sistemas catalizadores soportados.

La solución de un complejo (C) del metal que se selecciona entre uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) y el donante de electrones interno (ID) se obtiene haciendo reaccionar un compuesto (CM) de dicho metal con dicho donante de electrones interno (ID) o un precursor (P-ID) de los mismos en un solvente orgánico.

5 El compuesto de metal (CM) que se utiliza para la preparación del complejo (C) puede ser cualquier compuesto de metal (CM) que se selecciona entre uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC). Sin embargo se prefiere que el complejo (C) sea un complejo de un metal del grupo 2, aún más preferiblemente un complejo de magnesio. Por lo tanto se aprecia que el compuesto de metal (CM) que se utiliza en la preparación de dicho complejo (C) sea un compuesto de un metal del grupo 2, como un compuesto de magnesio.

10 Por consiguiente, primero se produce un compuesto de metal (CM) que se selecciona entre uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente entre un compuesto de un metal del grupo 2, como entre un compuesto de magnesio, que contiene preferiblemente una unidad alcoxi. Más preferiblemente el compuesto de metal (CM) que se va a producir se selecciona entre el grupo que consiste en un dialcóxido de un metal del grupo 2, como dialcóxido de magnesio, un complejo que contiene un dihalogenuro de un metal del grupo 2, como dihalogenuro de magnesio, y un alcohol, y un complejo que contiene un dihalogenuro de un metal del grupo 2, como dihalogenuro de magnesio, y un dialcóxido de un metal del grupo 2, como dialcóxido de magnesio.

15 Por consiguiente el compuesto de metal (CM) que se selecciona entre uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente entre el compuesto de un metal del grupo 2, por ejemplo entre los compuestos de magnesio, habitualmente carece de titanio.

20 Aún más preferiblemente, el compuesto de magnesio se provee haciendo reaccionar un compuesto de alquilmagnesio y/o un dihalogenuro de magnesio con un alcohol. De esa manera, por lo menos un precursor de un compuesto de magnesio, que se puede seleccionar entre el grupo que consiste en un dialquil magnesio  $R_2Mg$ , un alcóxido de alquil magnesio  $RMgOR$ , en donde cada uno de los R es un C1 a C20 alquilo idéntico o diferente, y un dihalogenuro de magnesio  $MgX_2$ , en donde X es un halógeno, se hace reaccionar con por lo menos un alcohol, que se selecciona entre el grupo que consiste en alcoholes monohídricos  $R'OH$  y alcoholes polihídricos  $R'(OH)_m$ , en donde R' es un grupo C1 a C20 hidrocarbilo y m es un número entero que se selecciona entre 2, 3, 4, 5 y 6, para dar dicho compuesto de magnesio (CM). En las fórmulas  $R'OH$  y  $R'(OH)_m$ , R' es el mismo o es diferente. El R del dialquil magnesio es preferiblemente un C4 a C12 alquilo idéntico o diferente. Algunos alquil magnesios típicos son etilbutil magnesio, dibutil magnesio, dipropil magnesio, propilbutil magnesio, dipentil magnesio, butilpentil magnesio, butiloctil magnesio y dioctil magnesio. Algunos compuestos alquil-alcoxi magnesio típicos son butóxido de etil magnesio, dibutóxido de magnesio, pentóxido de butil magnesio, dipentóxido de magnesio, butóxido de octil magnesio y octil octóxido de magnesio. Aún más preferiblemente, un R es un grupo butilo y el otro R de  $R_2Mg$  es un grupo octilo, es decir el compuesto de dialquil magnesio es butil octil magnesio.

25 El alcohol que se utiliza en la reacción con el precursor de un compuesto de magnesio según se especifica en el párrafo anterior es un alcohol monohídrico, típicamente C1 a C20 alcoholes monohídricos, un alcohol polihídrico (que por definición incluye a los alcoholes dihidricos y superiores) o una mezcla de por lo menos un alcohol monohídrico y por lo menos un alcohol polihídrico. Los complejos enriquecidos en magnesio se pueden obtener reemplazando una parte del alcohol monohídrico por el alcohol polihídrico. En una forma de realización es preferible usar solo un alcohol monohídrico.

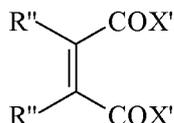
35 Los alcoholes monohídricos preferibles son aquellos de fórmula  $R'OH$  en la cual R' es un grupo C2 a C16 alquilo, aún más preferiblemente un grupo C4 a C12 alquilo, como el 2-etil-1-hexanol.

40 Algunos alcoholes polihídricos típicos son etilenglicol, propenglicol, trimetilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, glicerol, trimetilol propano y pentaeritritol. Aún más preferiblemente el alcohol polihídrico se selecciona entre el grupo que consiste en etilenglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y glicerol.

45 Las condiciones de reacción que se utilizan para obtener el compuesto de metal (CM) que se selecciona entre uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente el compuesto de metal (CM) del grupo 2, aún más preferiblemente el compuesto de magnesio, pueden variar dependiendo de los reactivos y agentes que se utilicen. Sin embargo, de acuerdo con una forma de realización de la presente invención, dicho precursor de un compuesto de magnesio se hace reaccionar con dicho por lo menos un alcohol a una temperatura de entre 30 y 80 °C durante entre 10 y 90 min, preferiblemente aproximadamente 30 min.

