(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 676 407**

(51) Int. CI.:

C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2012 PCT/EP2012/071528**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013 WO13064522**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2012 E 12780493 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2773697**

(54) Título: **Combinación de polipropileno con equilibrio mejorado entre la SIT y el punto de fusión**

(30) Prioridad:

31.10.2011 EP 11187284

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

REICHELT, KRISTIN y
RESCONI, LUIGI

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Combinación de polipropileno con equilibrio mejorado entre la SIT y el punto de fusión

La presente invención se refiere a un nuevo material compuesto polimérico, su fabricación y su uso.

Los polipropilenos son adecuados para muchas aplicaciones. Por ejemplo, el polipropileno es aplicable en áreas donde las propiedades de sellado desempeñan un papel importante, tal como en la industria del envasado de alimentos. Independientemente del tipo de polímero, un polímero debe satisfacer, en el mejor de los casos, todas las propiedades finales deseadas y, adicionalmente, debe ser fácilmente procesable, es decir, debe soportar la tensión. Sin embargo, las propiedades finales y las propiedades de procesamiento actúan a menudo de una manera en conflicto.

Los documentos WO 2011/131639 A1, EP 2 386 603 A1, US 2008/268221 A1, US 2010/249329 A1 y EP 2 014 714 A1 se refieren a composiciones de polímero basadas en propileno que comprenden diferentes homo- y copolímeros para aplicaciones en películas, envases y sellado térmico.

En muchos casos, el sello, que se forma entre las superficies que se van a sellar, se pone bajo carga mientras aún está templado. Esto significa que las propiedades de adherencia en caliente del polipropileno son cruciales para asegurar que se forma un sello fuerte incluso antes del enfriamiento. Pero no solo la resistencia a adherencia en caliente debe ser bastante alta sino que también la temperatura de inicio del sellado térmico debe ser bastante baja. Trabajando a una menor temperatura se obtiene el beneficio de que el artículo que se va a sellar no se expone a una alta temperatura. Hay ventajas económicas también, puesto que las temperaturas más bajas, por supuesto, son más económicas de generar y mantener.

Una cuestión adicional en la industria del envasado son las propiedades ópticas, es decir, el material de envasado tendrá una buena óptica.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención es proporcionar un material compuesto polimérico con alta resistencia a la adherencia en caliente y baja temperatura de inicio del sellado térmico (SIT). Adicionalmente, se desea que el material compuesto polimérico tenga un punto de fusión bastante alto para evitar problemas de pegajosidad y buenas propiedades ópticas.

El hallazgo de la presente invención es proporcionar un material compuesto polimérico de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10 que comprende tres polímeros diferentes, un polipropileno (A) con un contenido de comonómero bastante bajo, un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonómero mayor que el polipropileno (A) y un polímero poco cristalino (C) que tiene una cristalinidad que es menor que la del polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B).

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un material compuesto polimérico que comprende

(a) una composición de copolímero de propileno (P) que tiene un contenido de comonómero en el intervalo del 2,5 al 10 % en peso, siendo los comonómeros α-olefinas C_5 a C_{12}, y

(b) un polímero poco cristalino (C) que tiene una temperatura de fusión por debajo de 120 ºC,

en el que, además, dicho material compuesto polimérico tiene

(i) una temperatura de fusión de al menos 140 ºC,

(ii) una temperatura de inicio del sellado térmico (SIT) (medida por el método descrito en la parte experimental) no mayor de 110 ºC, y

(iii) preferentemente, el material compuesto polimérico comprende del 5 al 50 % en peso basado en la cantidad total de material compuesto polimérico del polímero poco cristalino (C).

En una realización, la composición de copolímero de propileno (P) de la invención comprende

(a) un polipropileno (A) que tiene un contenido de comonómero por debajo del 4,0 % en peso, siendo los comonómeros α-olefinas C_5 a C_{12}, y

(b) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonómero del 4,0 al 20,0 % en peso, siendo los comonómeros α-olefinas C_5 a C_{12},

en el que, además
la proporción en peso del polipropileno (A) al copolímero de propileno (B) [(A)/(B)] está en el intervalo de 20/80 a 80/20, preferentemente en el intervalo de 30/70 a 70/30.

Se aprecia que el material compuesto polimérico comprende del 5 al 50 % en peso, más preferentemente del 7 al 40 % en peso del polímero poco cristalino (C), basado en la cantidad total del material compuesto polimérico.

El material compuesto inventivo preferentemente se obtiene mezclando, preferentemente por mezclado en estado fundido, una mezcla (M) que comprende el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) con el polímero poco cristalino (C).

Además, la presente invención se refiere a un material compuesto polimérico que comprende

(a) una composición del copolímero de propileno (P) que comprende

(a1) un polipropileno (A) que tiene un contenido de comonómero por debajo del 4,0 % en peso, siendo los comonómeros α-olefinas C_5 a C_{12}, y

(a2) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonómero del 4,0 al 20,0 % en peso, siendo los comonómeros α-olefinas C_5 a C_{12},

y

(b) un polímero poco cristalino (C) que tiene una temperatura de fusión por debajo de 120 ºC, en el que

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

(ii) preferentemente, el material compuesto polimérico comprende del 5 al 50 % en peso, más preferentemente del 7 al 40 % en peso, basado en la cantidad total de material compuesto polimérico del polímero poco cristalino (C), y

(iii) el polímero poco cristalino (C) tiene una menor cristalinidad y/o una menor temperatura de fusión que el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B).

Preferentemente, la proporción en peso de la composición del copolímero de propileno (P) al polímero poco cristalino (C) [(P)/(C)] del material del compuesto polimérico es de 95/5 a 50/50, más preferentemente de 93/7 a 60/40.

Se ha encontrado, sorprendentemente, que tal material compuesto polimérico tiene, por un lado, una baja temperatura de inicio del sellado térmico (SIT) pero, por otro lado, una temperatura de fusión bastante alta y una fuerza de adherencia en caliente alta. Además, las propiedades ópticas están potenciadas con respecto a los polipropilenos del estado de la técnica usados en este campo técnico.

A continuación la invención se define con mayor detalle.

Como se ha mencionado anteriormente las expresiones "mezcla (M)" y "composición de copolímero de propileno (P)" son sinónimos. La mezcla (M) y la composición de copolímero de propileno (P), respectivamente, comprenden preferentemente el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B). En una realización preferida, el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) son los únicos componentes poliméricos de la mezcla (M) y de la composición de copolímero de propileno (P), respectivamente. Se prefiere especialmente que el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) formen una única fase.

La expresión "material compuesto polimérico" indicará que el material compuesto comprende diferentes polímeros, es decir, la composición de copolímero de propileno (P), es decir, el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) y el polímero poco cristalino (C). En una realización preferida, la composición de copolímero de propileno (P) y el polímero poco cristalino (C) son los únicos componentes poliméricos del material compuesto polimérico. Los diferentes polímeros, es decir, la composición de copolímero de propileno (P) y el polímero poco cristalino (C) se mezclan, preferentemente se mezclan en estado fundido, obteniendo de esta manera el presente material compuesto polimérico.

Preferentemente, el polímero poco cristalino (C) no es miscible con la composición de copolímero de propileno (P), es decir, el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) y, por lo tanto, forma una fase diferente que se dispersa

en la composición de copolímero de propileno (P). Las diferentes fases son visibles, por ejemplo, por microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o por un análisis termomecánico dinámico (DMTA).