50 Después de obtener el compuesto de metal (CM) que se selecciona entre uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente el compuesto de metal del grupo 2, aún más preferiblemente el compuesto de magnesio, dicho compuesto (CM) se continúa haciendo reaccionar con un donante de electrones interno (ID) o un precursor de un donante de electrones (P-ID). El donante de electrones interno (ID) es preferiblemente un mono- o di-éster de un ácido carboxílico o un ácido dicarboxílico, donde el último es capaz de formar un complejo con una

- 5 estructura del tipo de un quelato, preferiblemente un mono- o di-éster de un ácido carboxílico aromático o un ácido dicarboxílico aromático. Dicho éster o diéster de ácido carboxílico, preferiblemente el mono- o di-éster del ácido carboxílico aromático o ácido dicarboxílico aromático, se puede formar in situ por reacción de un haluro de ácido carboxílico o haluro de diácido, es decir un precursor de un donante de electrones interno (P-ID) preferido, con un C2-C16 alcohol y/o diol. Preferiblemente dicho compuesto de metal (CM) reacciona con un precursor de un donante de electrones interno (P-ID), es decir con un dihalogenuro de ácido dicarboxílico que preferiblemente tiene la fórmula (I)



en el cual

- 10 cada R'' es un grupo C1 a C20 hidrocarbilo idéntico o diferente o ambos R'' forman juntos con los dos carbonos insaturados que se pueden ver en la fórmula (I) un anillo C5 a C20 alifático o aromático, y

X' es un halógeno

para dar el complejo (C).

- 15 Entre los dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos no aromáticos, los más importantes son el grupo que consiste en dihalogenuro de ácido maleico, dihalogenuro de ácido fumárico y sus derivados sustituidos con R'' tales como dihalogenuro del ácido citracónico y dihalogenuro del ácido mesacónico, respectivamente.

- 20 Entre los dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos cíclicos, preferiblemente aromáticos, el más importante es el grupo que consiste en dihalogenuro del ácido ftálico (dihalogenuro del ácido 1,2-benceno dicarboxílico), su hidrogenato dihalogenuro de ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico, y sus derivados. Aún más preferiblemente, dicho dihalogenuro de ácido dicarboxílico es el dicloruro de ftaloilo.

Preferiblemente el compuesto de magnesio se hace reaccionar con el haluro de ácido dicarboxílico en una proporción molar Mg agregados totales/haluro de ácido dicarboxílico de 1:1 y 1:0,1, preferiblemente entre 1:0,6 y 1:0,25.

- 25 Preferiblemente el compuesto de metal (CM) que se selecciona entre uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), más preferiblemente el compuesto de metal del grupo 2, aún más preferiblemente el compuesto de magnesio, se hace reaccionar con el donante de electrones interno (ID) o con el precursor de un donante de electrones interno (P-ID), es decir el dihalogenuro de ácido dicarboxílico, en por lo menos una de las siguientes condiciones:

- agregar dicho dihalogenuro de ácido dicarboxílico a la temperatura ambiente y

- 30 - calentar la mezcla de reacción que se obtiene hasta a una temperatura de entre 20 y 80 °C, preferiblemente de entre 50 y 70 °C - manteniendo la temperatura durante entre 10 y 90 min, preferiblemente durante entre 25 y 35 min.

- 35 El solvente orgánico que se utiliza para la preparación del complejo (C) puede ser cualquier solvente orgánico con la condición de que se pueda asegurar que el complejo (C) se disuelva a las temperaturas ambiente, es decir a temperaturas de hasta 80 °C (entre 20 y 80 °C). Por lo tanto se aprecia que el solvente orgánico comprende, preferiblemente consiste en, C5 a C10 hidrocarburo, más preferiblemente un C6 a C10 hidrocarburo aromático, como el tolueno.

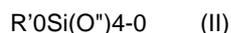
Los compuestos de metal de transición (CT) adecuados son en particular compuestos de metal de transición (CT) de metales de transición de los grupos 4 a 6, en particular del grupo 4 o 5, de la tabla periódica (IUPAC). Algunos ejemplos adecuados incluyen a Ti y V, y se prefiere en particular un compuesto de Ti, como el TiCl<sub>4</sub>.

- 40 Además de los compuestos descritos anteriormente, el sistema de catalizadores sólidos (SCS) puede comprender por ejemplo agentes reductores, como los compuestos del grupo 13, preferiblemente compuestos de Al que contienen residuos alquilo y/o alcoxi, y opcionalmente residuos halógeno. Dichos compuestos se pueden agregar a la preparación del sistema de catalizadores sólidos (SCS) en cualquier paso antes de la recuperación final.

5 El sistema de catalizadores sólidos (SCS) que se utiliza en la invención puede comprender, además de los componentes catalizadores un cocatalizador convencional, por ejemplo aquellos basados en compuestos del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo se pueden mencionar los compuestos de organoaluminio, como por ejemplo compuestos de aluminio, como compuestos de alquil aluminio, haluro de aluminio o haluro de alquil aluminio (por ejemplo trietilaluminio).

10 Adicionalmente se pueden utilizar uno o más donantes externos que típicamente se pueden seleccionar por ejemplo entre silanos o cualquier otro de los donantes externos bien conocidos en el campo. Los donantes externos son conocidos en el arte y se utilizan como agente estereorregulador en la polimerización del propileno. Los donantes externos se seleccionan preferiblemente entre dietilamino-trietoxi-silano (U-Donante), compuestos hidrocarbiloxi silano y compuestos hidrocarbiloxi alcano.

Los compuestos hidrocarbiloxi silano típicos tienen la fórmula (II)



en donde

R' es un C3 a C12-hidrocarbilo a- o b-ramificado,

15 R un C1 a C12-hidrocarbilo, y

0 es un número entero 1-3.