El material compuesto polimérico inventivo se caracteriza por una temperatura de fusión bastante alta. Por consiguiente, se aprecia que el material compuesto polimérico inventivo tiene una temperatura de fusión de más de 130,0 ºC, más preferentemente de al menos 135 ºC, aún más preferentemente de al menos 140 ºC, aún más preferentemente de al menos 145 ºC. Por lo tanto, se aprecia en particular que la temperatura de fusión del material compuesto polimérico está en el intervalo de mayor de 130 a 165 ºC, más preferentemente en el intervalo de 135 a 163 ºC, aún más preferentemente en el intervalo de 140 a 163 ºC, como en el intervalo de 145 a 163 ºC.

Adicionalmente, se aprecia que el material compuesto polimérico inventivo tiene una temperatura de cristalización de al menos 88 ºC, más preferentemente de al menos 90 ºC. Por consiguiente, el material compuesto polimérico tiene preferentemente una temperatura de cristalización en el intervalo de 88 a 110 ºC, más preferentemente en el intervalo de 90 a 105 ºC.

Un elemento caracterizante adicional del material compuesto polimérico inventivo es su temperatura de inicio del sellado térmico (SIT) bastante baja. Por consiguiente, se prefiere que el material compuesto polimérico de la presente invención tenga una temperatura de inicio del sellado térmico (SIT) no mayor de 115 ºC, más preferentemente no mayor de 110 ºC, aún más preferentemente no mayor de 108 ºC, todavía más preferentemente en el intervalo de 90 a 115 ºC, todavía aún más preferentemente en el intervalo de 90 a 110 ºC, como en el intervalo de 90 a 108 ºC.

Como se ha mencionado anteriormente, no solo la temperatura de inicio del sellado térmico (SIT) será bastante baja sino que también la temperatura de fusión será bastante alta. Por consiguiente, la diferencia entre la temperatura de fusión y la temperatura de inicio del sellado térmico (SIT) será bastante alta. Por lo tanto, se prefiere que el material compuesto polimérico satisfaga la ecuación (I), más preferentemente la ecuación (Ia), aún más preferentemente la ecuación (Ib).

$$Tf - SIT \geq 30\ ºC \qquad (I),$$

$$Tf - SIT \geq 35\ ºC \qquad (Ia),$$

$$Tf - SIT \geq 40\ ºC \qquad (Ib),$$

en las que

Tf es la temperatura de fusión dada en grados centígrados [ºC] del material compuesto polimérico,
SIT es la temperatura de inicio del sellado térmico (SIT) dada en grados centígrados [ºC] del material compuesto polimérico.

En otra realización, el material compuesto polimérico satisface la ecuación (Ic), más preferentemente la ecuación (Id),

$$60\ ºC \geq Tf - SIT \geq 30\ ºC \qquad (Ic),$$

$$55\ ºC \geq Tf - SIT \geq 40\ ºC \qquad (Ic),$$

en las que

Tf es la temperatura de fusión dada en grados centígrados [ºC] del material compuesto polimérico,
SIT es la temperatura de inicio del sellado térmico (SIT) dada en grados centígrados [ºC] del material compuesto polimérico.

Adicional o alternativamente, el presente material compuesto polimérico puede definirse mediante su fuerza de adherencia en caliente. Por lo tanto, en una realización específica, el material compuesto polimérico tiene una fuerza de adherencia en caliente de al menos 3,0 N, más preferentemente al menos 3,5 N, aún más preferentemente de al menos 4,0 N. Los intervalos preferidos son de 3,0 a 5,5 N o de 3,5 a 5,0 N, como de 4,0 a 4,9 N.

El índice de fluidez MFR_2 (230 ºC) para el material compuesto polimérico puede estar en un amplio intervalo. Por consiguiente, en una realización preferida, el material compuesto polimérico tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 ºC) de al menos 1,0 g/10 min, más preferentemente al menos 2 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 50,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 2 a 30,0 g/10 min, como en el intervalo de 3 a

15,0 g/10 min.

La fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del presente material compuesto polimérico preferentemente no es mayor del 55 % en peso, más preferentemente no mayor del 45 % en peso. Por consiguiente se prefiere que el material compuesto polimérico tenga una fracción de solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 5 al 55 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 7 al 45 % en peso.

Como se ha menciona anteriormente, el material compuesto polimérico preferentemente comprende tres polímeros diferentes, es decir, un polipropileno (A), un copolímero de propileno (B) y un polímero poco cristalino (C). En una realización preferida, el material compuesto polimérico inventivo comprende como componentes poliméricos el polipropileno (A), el copolímero de propileno (B) y el polímero poco cristalino (C) únicamente. A partir de la fraseología de los tres polímeros, resulta evidente que son polímeros diferentes. Por ejemplo, el polipropileno (A) tiene un menor contenido de comonómero que el copolímero de propileno (B). Además, el polímero poco cristalino (C) se caracteriza por una baja cristalinidad, mientras que el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) son polímeros semicristalinos. Un indicador de si un polímero es cristalino o bastante poco cristalino es la temperatura de fusión. Por consiguiente, el polímero poco cristalino (C) tiene una menor temperatura de fusión que la mezcla (M) del polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), es decir, la composición de copolímero (P).

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

Por consiguiente, se prefiere que

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

(iii) la proporción en peso de la composición de copolímero de propileno (P) al polímero poco cristalino (C) [(P)/(C)] sea de 95/5 a 50/50, más preferentemente de 93/7 a 60/40.

En una realización preferida, el material compuesto polimérico comprende

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

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

(c) del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 7 al 40 % en peso del polímero poco cristalino (C), basado en el material compuesto polimérico, preferentemente basado en la cantidad total del polipropileno (A), el copolímero de propileno (B) y el polímero poco cristalino (C).

El material compuesto polimérico de acuerdo con esta invención preferentemente se obtiene por mezclado (en estado fundido) de la composición de copolímero de propileno (P), es decir, el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), con el polímero poco cristalino (C). Durante el mezclado pueden añadirse adicionalmente aditivos adecuados. Para el mezclado, puede usarse un aparato de combinación o composición convencional por ejemplo una mezcladora Banbury, un molino de 2 rodillos de caucho, una co-amasadora Buss o una extrusora de doble husillo. El material compuesto polimérico recuperado de la extrusora normalmente está en forma de gránulos.

A continuación se describirán los polímeros individuales con mayor detalle

Composición de copolímero de propileno (P)

Como se ha mencionado anteriormente, el material compuesto polimérico preferentemente se obtiene mezclando, por ejemplo, mezclando en estado fundido la mezcla (M) que comprende el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), es decir, la composición de copolímero de propileno (P), con el polímero poco cristalino (C). Por consiguiente, se proporciona a continuación una información más detallada para la mezcla (M), es decir, la composición de copolímero (P) que comprende el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B).

Preferentemente, la composición de copolímero de propileno (P) comprende, preferentemente consiste en, dos fracciones, en concreto el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B). Además, el polipropileno (A) preferentemente es la fracción pobre en comonómero, mientras que el copolímero de propileno (B) es la fracción rica en comonómero.

Un "comonómero" de acuerdo con esta invención es una unidad polimerizable, preferentemente una α-olefina, diferente de propileno.

Por lo tanto, se aprecia que el polipropileno (A) tiene un contenido de comonómero por debajo del 4,0 % en peso, más preferentemente no mayor del 2,5 % en peso, aún más preferentemente no mayor del 1,0 % en peso. Por consiguiente, el polipropileno (A) puede ser un copolímero de propileno (C-A) o un homopolímero de propileno (H-A), prefiriéndose este último.

La expresión homopolímero usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste en al menos 99,5 % en peso, más preferentemente al menos 99,8 % en peso de unidades propileno. En una realización preferida solo son detectables unidades propileno en el homopolímero de propileno.

En el caso de que el polipropileno (A) sea un copolímero de propileno (C-A), el contenido de comonómero está en el intervalo del 0,2 al 4,0 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,2 al 2,5 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 1,0 % en peso. Más preferentemente, el copolímero de propileno (C-A) es un copolímero de propileno aleatorio. Los comonómeros del copolímero de propileno (C-A) son α-olefinas C_5 a C_{12}, más preferentemente los comonómeros del copolímero de propileno (C-A) se seleccionan del grupo de α-olefinas C_5 a C_{12} lineales, aún más preferentemente los comonómeros del copolímero de propileno (C-A) son 1-hexeno y/o 1-octeno. El copolímero de propileno (C-A) puede contener más de un tipo de comonómero. Por lo tanto, el copolímero de propileno (C-A) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonómeros diferentes. Sin embargo se prefiere que el copolímero de propileno (C-A) contenga solo un tipo de comonómero. Preferentemente, el copolímero de propileno (C-A) comprende - aparte del propileno - solo 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida, el comonómero del copolímero de propileno (C-A) es solo 1-hexeno.

Por lo tanto, el copolímero de propileno (C-A) es, en una realización preferida, un copolímero de propileno y 1-hexeno solo, en el que el contenido de 1-hexeno está en el intervalo del 0,2 al 4,0 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,2 al 2,5 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 1,0 % en peso.

El copolímero de propileno (B) tiene preferentemente un mayor contenido de comonómero que el polipropileno (A). Por consiguiente, el copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómero del 4,0 % en peso al 20,0 % en peso, preferentemente del 4,0 al 10,0 % en peso.

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

Los comonómeros del copolímero de propileno (B) son α-olefinas C_5 a C_{12}, más preferentemente los comonómeros del copolímero de propileno (B) se seleccionan del grupo de α-olefinas C_5 a C_{12} lineales, aún más preferentemente los comonómeros del copolímero de propileno (B) son 1-hexeno y/o 1-octeno. El copolímero de propileno (B) puede contener más de un tipo de comonómero. Por lo tanto, el copolímero de propileno (B) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonómeros diferentes. Sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno (B) contenga solo un tipo de comonómero. Preferentemente, el copolímero de propileno (B) comprende - aparte de propileno - solo 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida el comonómero del copolímero de propileno (B) es solo 1-hexeno.

Por lo tanto, el copolímero de propileno (B), en una realización preferida, es un copolímero de propileno de propileno y 1-hexeno solo, en el que el contenido de 1-hexeno está en el intervalo del 4,0 al 10,0 % en peso.

Se prefiere, en particular, que los comonómeros del copolímero de propileno (C-A) y el copolímero de propileno (B) sean iguales. Por consiguiente, en una realización preferida, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención comprende, preferentemente comprende solo, un copolímero de propileno (C-A) y un copolímero de propileno (B), siendo en ambos polímeros el comonómero solo 1-hexeno.

En una realización especialmente preferida, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención comprende, preferentemente comprende solo, un homopolímero de propileno (H-A) y un copolímero de propileno (B), en la que los comonómeros del copolímero de propileno (B) se seleccionan del grupo que consiste en α-olefina C_5, α-olefina C_6, α-olefina C_7, α-olefina C_8, α-olefina C_9, α-olefina C_{10}, α-olefina C_{11}, α-olefina C_{12}, preferentemente los comonómeros del copolímero de propileno (B) son 1-hexeno y/o 1-octeno, más preferentemente el comonómero del copolímero de propileno (B) es 1-hexeno solo.

Teniendo en cuenta la información proporcionada para el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de acuerdo con esta invención tenga un contenido de comonómero de al menos 2,5 % en peso, más preferentemente de al menos 2,8 % en peso, aún más preferentemente de al menos 3,0 % en peso. Sin embargo, la composición de copolímero de propileno (P) de acuerdo con esta invención no comprenderá un componente elastomérico. Por lo tanto, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de acuerdo con esta invención tenga un contenido de comonómero en

el intervalo del 2,5 al 10 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 2,5 al 7 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 2,8 al 6 % en peso, como en el intervalo del 3,0 al 6 % en peso.

Los comonómeros de la composición de copolímero de propileno (P) son los mismos que para el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), respectivamente. Por consiguiente, se prefiere que los comonómeros de la composición de copolímero de propileno (P) sean alfa-olefinas C_5 a C_{12}, por ejemplo 1-hexeno y/o 1-octeno. La composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención puede contener más de un tipo de comonómero. Por lo tanto, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonómeros diferentes, seleccionándose los comonómeros del grupo de alfa-olefinas C_5 a C_{12} lineales. Sin embargo, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) contenga solo un tipo de comonómero. Preferentemente, la composición de copolímero de propileno (P) comprende - aparte de propileno - solo 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida, el comonómero de la composición de copolímero de propileno (P) es solo 1-hexeno.

La composición de copolímero de propileno (P) así como el copolímero de propileno (C-A) y el copolímero de propileno (B) de acuerdo con esta invención son preferentemente copolímeros de propileno aleatorios. La expresión "copolímero aleatorio" debe entenderse preferentemente de acuerdo con la IUPAC (Pure Appl. Chem., Vol. n.º 68, 8, pág. 1591 a 1595, 1996).
Preferentemente, la concentración molar de díadas de comonómero, como las díadas 1-hexeno obedece a la relación

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

en la que

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

Preferentemente, la composición de copolímero de propileno (P), así como el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) como se define en detalle a continuación, son isotácticos. Por consiguiente, se aprecia que la composición de copolímero de propileno (P), el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) tienen una concentración de tríadas isotácticas bastante alta, es decir, mayor del 90 %, más preferentemente mayor del 92 %, aún más preferentemente mayor del 93 % e incluso más preferentemente mayor del 95 %, como mayor del 99 %.

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

Por consiguiente, se aprecia que el polipropileno (A) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 ºC) no mayor de 15 g/10 min, más preferentemente no mayor de 10 g/10 min, aún más preferentemente no mayor de 8 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 1 a 15 g/10 min, como de 2 a 10 g/10 min.

Como un índice de fusión bajo indica un alto peso molecular, se prefiere que el polipropileno (A) tenga un peso molecular promedio en peso (P_m) de al menos 150 kg/mol, más preferentemente de al menos 180 kg/mol, aún más preferentemente de al menos 200 kg/mol, todavía más preferentemente en el intervalo de 150 a 400 kg/mol, como en el intervalo de 200 a 300 kg/mol

Por otro lado, el copolímero de propileno (B) preferentemente tiene un índice de fluidez mayor que el polipropileno (A). Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (B) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230 ºC) medido de acuerdo con ISO 1133 mayor de 4 g/10 min, más preferentemente mayor de 8 g/10 min, aún más preferentemente mayor de 12,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de mayor de 4 a 200 g/10 min, como de 8 a 100,0 g/10 min.

Por consiguiente, se aprecia que el copolímero de propileno (B) tiene un peso molecular promedio en peso (P_m) por debajo de 250 kg/mol, aún más preferentemente menos de 220 kg/mol, aún más preferentemente por debajo de 200 kg/mol, como en el intervalo de 100 a 200 kg/mol.