20 Algunos ejemplos más específicos de los compuestos hidrocarbiloxi silano que son útiles en la invención como donantes externos de electrones son difenildimetoxi silano, dicitropentildimetoxi silano (D-Donante), dicitropentildietoxi silano, ciclopentilmetildimetoxi silano, ciclopentilmetildietoxi silano, dicitrohexildimetoxi silano, dicitrohexildietoxi silano, ciclohexilmetildimetoxi silano (C-Donante), ciclohexilmetildietoxi silano, metilfenildimetoxi silano, difenildietoxi silano, ciclopentiltrimetoxi silano, feniltrimetoxi silano, ciclopentiltrietoxi silano, feniltrietoxi silano. Aún más preferiblemente, los compuestos organosilano son dietilamino-trietoxi-silano (U-Donante), ciclohexilmetil dimetoxi silano (C-Donante), o dicitropentil dimetoxi silano (D-Donante), donde el último se prefiere especialmente.

25 Después de poner en contacto la solución del complejo (C) con el líquido del compuesto de metal de transición (CT) o la solución del compuesto de metal de transición (CT) o bien el sistema de catalizadores sólidos (SCS) precipita espontáneamente o como alternativa se forma una emulsión, donde el último se prefiere. El que se obtenga una emulsión o que ocurra una precipitación inmediata depende de las condiciones específicas que se seleccionen. Se hace referencia entre otras cosas a las Solicitudes de Patente Internacional WO 03/000754, WO 03/000757, y WO 30 2007/077027 así como a la Solicitud de Patente Europea EP 2 251 361. A continuación el método de emulsión se describe de manera más detallada.

Método de emulsión:

El sistema de catalizadores sólidos de acuerdo con el método de emulsión se obtiene de la siguiente manera:

35 (a) preparar una solución de un complejo (C) de un metal que se selecciona entre uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) y un donante de electrones interno (ID), donde dicho complejo (C) se obtiene haciendo reaccionar un compuesto (CM) de dicho metal con dicho donante de electrones interno (ID) o un precursor (P-ID) de los mismos en un solvente orgánico,

(b) mezclar dicha solución de complejo (C) con un compuesto líquido de metal de transición (CT),

(c) obtener de esa manera una emulsión de una fase continua y una fase dispersa, donde dicha fase dispersa se encuentra en forma de pequeñas gotas y comprende el complejo (C) y el compuesto de metal de transición (CT),

40 (d) solidificar las pequeñas gotas de la fase dispersa para obtener de esa manera el sistema de catalizadores sólidos (SCS).

45 Por lo tanto, para el método de emulsión el complejo (C) preferiblemente se disuelve en un C6 a C10 hidrocarburo aromático, como tolueno y se pone en contacto con un compuesto líquido de metal de transición (CT), preferiblemente con un compuesto líquido de metal de transición (CT) de metales de transición de los grupos 4 a 6, en particular del grupo 4, de la tabla periódica (IUPAC), como Ti (por ejemplo TiCl<sub>4</sub>). Debido al contacto de la solución del complejo (C) con el líquido compuesto de metal de transición (CT) se forma una emulsión. La producción de una mezcla de dos fases, es decir de una emulsión, se estimula llevando a cabo el contacto a baja

temperatura, específicamente a más de 10 °C pero por debajo de 60 °C, preferiblemente entre más de 20 °C y menos de 50 °C. La emulsión comprende una fase continua y una fase dispersa en forma de pequeñas gotas. En la fase dispersa están presentes el complejo (C) así como el compuesto de metal de transición (CT).

5 A las mezclas de reacción se les pueden agregar componentes catalizadores adicionales, como un compuesto de aluminio, como alquil aluminio, haluro de alquil aluminio o alcoxi aluminio o alcoxi o haluro alquil aluminio u otros compuestos que actúan como agentes reductores, en cualquier paso antes de la recuperación final del sistema de catalizadores sólidos. Además, durante la preparación se puede agregar cualquier agente que estimule la formación de la emulsión. Como ejemplos se pueden mencionar agentes emulsionantes o estabilizantes de la emulsión por ejemplo agentes tensioactivos, como soluciones de polímero acrílico o metacrílico y agentes para minimizar la turbulencia, como polímeros de alfa-olefina sin grupos polares, como polímeros de alfa olefinas de entre 6 y 20 átomos de carbono.

15 Los procesos adecuados para mezclar la emulsión que se obtiene incluyen el uso de medios mecánicos así como el uso de ultrasonido para realizar la mezcla, como saben los especialistas. Para ajustar el tamaño de las partículas del sistema de catalizadores sólidos (SCS) se utilizan los parámetros de proceso, como por ejemplo el tiempo de mezcla, la intensidad de mezcla, el tipo de mezcla, la potencia que se emplea para realizar la mezcla, como por ejemplo velocidad de la mezcladora o la longitud de onda de ultrasonido que se emplea, la viscosidad de la fase de solvente, los aditivos que se emplean, como por ejemplo agentes tensioactivos, etc.

20 Luego, dichas partículas del sistema de catalizadores sólidos (SCS) se pueden formar y recuperar de la manera usual, incluyendo la solidificación de las partículas de catalizador por calentamiento (por ejemplo hasta una temperatura de entre 70 y 150 °C, más preferiblemente hasta entre 90 y 110 °C) y pasos de separación (para recuperar las partículas de catalizador). Con relación a esto se hace referencia a la divulgación de las solicitudes internacionales WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2007/077027, WO 2004/029112 y WO 2007/077027 que divulgan condiciones de reacción adecuadas. Además, las partículas de catalizador sólido (SCS) que se obtienen se pueden someter a pasos de post-procesamiento adicionales, como por ejemplo lavado, estabilización, prepolimerización, antes del uso final en el proceso de polimerización.