El índice de fluidez global, es decir, el índice de fluidez MFR_2 (230 ºC) medido de acuerdo con ISO 1133 de la composición de copolímero de propileno (P) preferentemente es de al menos 1 g/10 min, más preferentemente al menos 2 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 50,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 30,0 g/10 min, como en el intervalo de 3,0 a 25,0 g/10 min.

Preferentemente, la composición de copolímero de propileno (P) tiene un peso molecular promedio en peso (P_m) de 100 a 700 kg/mol, más preferentemente de 150 a 500 kg/mol.

El peso molecular promedio en número (M_n) de la composición de copolímero de propileno (P) preferentemente está en el intervalo de 20 a 200 kg/mol, más preferentemente de 30 a 150 kg/mol

En una realización específica, el polipropileno (A) preferentemente tiene un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) por debajo del 2,0 % en peso, más preferentemente por debajo del 1,5 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 0 al 2,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 0 al 1,5 % en peso. Se prefiere, en particular, que el polipropileno (A) tenga un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) menor comparado con la composición de copolímero de propileno (P).

El contenido de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de copolímero de propileno (P) preferentemente está por debajo del 15 % en peso, más preferentemente por debajo del 10 % en peso, aún más preferentemente es igual a o está por debajo del 5 % en peso, aún más preferentemente por debajo del 3 % en peso como por debajo del 2 % en peso. Por lo tanto, se aprecia en particular que la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención tiene un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 0,5 al 15 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 10 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 5 % en peso.

Una característica adicional de la composición de copolímero de propileno (P) es un punto de fusión bastante alto. Por consiguiente, se aprecia que la composición de copolímero de propileno (P) tiene una temperatura de fusión mayor de 130,0 ºC, más preferentemente de al menos 135 ºC, aún más preferentemente de al menos 140 ºC, aún más preferentemente de al menos 145 ºC. Por lo tanto, se aprecia en particular que la temperatura de fusión de la composición de copolímero de propileno (P) esté en el intervalo de mayor de 130 a 165 ºC, más preferentemente en el intervalo de 135 a 163 ºC, aún más preferentemente en el intervalo de 140 a 163 º C, como en el intervalo de 145 a 163 ºC.
Adicionalmente, se aprecia que la composición de copolímero de propileno (P) tiene una temperatura de cristalización de al menos 90 ºC, más preferentemente de al menos 95 ºC. Por consiguiente, la composición de copolímero de propileno (P) tiene preferentemente una temperatura de cristalización en el intervalo de 90 a 115 ºC, más preferentemente en el intervalo de 95 a 112 ºC.
La composición de copolímero de propileno (P) en particular es obtenible, preferentemente se obtiene, en presencia de un catalizador de metaloceno, en particular en presencia de un catalizador de metaloceno como se describe en detalle más abajo. Por consiguiente, la composición de copolímero de propileno (M) en particular es obtenible, preferentemente se obtiene, mediante un proceso de polimerización secuencial que comprende, al menos, dos reactores, conectados en serie, en el que dicho proceso comprende las etapas de

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

(B) transferir dicho polipropileno (A) y comonómeros no reaccionados del primer reactor a un segundo reactor (R-2) que es un reactor de fase gas (GPR-1),

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

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

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

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

$$R_n(Cp')_2MX_2 \qquad (I)$$

en la que

"M"	es zirconio (Zr) o hafnio (Hf),
cada "X"	es, independientemente, un ligando σ aniónico monovalente,
cada "Cp'"	es un ligando orgánico de tipo ciclopentadienilo seleccionado independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido o no sustituido, coordinándose dichos ligandos orgánicos con el metal de transición (M),
"R"	es un grupo de enlace tipo puente bivalente que une dichos ligandos orgánicos (Cp'),
"n"	es 1 o 2, preferentemente 1, y

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

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

La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que la composición de copolímero de propileno (P) se produce en al menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, un aspecto decisivo del presente proceso es la preparación de la composición de copolímero de propileno (P) en dos reactores diferentes. Por lo tanto, el presente proceso comprende, al menos, un primer reactor (R-1) y un segundo reactor (R-2). En una realización específica, el presente proceso consiste en dos reactores de polimerización (R-1) y (R-2). La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por lo tanto, en el caso de que el proceso consista en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "que consiste en" es solo una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principales.

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

El segundo reactor (R-2) y cualquier reactor posterior preferentemente son reactores de fase gas (GPR). Tales reactores de fase gas (GPR) puede ser cualquier reactor mezclado mecánicamente o de lecho fluido. Preferentemente, los reactores de fase gas (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase gas es un reactor de tipo lecho fluidizado, preferentemente con un agitador mecánico.
La condición (temperatura, presión, tiempo de reacción, alimentación de monómero) en cada reactor depende del producto deseado, que está dentro del conocimiento del experto en la materia. Como ya se ha indicado anteriormente, el primer reactor (R-1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R-2) es preferentemente un reactor de fase gas (GPR-1). Los reactores posteriores, si están presentes, también son preferentemente reactores de fase gas (GPR).
Un proceso multifásico preferido es un proceso de "bucle-fase gas", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patente tal como en los documentos EP 0 887 379 o WO 92/12182.
Los polímeros multimodales pueden producirse de acuerdo con varios procesos que se describen, por ejemplo, en los documentos WO 92/12182, EP 0 887 379 y WO 98/58976.

Preferentemente, en el presente proceso para producir una composición de copolímero de propileno (P) como se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R-1), es decir, el reactor de suspensión (SR) como un reactor de bucle (LR), de la etapa (A), pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 40 ºC a 110 ºC, preferentemente entre 60 ºC y 100 ºC, de 70 a 90 ºC,
- la presión está dentro del intervalo de 2 MPa (20 bar) a 8 MPa (80 bar), preferentemente entre 4 MPa (40 bar) y 7 MPa (70 bar),
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida por sí misma.

Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (A) se transfiere al segundo reactor (R-2), es decir, el reactor de fase gas (GPR-1), es decir, a la etapa (C), siendo las condiciones en la etapa (C) preferentemente las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50 ºC a 130 ºC, preferentemente entre 60 ºC y 100 ºC,
- la presión está dentro del intervalo de 0,5 MPa (5 bar) a 5 MPa (50 bar), preferentemente entre 1,5 MPa (15 bar) y 4 MPa (40 bar),
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida por sí misma.

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

En una realización del proceso para producir la composición de copolímero de propileno (P) el tiempo de residencia en el reactor en masa, por ejemplo, en el bucle está en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo de 0,2 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gas generalmente será de 0,2 a 6,0 horas, como de 0,5 a 4,0

horas.

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

Las condiciones en los otros reactores de fase gas (GPR), si están presentes, son similares a las del segundo reactor (R-2).

El presente proceso puede abarcar también una prepolimerización antes de la polimerización en el primer reactor (R-1). La prepolimerización puede realizarse en el primer reactor (R-1), sin embargo, se prefiere que la prepolimerización tenga lugar en un reactor diferente, denominado reactor de prepolimerización.

En una realización específica, el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene una porosidad medida según ASTM 4641 de menos de 1,40 ml/g y/o un área superficial medida de acuerdo con ASTM D 3663 menor de 25 m^2/g.

Preferentemente, el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene un área superficial menor de 15 m^2/g, aún menor de 10 m^2/g y más preferido menor que menor de 5 m^2/g, que es el límite de medición inferior. El área superficial de acuerdo con esta invención se mide de acuerdo con ASTM D 3663 (N_2).

Alternativa o adicionalmente, se aprecia que el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene una porosidad de menos de 1,30 ml/g y, más preferentemente, de menos de 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido de acuerdo con ASTM 4641 (N_2). En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado de acuerdo con ASTM 4641 (N_2)

Adicionalmente, el sistema de catalizador sólido (SCS) típicamente tiene un tamaño medio de partícula de no más de 500 µm, es decir, preferentemente en el intervalo de 2 a 500 µm, más preferentemente de 5 a 200 µm. En particular se prefiere que el tamaño medio de partícula esté por debajo de 80 µm, aún más preferentemente por debajo de 70 µm. Un intervalo preferido para el tamaño medio de partícula es de 5 a 70 µm o incluso de 10 a 60 µm.

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

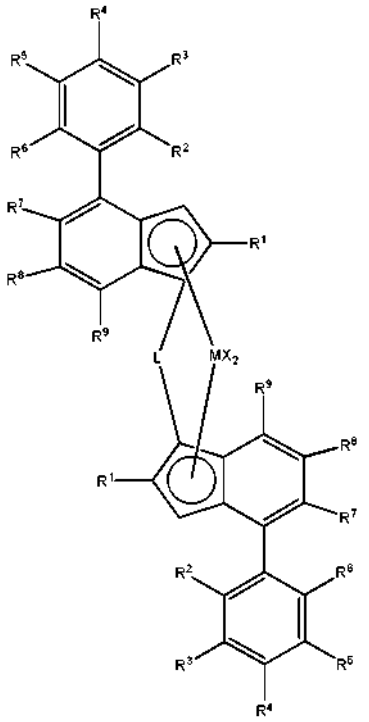
La expresión "ligando σ" se entiende en toda la descripción de una manera conocida, es decir, un grupo unido al metal mediante un enlace sigma. Por lo tanto, los ligandos aniónicos "X" pueden ser ,independientemente, halógeno o seleccionarse del grupo que consiste en un grupo R', OR', SiR'_3, $OSiR'_3$, OSO_2CF_3, OCOR', SR', NR'_2 o PR'_2 en los que R' es independientemente hidrógeno, un alquilo C_1 a C_{20}, cíclico o acíclico, lineal o ramificado, alquenilo C_2 a C_{20}, alquinilo C_2 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{12}, arilo C_6 a C_{20}, arilalquilo C_7 a C_{20}, alquilarilo C_7 a C_{20}, arilalquenilo C_8 a C_{20}, en los que el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14 a 16. En una realización preferida, los ligandos aniónicos "X" son idénticos y cualquier halógeno como Cl o metilo o bencilo.

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

El ligando o ligandos de tipo ciclopentadienilo sustituido(s) puede(n) tener uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C_1 a C_{20}, alquenilo C_2 a C_{20}, alquinilo C_2 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{20}, como cicloalquilo C_5 a C_{20} sustituido con alquilo C_1 a C_{20}, arilo C_6 a C_{20}, cicloalquilo C_5 a C_{20} sustituido con alquilo C_1 a C_{20} en el que el resto cicloalquilo está sustituido con alquilo C_1 a C_{20}, arilalquilo C_7 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{12} que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomos en el resto del anillo, heteroarilo C_6 a C_{20}, haloalquilo C_1 a C_{20}, $-SiR"_3$, -SR", $-PR"_2$ o $-NR"_2$, cada R" es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C_1 a C_{20}, alquenilo C_1 a C_{20}, alquinilo C_2 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{12} o arilo C_6 a C_{20}) o, por ejemplo, en el caso de $-NR"_2$, los dos sustituyentes R" pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están fijados.

Adicionalmente, "R" de la fórmula (I) preferentemente es un enlace tipo puente de 1 a 4 átomos, siendo tales átomos, independientemente, átomos de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), con lo que cada uno de los átomos del puente puede llevar sustituyentes independientemente, tales como hidrocarbilo C_1 a C_{20}, tri(alquil C_1 a C_{20}) sililo, tri(alquil C_1 a C_{20}) siloxi y más preferentemente "R" es un átomo del puente como, por ejemplo $-SiR'"_2-$ en la que cada R'" es independientemente un resto alquilo C_1 a C_{20}, alquenilo C_2 a C_{20}, alquinilo C_2 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{12}, arilo C_6 a C_{20}, alquilarilo o arilalquilo o tri(alquil C_1 a C_{20}) sililo tal como trimetilsilil- o los dos R'" pueden ser parte de un sistema de anillo que incluye el átomo de enlace Si.

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



en la que

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

X son ligandos con un enlace σ al metal "M", preferentemente aquellos que se han definido anteriormente para la fórmula (I), preferentemente cloro (Cl) o metilo (CH_3), prefiriéndose especialmente el primero,

R^1 son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1-C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20}, arilo C_6 a C_{20}, alquilarilo C_7 a C_{20} y arilalquilo C_7 a C_{20}, que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferentemente son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y son hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{10}, más preferentemente son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales y son alquilo lineal o ramificado C_1 a C_6,

R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} saturado lineal, alquilo C_1-C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1-C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1-C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3-C_{20}, arilo C_6-C_{20}, alquilarilo C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20}, que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferentemente son iguales o diferentes entre sí y son hidrocarbilo lineal o ramificado de C_1 a C_{10}, más preferentemente son iguales o diferentes entre sí y son alquilo lineal o ramificado C_1 a C_6,

R^7 y R^8 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20}, arilo C_6 a C_{20}, alquilarilo C_7 a C_{20}, arilalquilo C_7 a C_{20}, que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR^{10}_3, GeR^{10}_3, OR^{10}, SR^{10} y NR^{10}_2,
en los que
R^{10} se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20}, arilo C_6 a C_{20}, alquilarilo C_7 a C_{20}, y arilalquilo C_7 a C_{20}, que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), y/o
R^7 y R^8 son parte, opcionalmente, de un sistema de anillo de carbono C_4 a C_{20} junto con los carbonos de indenilo a los que están fijados, preferentemente un anillo C_5, opcionalmente un átomo de carbono puede estar sustituido con un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

R^9 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20}

insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20}, arilo C_6 a C_{20}, alquilarilo C_7 a C_{20}, arilalquilo C_7 a C_{20}, OR^{10}, y SR^{10},
preferentemente R^9 son iguales o diferentes entre sí y son H o CH_3,
en los que
R^{10} se define como en el caso anterior,
L es un grupo bivalente que une los dos ligandos de indenilo, siendo preferentemente una unidad $C_2R^{11}_4$ o un SiR^{11}_2 o GeR^{11}_2,
en los que,
R^{11} se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20}, arilo C_6 a C_{20}, alquilarilo C_7 a C_{20} o arilalquilo C_7 a C_{20}, que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferentemente $Si(CH_3)_2$, $SiCH_3C_6H_{11}$, o $SiPh_2$, en el que C_6H_{11} es ciclohexilo.

Preferentemente, el compuesto de metal de transición de fórmula (II) es C_2-simétrico o pseudo-C_2-simétrico. Con respecto a la definición de la simetría, hágase referencia a Resconi *et al*. Chemical Reviews, 2000, vol. 100, n.º 4 1263 y las referencias allí citadas.