25 En una forma de realización preferida de la preparación del catalizador, el componente catalizador sólido se prepara por un proceso que comprende: preparar una solución de complejo de magnesio haciendo reaccionar un compuesto de alcoxi magnesio y un donante de electrones o un precursor del mismo en un medio de reacción líquido C6-C10 aromático, hacer reaccionar dicho complejo de magnesio con un compuesto de por lo menos un metal tetravalente del Grupo 4 a una temperatura mayor de 10 °C y menor de 60 °C para producir una emulsión de una fase oleosa más densa, de TiCl<sub>4</sub>/insoluble en tolueno, dispersa, que tiene una proporción molar de metal del Grupo 4 /Mg entre 0,1 y 10 en una fase oleosa dispersa con una proporción molar de metal del Grupo 4 /Mg de entre 10 y 100; agitar la emulsión, opcionalmente en presencia de una estabilizante de la emulsión y/o un agente para minimizar la turbulencia, con el fin de mantener las pequeñas gotas de dicha fase dispersa dentro de un rango de tamaños promedio de entre 5 y 200 µm. Las partículas de catalizador se obtienen después de solidificar dichas partículas de la fase dispersa por calentamiento. En dicho proceso, se agrega un compuesto de alquil aluminio de la fórmula AlR<sub>3</sub>-nX<sub>n</sub>, donde R es un grupo alquilo y/o alcoxi de entre 1 y 20, preferiblemente entre 1 y 10 átomos de carbono, X es un halógeno y n es 0, 1, 2 o 3, y se pone en contacto con las pequeñas gotas de la fase dispersa de la emulsión agitada o durante el paso de lavado de las partículas solidificadas antes de recuperar las partículas sólidas finales. El compuesto de alquil aluminio es preferiblemente un trialquil aluminio tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio o tri-n-octilaluminio. Sin embargo, el mismo también puede ser un haluro de alquilaluminio, como por ejemplo cloruro de dietilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y sesquicloruro de etilaluminio.

40 Algunos ejemplos típicos de donantes externos que se utilizan son: dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS), ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMDMS) y dicitopentadienildietoxisilano (DCPDES).

45 A continuación, la presente invención se ilustra adicionalmente por medio de ejemplos.

## EJEMPLOS

### A. Métodos de medición

50 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación son válidos para la anterior descripción general de la invención así como para los siguientes ejemplos a no ser que se defina de otra cosa. Cálculo del contenido de comonomeros de la segunda fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2):

$$\frac{C(R2) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2)$$

en donde

w(PP1) es la fracción en peso de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1), es decir el producto del primer reactor (R1), en base al peso de R-PP;

5 w(PP2) es la fracción en peso de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2), es decir del polímero que se produce en el segundo reactor (R2), en base al peso de R-PP

C(PP1) es el contenido de comonómeros [como % en peso] de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1), es decir del producto del primer reactor (R1),

C(R2) es el contenido de comonómeros [como % en peso] del producto que se obtiene en el segundo reactor (R2), es decir el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP),

10 C(PP2) es el contenido calculado de comonómeros [como % en peso] de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2).

Cálculo del contenido de material soluble en xileno frío (XCS) de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2):

$$\frac{XS(R2) - w(PP1) \times XS(PP1)}{w(PP2)} = XS(PP2)$$

15 en donde

w(PP1) es la fracción en peso de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1), es decir el producto del primer reactor (R1),

w(PP2) es la fracción en peso de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2), es decir del polímero que se produce en el segundo reactor (R2),

20 XS(PP1) es el contenido de material soluble en xileno frío (XCS) [como % en peso] de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1), es decir del producto del primer reactor (R1),

XS(R2) es el contenido de material soluble en xileno frío (XCS) [como % en peso] del producto que se obtiene en el segundo reactor (R2), es decir el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP),

25 XS(PP2) es el contenido de material soluble en xileno frío (XCS) calculado [como % en peso] de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2).

Cálculo de índice de fluidez de la masa fundida MFR2 (230 °C) de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2):

$$MFR(PP2) = 10^{\left[ \frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]}$$

en donde

30 w(PP1) es la fracción en peso de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1), es decir el producto del primer reactor (R1),

w(PP2) es la fracción en peso de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2), es decir del polímero que se produce en el segundo reactor (R2),

35 MFR(PP1) es el índice de fluidez de la masa fundida MFR2 (230 °C) [en g/10 min] de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1),

MFR(PP) es el índice de fluidez de la masa fundida MFR2 (230 °C) [en g/10 min] del producto que se obtiene en el segundo reactor (R2), es decir el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP), MFR(PP2) es el índice de

## ES 2 646 195 T3

fluidez de la masa fundida MFR2 calculado (230 °C) [en g/10 min] de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2).

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

5 El MFR2 (230 °C) se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

El MFR2 (190 °C) se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga).

10 El contenido de etileno se mide por espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) calibrada con 13C-RMN. Cuando se midió el contenido de etileno en polipropileno, se preparó una película delgada de la muestra (espesor aproximadamente 250 µm) por prensada en caliente. El área de los picos de absorción 720 y 733 cm<sup>-1</sup> se midió con un espectrómetro FTIR 1600 de Perkin Elmer. El método se calibró con los datos del contenido de etileno medido por 13C-RMN. Materia soluble en xileno frío (XCS, % en peso): El contenido de materia soluble en xileno frío (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 2005-07-01

15 Temperatura de fusión T<sub>m</sub>, temperatura de cristalización T<sub>c</sub>: medidas con un aparato de calorimetría de barrido diferencial (DSC) Mettler TA820 en muestras de entre 5 y 10 mg. La DSC se corre de acuerdo con la norma ISO 11357 / parte 3 / método C2 en un ciclo caliente / frío / caliente con una velocidad de barrido de 10 °C/min dentro del rango de temperaturas entre +23 y +210°C. La temperatura y entalpía de cristalización se determinan en el paso de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y la entalpía de fusión se determinan en el segundo paso de calentamiento.