Preferentemente, los restos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_{10} saturado lineal, alquilo de C_1 a C_{10} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{10} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{10} insaturado ramificado y arilalquilo de C_7 a C_{12}. Aún más preferentemente, los restos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_6 saturado lineal, alquilo C_1 a C_6 insaturado lineal, alquilo C_1 a C_6 saturado ramificado, alquilo C_1 a C_6 insaturado ramificado y arilalquilo C_7 a C_{10}. Aún más preferentemente, los restos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales y se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarbilo C_1 a C_4 lineal o ramificado tal como, por ejemplo metilo o etilo.

Preferentemente, los restos R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí y son alquilo C_1 a C_4 saturado lineal o alquilo C_1 a C_4 saturado ramificado. Aún más preferentemente, los restos R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo, iso-propilo y terc-butilo.

Preferentemente, R^7 y R^8 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de hidrógeno y metilo o son parte de un anillo de 5-metileno que incluye los dos carbonos del anillo de indenilo al que están fijados. En otra realización preferida, R^7 se selecciona de OCH_3 y OC_2H_5, y R^8 es terc-butilo.

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

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

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

Un requisito adicional del sistema de catalizador sólido (SCS) de acuerdo con esta invención debe comprender un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo el cocatalizador (Co) comprende un compuesto de Al.

Son ejemplos de tal cocatalizador (Co) compuestos de organoaluminio tales como compuestos de aluminoxano.

Tales compuestos de Al, preferentemente aluminoxanos, pueden usarse como el único compuesto en el cocatalizador (Co) o junto con otros compuestos del cocatalizador. De esta manera, aparte de o además de los compuestos de Al, es decir, los aluminoxanos, pueden usarse otros compuestos cocatalizadores formadores de complejo catiónico, tales como compuestos de boro. Dichos cocatalizadores están disponibles en el mercado o pueden prepararse de acuerdo con la bibliografía de la técnica anterior. Preferentemente, sin embargo, en la fabricación del sistema de catalizador sólido solo se emplean compuestos de Al como cocatalizador (Co).

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

Preferentemente, el compuesto de organozirconio de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema de catalizador sólido (SCS) representan al menos el 70 % en peso, más preferentemente al menos el 80 % en peso, aún más preferentemente al menos el 90 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 95 % en peso del sistema de catalizador sólido. De esta manera, se aprecia que el sistema de catalizador sólido está caracterizado por el hecho

de que está autosoportado, es decir, no comprende ningún material de soporte catalíticamente inerte, como por ejemplo sílice, alúmina o $MgCl_2$ o un material polimérico poroso, que de lo contrario se usa comúnmente en sistemas de catalizador heterogéneo, es decir, el catalizador no está soportado sobre un material de soporte o portador externo. Como consecuencia de esto, el sistema de catalizador sólido (SCS) está autosoportado y tiene un área superficial bastante baja.

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

Por lo tanto, el sistema de catalizador sólido (SCS) preferentemente está en forma de partículas de catalizador sólido, obtenibles por un proceso que comprende las etapas de

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

b) dispersar dicha solución en un segundo disolvente para formar una emulsión en la que dicho uno o más componentes de catalizador están presentes en las gotitas de la fase dispersada,

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

Se usa preferentemente un primer disolvente, más preferentemente un primer disolvente orgánico, para formar dicha solución. Aún más preferentemente, el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en un alcano, alcano cíclico, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

Además, el segundo disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte hacia los componentes del catalizador. El segundo disolvente podría ser inmiscible hacia la solución de los componentes del catalizador, al menos en las condiciones (como temperatura) durante la etapa de dispersión. La expresión "inmiscible con la solución de catalizador" significa que el segundo disolvente (fase continua) es totalmente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir, no totalmente miscible con la solución de la fase dispersada.

Preferentemente, el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, aún más preferentemente el disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semi- altamente o per-fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. Se prefiere en particular que dicho disolvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarbono o un derivado funcionalizado del mismo, preferentemente perfluoroalcano C_3-C_{30}, alquenos o cicloalquenos, lo más preferido perfluoralcanos, -alquenos o -cicloalquenos C_4-C_{10}, particularmente preferentemente perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro (metilciclohexano) o perfluoro (1,3-dimetilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

Adicionalmente, se prefiere que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersada sea un sistema bi- o multifásico como se conoce en la técnica. Puede usarse un emulsionante para formar y estabilizar la emulsión. Después de la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma *in situ* a partir de los componentes del catalizador en dicha solución.

En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser, por ejemplo, un tensioactivo basado en hidrocarburos opcionalmente interrumpidos con (a) heteroátomos, preferentemente hidrocarburos halogenados que opcionalmente tienen un grupo funcional, preferentemente hidrocarburos semi-, altamente- o perfluorados como se sabe en la técnica. Como alternativa, el agente emulsionante puede prepararse durante la preparación de la emulsión, por ejemplo haciendo reaccionar un precursor tensioactivo con un compuesto de la solución de catalizador. Dicho precursor tensioactivo puede ser un hidrocarburo halogenado con al menos un grupo funcional, por ejemplo un alcohol C1-n (adecuadamente C4-30 o C5-15) altamente fluorado (por ejemplo heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxido (por ejemplo, óxido de propeno) o un éster de acrilato que reacciona, por ejemplo, con un componente del cocatalizador, tal como aluminoxano, para formar el tensioactivo "real".

En principio, puede usarse cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotitas dispersadas. De acuerdo con una realización preferible la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. De esta manera, la emulsión se somete a un cambio de temperatura gradual de hasta 10 ºC/min, preferentemente de 0,5 a 6 ºC/min y más preferentemente de 1 a 5 ºC/min. Aún más preferido, la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40 ºC, preferentemente más de 50 ºC en menos de 10 segundos, preferentemente menos de 6 segundos.

Para detalles, realizaciones y ejemplos adicionales del sistema de fase continua y dispersada, el método de

formación de emulsión, el agente emulsionante y los métodos de solidificación, hágase referencia por ejemplo a la solicitud de patente internacional WO 03/051934 citada anteriormente.

Todas o parte de las etapas de preparación pueden realizarse de una manera continua. Hágase referencia al documento WO 2006/069733 que describe los principios de tales métodos de preparación continuos o semicontinuos de los tipos de catalizador sólido, preparados por un método de emulsión/solidificación.

Los componentes del catalizador descritos anteriormente se preparan de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 01/48034.

El polímero poco cristalino (C)

De forma diferente al polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), el polímero poco cristalino (C) se caracteriza por una cristalinidad bastante baja. Los polímeros poco cristalinos (C) tienen una temperatura de fusión bastante baja. Por consiguiente, el polímero poco cristalino (C) de acuerdo con esta invención tiene una temperatura de fusión por debajo de 120 ºC, preferentemente por debajo de 110 ºC, más preferentemente por debajo de 100 ºC, aún más preferentemente en el intervalo de 25 a por debajo de 120 ºC, aún más preferentemente en el intervalo de 35 a 110 ºC, aún más preferentemente en el intervalo de 50 a 100 ºC.

Además, los polímeros poco cristalinos (C) preferentemente tienen una cristalinidad, según se mide por su entalpía de fusión (por DSC), no mayor del 40 %, más preferentemente en el intervalo del 5 al 40, aún más preferentemente en el intervalo del 5 al 35 %, aún más preferentemente en el intervalo del 5 al 30 %, todavía aún más preferentemente en el intervalo del 5 al 25 %.

En una realización preferida, los polímeros poco cristalinos (C) tienen un bajo calor de fusión (H_f). De esta manera, se prefiere que los polímeros poco cristalinos (C) tengan un bajo calor de fusión (H_f) de no más de 60 J/g, más preferentemente de no más de 50 J/g, aún más preferentemente en el intervalo de 5 a 60 J/g, aún más preferentemente en el intervalo de 5 a 50 J/g, todavía aún más preferentemente en el intervalo de 10 a 50 J/g.

Adicionalmente, los polímeros poco cristalinos (C) tienen preferentemente una densidad por debajo de 920 kg/m^3, más preferentemente por debajo de 910 kg/m^3, aún más preferentemente en el intervalo de 800 a 920 kg/m^3, aún más preferentemente en el intervalo de 850 a 910 kg/m^3 y lo más preferentemente en el intervalo de 850 a 890 kg/m^3.

En una realización preferida, el polímero poco cristalino (C) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 ºC) en el intervalo de 0,5 a 50 g/10 min. Más preferentemente, los polímeros poco cristalinos (C) tienen un índice de fluidez MFR_2 (230 ºC) en el intervalo de 1 a 40 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 1 a 30 g/10 min, incluso más.

El polímero poco cristalino (C) puede ser cualquier poliolefina, como un polipropileno o un polibuteno o un polietileno de densidad muy baja (VLDPE). Preferentemente, el polímero poco cristalino (C) es un polipropileno, es decir, un copolímero de propileno, como un copolímero de propileno con etileno y/o α-olefinas C_4 a C_{12}. Por consiguiente, en una realización preferida, el polímero poco cristalino (C) es un copolímero de propileno que comprende unidades monómero de propileno y unidades de comonómero seleccionadas entre etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, preferentemente el comonómero se selecciona de 1-octeno y etileno prefiriéndose especialmente este último. Preferentemente el contenido de comonómero, por ejemplo el contenido de etileno es de 6 a igual o por debajo del 25 % en peso, más preferentemente del 7 al 20 % en peso, como del 7,0 al 17,0 % en peso.
Preferentemente, los polímeros poco cristalinos (C) de acuerdo con esta invención se han producido en presencia de un catalizador de metaloceno.
Los polímeros poco cristalinos (C) de acuerdo con esta invención se conocen en la técnica. Los productos comerciales típicos son las calidades de polipropileno Vistamaxx de Exxon Mobil, calidades de polipropileno Versify de Dow, calidades de polipropileno y VLDPE Tafmer de Mitsui así como las calidades de polibuteno TafmerBL de Mitsui y calidades de polibuteno Koattro de Basell. En una realización preferida, el polímero poco cristalino (C) es una calidad Vistamaxx de Exxon Mobil.

Aditivos

El material compuesto polimérico puede contener aditivos conocidos en la técnica, como antioxidantes, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento y agentes antiestáticos. Típicamente, el material compuesto puede contener no más del 7 % en peso, aún más preferentemente no más del 5 % en peso, tal como no más del 2,5 % en peso de los aditivos mencionados en este documento.

Artículos

La presente invención se refiere además a la fabricación de los sustratos revestidos por extrusión de acuerdo con las reivindicaciones 11 y 12, por revestimiento por extrusión convencional del material compuesto polimérico como se define en este documento.

La película de acuerdo con esta invención puede obtenerse de una manera convencional, por ejemplo, por tecnología de película colada o tecnología de película soplada por extrusión. En el caso de que la película se estire, es decir, una película de polipropileno orientada biaxialmente, esta se produce preferentemente como sigue: en primer lugar, se prepara una película colada por extrusión del material compuesto polimérico en forma de gránulos. Las películas coladas preparadas típicamente pueden tener un espesor de 50 a 100 µm, como se usa para un estirado de película adicional. Posteriormente, puede prepararse una pila de las películas coladas a partir de un número de hojas de película colada para conseguir un espesor de la pila específico, por ejemplo de 700 a 1000 µm. La temperatura de estirado típicamente se ajusta a una temperatura ligeramente por debajo del punto de fusión, por ejemplo de 2 a 4 ºC por debajo del punto de fusión, y la película se estira a una razón de estirado específica en la dirección del mecanizado y en la dirección transversal.

El proceso de revestimiento por extrusión puede llevarse a cabo usando técnicas de revestimiento por extrusión convencionales. Por lo tanto, el material compuesto polimérico obtenido a partir del proceso de polimerización definido anteriormente se alimenta, típicamente en forma de gránulos, que opcionalmente contienen aditivos, a un dispositivo de extrusión. Desde la extrusora, el fundido de polímero se hace pasar preferentemente a través de un troquel plano al sustrato que se va a revestir. Debido a la distancia entre el reborde del troquel y el estrechamiento entre rodillos, el plástico fundido se oxida en el aire durante un corto periodo, que normalmente conduce a una adhesión mejorada entre el revestimiento y el sustrato. El sustrato revestido se enfría en un rodillo de enfriamiento, después de lo cual se hace pasar por unas cortadoras y se enrolla. La anchura de la línea puede variar por ejemplo, entre 500 a 1500 mm, por ejemplo de 800 a 1100 mm, con una velocidad lineal de hasta 1000 m/min, por ejemplo de 300 a 800 m/min. La temperatura del fundido polimérico típicamente está entre 275 y 330 ºC. El material compuesto polimérico de la invención puede extruirse sobre el sustrato como un revestimiento monocapa o como una capa en coextrusión. En cualquiera de estos casos es posible usar el material compuesto polimérico como tal o mezclar el material compuesto polimérico con otros polímeros. La combinación puede ocurrir en un tratamiento posterior en un reactor o justo antes de la extrusión en el proceso de revestimiento. Sin embargo, se prefiere que solo el material compuesto polimérico que se ha definido en la presente invención se revista por extrusión. En un revestimiento de extrusión multicapa, las otras capas pueden comprender cualquier resina polimérica que tenga las propiedades y la procesabilidad deseadas. Los ejemplos de tales polímeros incluyen: una capa de barrera PA (poliamida) y acetato de etilen vinilo (EVA); copolímeros polares de etileno, tales como copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) o copolímeros de etileno y un monómero de acrilato; capas adhesivas, por ejemplo ionómeros, copolímeros de etileno y acrilato de etilo etc.; HDPE para rigidez; resinas de LDPE producidas en un proceso a alta presión; resinas de LLDPE producidas polimerizando etileno y comonómeros de alfa-olefina en presencia de un catalizador de Ziegler, cromo o metaloceno; y resinas de MDPE.

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente a sustratos revestidos por extrusión que comprenden un sustrato y al menos una capa del material compuesto polimérico revestido por extrusión sobre dicho sustrato como se define en esta invención.

Adicionalmente, la presente invención se refiere también al uso del artículo inventivo como material de envasado, en particular como material de envasado para alimentos y/o productos médicos.

A continuación, la presente invención se describe mediante ejemplos.

Ejemplos

A. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la descripción general anterior de la invención, así como a los ejemplos a continuación, a menos que se defina de otra manera. **Cálculo** del contenido de comonómero del copolímero de propileno (B):

$$\frac{C(P) - w(A)x\,C(A)}{w(B)} = C(B)$$

en la que

w(A) es la fracción en peso [en % en peso] del polipropileno (A),
w(B) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno (B),
C(A) es el contenido de comonómero [en % en peso] del polipropileno (A),

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

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

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

en la que

w(A) es la fracción en peso [en % en peso] del polipropileno (A),
w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno (B),
XS(A) es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] del copolímero de propileno (A),
XS(P) es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] de la composición de copolímero de propileno (P),
XS(B) es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) calculado [en % en peso] del copolímero de propileno (B).