20 La temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> se determina por un análisis mecánico dinámico de acuerdo con la norma ISO 6721-7. Las mediciones se llevan a cabo en modalidad de torsión con muestras hechas por colada por compresión (40 x 10 x 1 mm<sup>3</sup>) entre -100 °C y +150 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

Ensayo de tracción para películas: ASTM D882

Prueba de módulo de flexión para resina base o pellets de la misma:

25 ISO 178. Las probetas tienen las siguientes dimensiones: 80 x 10 x 4,0 mm<sup>3</sup> (longitud x ancho x espesor), y se prepararon mediante moldeo por inyección de acuerdo con EN ISO 1873-2. La longitud del espacio entre los soportes fue de 64 mm, la velocidad de prueba fue de 2 mm/min y la fuerza fue de 100 N.

30 Prueba de temperatura de termosellado para la película: BICM90731 de Borouge / que se puede obtener de Borealis AG: ancho de sellado 25mm, presión de sellado 43,5psi; tiempo de permanencia 1s; SIT para una fuerza de sellado de 5N.

Metalizabilidad:

- el brillo de la superficie de la capa de metal de la película metalizada se mide usando un medidor de brillo de acuerdo con la norma ISO2813.

35 - la adherencia del metal de la capa sometida a tratamiento por efecto Corona de la película metalizada a la capa de metal depositada se mide pelando la capa de metal de la película con una velocidad de 500mm/min, después del acondicionamiento a 80°C durante 2h.

- el decaimiento de la tensión superficial de la capa sometida a tratamiento por efecto Corona después del tratamiento por efecto corona respecto del tiempo de envejecimiento se mide usando un marcador de prueba de efecto corona a temperatura ambiente.

40 Coeficiente de Fricción (CoF)

El Coeficiente de Fricción (CoF) (incluyendo al CoF estático y al CoF dinámico) como medida del comportamiento de fricción de la película se determina usando un método de acuerdo con la norma ISO 8295:1995 y ASTM D 1894: 2008.

B. Ejemplos

45 1. Preparación de un copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con la invención:

El catalizador que se utiliza en los procesos de polimerización de los Ejemplos fue el catalizador que se preparó como en el Ejemplo 8 de WO 2004/029112A1 (véanse las páginas 22-23), excepto que, como compuesto de aluminio en vez de trietilaluminio se usó cloruro de dietilaluminio.

- 5 Un donante externo, se utilizó dicitlopentildimetoxi silano. La proporción de aluminio a donante fue de 7,5. El polipropileno se copolimerizó con etileno en un sistema multirreactor bimodal piloto para modalidad de polimerización que consiste en una pre-polimerización, un reactor de bucle y un reactor de gas, con un catalizador del sistema descrito anteriormente y en las siguientes condiciones de polimerización (Tabla 1). Se copolimerizan y se obtienen dos copolímeros de propileno y etileno (Ej. 1 y Ej.). Las características técnicas de los dos copolímeros que se obtienen se dan en la Tabla 2.

10 Tabla 1: Condiciones de polimerización de copolímeros de propileno aleatorios

	Ejemplo	Ej. 1	Ej. 2
	Prod. total (kg/h)	60	60
Prepolim.	Temperatura (°C)	30	30
	Presión, bar	55	55
	Donante (g/t)	35	40
	Alimentación de H <sub>2</sub> (g/h)	2,5	2,5
	Alimentación de C <sub>2</sub> (g/h)	300	300
Reactor de bucle	Temp. (°C)	70	70
	Prod (kg/h)	25	25
	Presión, bar	55	55
	Contenido de C <sub>2</sub> (% en peso)	2	3,4
	C <sub>2</sub> /régimen de producción (kg/t)	22	38
	Alimentación de C <sub>2</sub> (g/h)	350	600
	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> en bucle, mol/kmol	4	4
	MFR (230°C)	8	8
Reactor de gas	C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> (mol/kmol)	14	28
	Contenido de C <sub>2</sub> (% en peso)	2	4,2
	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> (mol/kmol)	40	42
	MFR (230°C)	8	8
	Temperatura (°C)	85	85
	Presión, bar	21	21
	División (%)	55	55

En la Tabla 1, "H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> (mol/kmol)" se refiere a la proporción de alimentación de H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>, y "C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> mol/kmol" se refiere a la proporción de alimentación de C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>. El volumen del reactor de pre-polimerización es muy pequeño, y el régimen de producción es mucho menor que el del reactor de bucle y el reactor de gas. En este caso, R-PP1 se

refiere a la suma de copolímeros que se producen en el reactor de pre-polimerización y el reactor de bucle, y R-PP2 se refiere a la fracción que se produce en el reactor de gas.

5 Las características técnicas del copolímero producto final y dos fracciones (R-PP1 & R-PP2) tales como se producen en los diferentes reactores se mencionan en la Tabla 2. El "Contenido de C2 (% en peso)", "XS%" y "MFR" de la fracción del 45% (R-PP1) de copolímero final y copolímero final se obtienen de la siguiente manera, analizando directamente el producto del reactor de bucle y el reactor de gas (es decir el último reactor). El "C2-contenido (% en peso)", "XS%" y "MFR" de la fracción del 55% (R-PP2) se obtienen usando la ecuación que se da en la parte del "método de medición".

10 Tabla 2: Características técnicas del copolímero final y dos fracciones tales como se producen en diferentes reactores

		Fracción del 45% tal como se produce en el reactor de prepolimerización y el LR		Fracción del 55% que se produce en el GR		Copolímero producto final	
		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 1	Ej. 2
C2	% en peso	2	3,4	2	4,9	2	4,2
MFR2	g/10 min	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
XS	% en peso	3,5	5,0	3,5	8,6	3,5	7,0
Tm (baja)	[°C]					137	137
Tm (alta)	[°C]					149	146

15 Después de la polimerización, el copolímero se peletizó en una extrusora. La formulación contenía los aditivos normales, tales como un secuestrante de ácido normal (por ejemplo estearato de Ca), antioxidantes (por ejemplo Irganox 1010, Irgafos 168), y agentes antibloqueantes (por ejemplo sílice sintética) en una cantidad total de 0,45 % en peso. Por consiguiente, a partir del Ej. 1 y el Ej. 2 se formaron respectivamente dos composiciones E1 y E2 en pellets, con la misma formulación excepto por las diferencias en las resinas base.

2. Preparación de una película hecha por colada:

Las composiciones E1 y E2 de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) que se obtuvieron antes, incluyendo a los aditivos, se extruyeron respectivamente en una máquina de colada para formar una película monocapa hecha por colada con un espesor de 30µm. Las propiedades de la película hecha por colada se muestran en la Tabla 3.

20 Resultados:

25 El copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) mostró dos Tms, de esa manera, las películas hechas por colada de E1 y E2 tienen asimismo dos Tms, y por consiguiente tienen a mejor procesabilidad y una menor temperatura de termosellado debido a la presencia de la menor Tm. Simultáneamente, la película hecha por colada hecha a partir del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) tuvo módulos de tracción y resistencias a la tracción ligeramente superiores, lo que es mejor para la película hecha por colada para materiales de envasado que requieren propiedades de resistencia a la tracción superiores.

Tabla 3: propiedades de las películas hechas por colada con las composiciones E1 y E2

Propiedades		Película de E1	Película de E2
Resina base	[-]	Ej. 1	Ej. 2
Tm (baja, °C)	[°C]	137	137
Tm (alta, °C)	[°C]	149	146

## ES 2 646 195 T3

Módulo de tracción MD/TD	[MPa]	705/732	480/469
Resistencia a la tracción MD/TD	[MPa]	49,6/33,8	53,5/40,3
Módulo de flexión de E1 y E2	[MPa]	900	900
Rango de temperaturas de termosellado	[°C]	122-127	111-121

Como conclusión, se puede decir que los copolímeros de propileno-etileno aleatorios (R-PP) de acuerdo con la invención proveen unas propiedades muy ventajosas de procesabilidad y rigidez. Además, los copolímeros de propileno-etileno aleatorios (R-PP) que se reivindican de acuerdo con la invención proveen una amplia ventana de temperaturas de termosellado.

- 5 Además, se produjeron los Ejemplos 3-8 de manera similar a los anteriores Ejemplos 1 y 2, pero adaptando las condiciones del proceso, incluyendo alimentaciones para obtener las propiedades del polímero, MFR de bucle, MFR final y contenido de C2 según se da en la Tabla 4. El módulo de flexión de la resina se midió como una propiedad mecánica.

Tabla 4: Características técnicas de los copolímeros al azar de los Ej. 3-8

Ejemplo		Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
MFR2 (230°C)	g/10 min	7,2	7,2	8,3	7,2	7,6	7,2
Promedio en punto C2	%	2,3	2,16	6,3	8,2	3,8	3,9
Pellets de Xs	%	2,9	2,74	2,9	7,1	6,3	6,6
Tm de PP (baja)	°C	137,0	137,2	137,5	140,8	139,3	140,1
Tm de PP (alta)	°C	150,4	150,7	151,5	146,3	145,7	146,0
Tc de PP		105,7	105,85	109,4	102,1	97,6	96,7
Módulo de flexión (24h)	MPa	1179	1259	1260	830	777	795

- 10 Los copolímeros al azar de los Ejemplos 3 a 8 se utilizaron para preparar películas hechas por colada o películas metalizables.

### 3. Preparación de una composición de polipropileno para las películas metalizables

- 15 El copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) que se obtuvo según (1) se pelletizó junto con un HDPE en una extrusora. La formulación contenía aditivos normales tales como un secuestrante de ácido normal (por ejemplo SHT), antioxidantes (por ejemplo Irganox 1010 e Irgafos 168) y agentes antibloqueantes (por ejemplo zeolita sintética), pero que estaban libres de uno o más agentes de deslizamiento, en una cantidad total de 0,33 % en peso o 0,43 % en peso. Por consiguiente, se formaron dos composiciones E3 y E4 en pellets a partir de las resinas base Ej. 1 y Ej. 2 respectivamente, con la misma formulación, excepto por las diferentes resinas base y los niveles ligeramente diferentes de las mismas, según se muestra en la Tabla 5.

- 20 Tabla 5: formulación de Composiciones E3 y E4

Composición:		E3	E4
Ej. 1	% en peso	95,67	0
Ej. 2	% en peso	0	95,57
HDPE	% en peso	4	4
Antioxidantes, secuestrante de ácido,	% en peso	0,33	0,43

agente antibloqueante			
-----------------------	--	--	--

El HDPE es el polietileno de alta densidad comercial MG9061 de Borealis AG con una MFR2 (190°C) de 30 g/10 min y una densidad de 960 kg/m<sup>3</sup>.

4. Preparación de una película metalizable

5 Las composiciones E3 y E4 de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) en pellets que se obtuvieron según (3), se coextruyeron junto con un homopolímero de propileno HD601 CF de Borealis AG en una máquina de colada para formar una película hecha por colada con un espesor de 30 µm y con tres capas, en la cual la resina homo-PP (HD601 CF) forma una capa central (21 µm de espesor) encerrada entre una capa de cobertura formada por E3 (4,5 µm de espesor) y una capa de termosellado formada por E4 (4,5 µm de espesor).

10 La superficie exterior de la capa de cobertura opuesta a la capa central se trata con una descarga en corona, y luego, sobre esta superficie sometida a tratamiento por efecto Corona se deposita vapor de aluminio para formar una capa de metal de aluminio.

Resultados:

La película metalizada de tres capas moldeada que se obtiene de esa manera (que en la Tabla 6 se denomina "película de la invención") provee una metalizabilidad comparable con el producto anterior

15 "FL7320/HD601 CF/FL7641" (una película metalizada de tres capas moldeada que se puede obtener comercialmente de Polyolefin Company Ptd Ltd, Singapur, que en la Tabla 6 se denomina "película comparativa"). El producto anterior tiene el mismo espesor para cada capa que la película de la invención. Los resultados de las pruebas del brillo y el decaimiento de la tensión superficial de película de la invención son iguales o muy cercanos a la última, y la adherencia del metal es mejor que para la última, según se muestra en la Tabla 6. El decaimiento de la  
20 tensión superficial de la superficie exterior de la capa de cobertura se ha graficado y se muestra en la Figura1.

25 En la Tabla 6, el brillo es el valor de brillo de la superficie exterior de la capa de metal de la película metalizada moldeada. La adherencia del metal se refiere a la adherencia de la superficie exterior de la capa de cobertura de la película hecha por colada a la capa de aluminio depositada. El decaimiento de la tensión superficial se refiere al decaimiento de la tensión superficial de la superficie exterior de la capa de cobertura de la película hecha por colada después del tratamiento por efecto corona pero antes de la deposición del vapor de aluminio.

En la Figura1, la gráfica de "■" en rojo es para la película de la invención, la gráfica de "▲" en verde es para la película comparativa, y la gráfica de "◆" en azul es para una película monocapa de composición E3 hecha por colada con un espesor de 30 µm.

30 Además, la película de la invención tiene un bajo COF menor o igual a "0,7" para la capa de termosellado sin agregado de ningún agente de deslizamiento. En la industria de las películas hechas por colada, el COF que se desea es 0,6. Así, el COF de la película de la invención es muy cercano al valor que se desea.

35 Además, las composiciones de la invención son fáciles de procesar para obtener una película hecha por colada debido a sus características bimodales, y la película hecha por colada que se obtiene de esa manera tiene un mayor módulo de tracción y resistencia a la tracción que el producto anterior junto con un costo de producción relativamente menor. En el producto anterior se usa un terpolímero de propileno, etileno y buteno.

Tabla 6: Propiedades de las películas metalizadas

Propiedades		Película de la invención	Película comparativa
Brillo (60°)	[-]	137	138
Adherencia del metal	[-]	1 tira/3 pt	3 tiras/1pt
CoF estático	[-]	0,7	
CoF dinámico	[-]	0,68	

## ES 2 646 195 T3

Módulo de tracción MD/TD	[MPa]	932/916	876/875
Resistencia a la tracción MD/TD	[MPa]	55,9/37,1	51,5/32,3

HD601CF es una película comercial de resina de homo-polipropileno, de Borealis que tiene un índice de fluidez de la masa fundida (230 °C/2,16 kg) de 8 g/10 min (ISO 1133) y una temperatura de fusión (DSC) de 162°C (ISO 11357-3)

HDPE es un polipropileno de alta densidad (HDPE) comercial "MG9601" de Borealis que tiene una MFR (190 °C/2,16 kg) de 30 g/10 min y una densidad de 960 kg/m<sup>3</sup>

- 5 Por ende, los grados de la película preparada según la invención poseen una metalizabilidad comparable con el producto anterior, un bajo coeficiente de fricción (COF) sin agente de deslizamiento, y además una mejor maquinabilidad y procesabilidad. Además, la película tiene mejores propiedades mecánicas (tales como una mayor rigidez) que el producto anterior, junto con un menor costo de producción.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Un copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP), que tiene
  - (a) un índice de velocidad de masa fundida MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de entre 5 y 15 g/10 min,
- 5 (b) un contenido de etileno entre 1 y 10% en peso, basado en el peso del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP),
- 10 (c) dos temperaturas de fusión (Tm) determinadas mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) de acuerdo con la norma ISO 11357-3 que son diferentes entre sí, y en donde el contenido de soluble de xileno frío (XCS) en el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) es igual o inferior a un 12% en peso y que comprende una fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) y una fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2) a una relación de pesos [(R-PP1)/(R-PP2)] de 30/70 a 70/30, en donde
- (d) el contenido de etileno de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) es igual o diferente del contenido de etileno de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2).
- 15 2. El copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las dos temperaturas de fusión (Tm) difieren entre sí en por lo menos 4 °C.
3. El copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde la temperatura de fusión (Tm) más alta varía en un rango entre 142 y 165 °C, y la temperatura de fusión (Tm) más baja varía en un rango entre 125 y 141 °C o menos.
- 20 4. El copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde
- (d) el contenido de etileno de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) es igual o diferente del contenido de etileno de la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2) en 0-5% en peso.
- 25 5. El copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde
- (e) la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) tiene un contenido de etileno de entre 1 y 8% en peso, y
- (f) la fracción del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2) tiene un contenido de etileno de entre 1 y 10% en peso.
- 30 6. El copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el MFR2 (230 °C) de R-PP1 es igual o diferente del MFR2 (230°C) de R-PP2 en 0,1-3,0 g/10 min.
7. El copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) no está viscorreducido.
- 35 8. Un uso del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para la elaboración de películas hechas por colada y/o películas metalizables.
9. Una composición de polipropileno que comprende
- (a) entre 99 y 90% en peso del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7,
- 40 (b) entre 1 y 10% en peso de un polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene un índice de velocidad de masa fundida MFR2 (190 °C) de entre 15 y 45 g/10 min y una densidad de por lo menos 940 kg/m<sup>3</sup>,
- (c) opcionalmente, aditivos, por ejemplo secuestrantes de ácidos, antioxidantes y/o agentes antibloqueantes; basado en el peso total de la composición.

10. La composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 10, que está libre de uno o más agentes de deslizamiento.
11. Una película hecha por colada que comprende el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
- 5 12. Una película metalizable que comprende la composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10.
- 10 13. Una película metalizable de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende una capa de cobertura, una capa central y una capa de termosellado, donde la capa central se encuentra a modo de sándwich entre la capa de cobertura y la capa de termosellado, en donde la composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 10 ú 11 se usa para la capa de cobertura.
14. Un uso del copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la preparación de composiciones de polipropileno adecuadas para la preparación de películas hechas por colada y/o películas metalizables.
- 15 15. Un uso de acuerdo con la reivindicación 15, en donde las películas hechas por colada o películas hechas por colada metalizables son películas de monocapa, películas de bicapa, películas de triple capa o películas de múltiples capas.
- 20 16. Un proceso para la preparación de un copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende una fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) y una fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2), donde dicho proceso es un proceso de polimerización sucesiva que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie,
- en donde dicho proceso comprende los pasos de
- (A) polimerizar propileno y etileno en un primer reactor (R-1), y obtener dicha fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1),
- 25 (B) transferir dicha fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) y los comonómeros sin reaccionar del primer reactor a un segundo reactor (R-2),
- (C) alimentar propileno y etileno en dicho segundo reactor (R-2),
- (D) polimerizar el propileno y etileno en dicho segundo reactor (R-2) y en la presencia de dicha fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1), y obtener dicha fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP), es decir dicho copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP) que comprende la fracción del
- 30 copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP1) y la fracción de copolímero de propileno-etileno aleatorio (R-PP2),
- en donde además
- (i) la temperatura en el primer reactor (R-1) es de entre 65 °C o más y 95 °C o menos, preferiblemente entre 70 °C o más y 90 °C o menos,
- 35 (ii) la temperatura en el segundo reactor (R-2) es de entre 75 °C o más y 100 °C o menos, preferiblemente entre 80 °C o más y 95 °C o menos,
- (iii) en el primer reactor (R-1) y el segundo reactor (R-2) la polimerización tiene lugar en la presencia de un sistema de catalizadores sólidos (SCS) que tiene un área superficial medida de acuerdo con la norma ASTM D 3662 menor que 30 m<sup>2</sup>/g,
- en donde además
- 40 (I) dicho sistema de catalizadores sólidos (SCS) comprende
- (Ia) un metal de transición seleccionado entre uno de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica (IUPAC),
- (Ib) un metal que se selecciona entre uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y
- (Ic) un donante de electrones interno (ID).

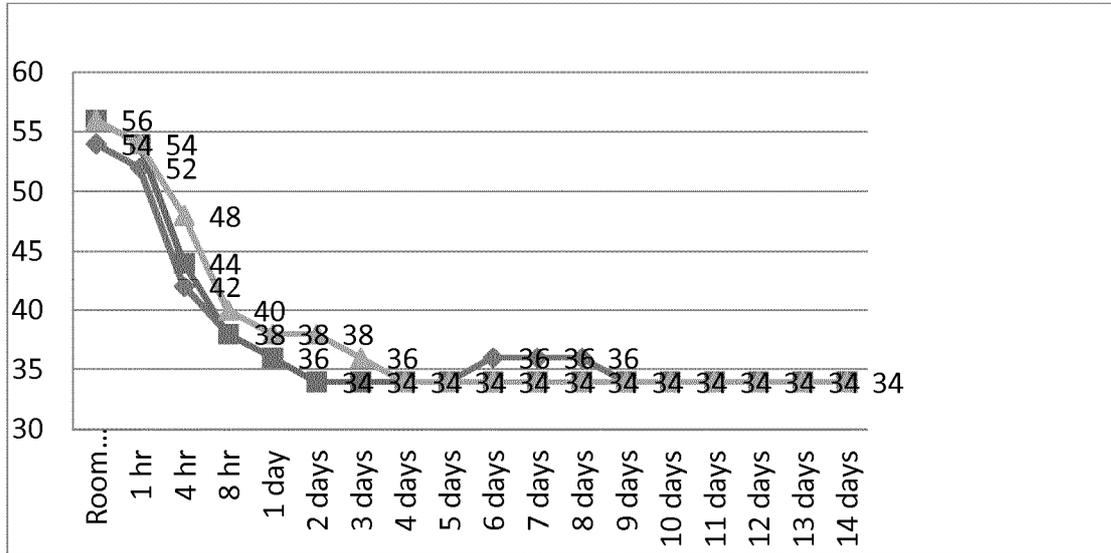


Figura 1: Trazado de la tensión superficial de la superficie exterior de la capa de cobertura con el tiempo de envejecimiento después de un tratamiento por efecto corona y antes de la deposición de vapor de aluminio