Cálculo del índice de fluidez MFR_2 (230 ºC) del copolímero de propileno (B):

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

en la que

w(A) es la fracción en peso [en % en peso] del polipropileno (A),
w(B) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno (B),
MFR(A) es el índice de fluidez MFR_2 (230 ºC) [en g/10 min] medido de acuerdo con ISO 1133 del polipropileno (A),
MFR(P) es el índice de fluidez MFR_2 (230 ºC) [en g/10 min] medido de acuerdo con ISO 1133 de la composición de copolímero de propileno (P),
MFR(B) es el índice de fluidez calculado MFR_2 (230 ºC) [en g/10 min] del copolímero de propileno (B).

Cuantificación de la microestructura por espectroscopía de RMN

Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para cuantificar la isotacticidad, regioregularidad y contenido de comonómero de los polímeros.
Los espectros de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ cuantitativos se registraron en el estado fundido usando un espectrómetro Bruker Advance III de 500 RMN que funcionaba 500,13 y 125,76 MHz para ^1H y ^{13}C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un giro de ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizado para ^{13}C con un cabezal de sondeo a 180 ºC usando nitrógeno gaseoso para todas las mediciones neumáticas. Se cargó un rotor MAS de zirconia con aproximadamente 200 mg de material, con un diámetro externo de 7 mm, y se hizo girar a 4 kHz. Se empleó excitación de pulso único convencional utilizando NOE con retardo de reciclo corto (como se describe en Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H. W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules 2004,37,813, y en Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H. W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2006, 207, 382) y el esquema de desacoplado RS-HEPT (como se describe en Filip, X., Tripon, C., Filip, C., J. Mag. Resn. 2005,176,239, y en Griffin, J. M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S. P., Mag. Res. in Chem. 2007, 45, S1, S198). Se adquirió un total de 1024 (1k) transiciones por espectro.
Se procesaron los espectros de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ cuantitativos, y las propiedades integradas y cuantitativas relevantes se determinaron a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron internamente a la péntada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.
La distribución de la tacticidad se cuantificó por integración de la región de metilo en los espectros $^{13}C\{^1H\}$, corrigiendo para cualquier señal no relacionada con las estéreo-secuencias de propeno primario (1,2) insertadas, como se describe en Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 2001, 26, 443 y en Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A. L., Macromolecules 1997, 30, 6251.
Se observaron señales características correspondientes a los regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1233). La influencia de los regiodefectos sobre la cuantificación de la distribución de la tacticidad se corrigió por sustracción de las integrales de regiodefecto representativas a partir de integrales específicas de las estereo-secuencias.
La isotacticidad se determinó al nivel de tríada y se presentó como el porcentaje de tríada isotáctica mm con respecto a todas las secuencias de tríada:

% mm = (mm / (mm+mr+rr))*100

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

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

donde:

$$H_{tot} = I(\alpha B_4)/2 + I(\alpha\alpha B_4)x2$$

donde $I(\alpha B_4)$ es la integral de los sitios αB_4 a 44,1 ppm, lo que identifica el 1-hexeno aislado incorporado en las secuencias PPHPP, e $I(\alpha\alpha B_4)$ es la integral de los sitios $\alpha\alpha B_4$ a 41,6 ppm, lo que identifica el 1-hexeno incorporado consecutivamente en las secuencias PPHHPP. P_{tot} = Integral de todas las áreas CH3 en la región de metilo con corrección aplicada para la subestimación de otras unidades propeno no tenidas en cuenta para esta región y la sobreestimación debido a otros sitios encontrados en esta región,
y H(% en moles) = 100x[H]
que se convierte entonces en % en peso usando la correlación

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

Se sugiere una distribución estadística a partir de la relación entre el contenido del hexeno presente en las secuencias de comonómero aisladas (PPHPP) y consecutivas (PPHHPP): $[HH] < [H]^2$

El contenido de comonómero del polímero poco cristalino (C) se determinó de acuerdo con ASTM D 3900.

El contenido de solubles en xileno en frío (XCS, % en peso) se determinó a 25 ºC de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 01-07-2005.

Pm, Mn,

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

El peso molecular promedio en peso (Pm), el peso molecular promedio en número (Mn) y la distribución del peso molecular (MWD = Pm/Mn) se miden por un método basado en las normas ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Se usa un instrumento GPCV 2000 de Waters Alliance, equipado con un detector del índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 x columnas de gel TSK (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-di terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 145 ºC y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectan 216,5 µl de solución de muestra por cada análisis. El conjunto de columnas se calibra usando un calibrado relativo con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno de distribución ancha bien caracterizados. Todas las muestras se preparan disolviendo de 5 a 10 mg de polímero en 10 ml (a 160 ºC) de TCB estabilizado (el mismo que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo y de la introducción en el instrumento de GPC.

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

Se midió el **MFR_2 (230 ºC)** de acuerdo con ISO 1133 (230 ºC, 2,16 kg de carga).

Temperatura de fusión Tf, temperatura de cristalización Tcr y grado de cristalinidad: se midieron por calorimetría diferencial de barrido con un Mettler TA820 (DSC) sobre muestras de 3±0,5 mg. Ambas curvas de cristalización y fusión se obtuvieron durante las exploraciones de enfriamiento y calentamiento a 10 ºC/min entre 30 ºC y 225 ºC. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de las endotermias y exotermias. El grado de cristalinidad se calculó por comparación con el calor de fusión de un polipropileno perfectamente cristalino, es decir, 209 J/g (ISO 11357-3).

La **turbidez** se determinó de acuerdo con ASTM D 1003-07 sobre placas de 60x60x2 mm^3 moldeadas por inyección en línea con EN ISO 1873-2, usando una temperatura de fusión de 200 ºC.

La transparencia y la claridad se determinaron de acuerdo con ASTM D1003-00 sobre placas de 60x60x2 mm^3 moldeadas por inyección en línea con EN ISO 1873-2, usando una temperatura de fusión de 200 ºC.

Temperatura de inicio del sellado (SIT):

El método determina el intervalo de temperatura de sellado (intervalo de sellado) de películas de polímero. El intervalo de temperatura de sellado es el intervalo de temperatura en el que las películas pueden sellarse de acuerdo con las condiciones dadas a continuación.

El límite inferior (temperatura de inicio del sellado térmico (SIT)) es la temperatura de sellado a la cual se consigue una potencia de sellado de > 1 N. El límite superior (temperatura de fin del sellado (SET)) se alcanza cuando las películas se adhieren al dispositivo de sellado. El intervalo de sellado se determina en una máquina de ensayo de adherencia en caliente DTC Modelo 52-F/201 con una película de 25 µm de espesor con los siguientes parámetros adicionales:

Anchura de la muestra:	25 mm
Presión del sello:	0,66 N/mm^2
Tiempo de sello:	1 s
Tiempo de enfriamiento:	30 s
Velocidad de desprendimiento:	42 mm/s
Temperatura de inicio:	80 ºC
Temperatura de fin:	150 ºC

La muestra se sella sellando la capa (SL) para sellar la capa (SL) a cada temperatura de la barra de sellado, y se determina la potencia de sellado del sello (fuerza) en cada etapa. Los valores de SIT y SET se midieron sobre la película multicapa, como la película de tres capas que se usa en los ejemplos. En los casos donde la SIT y la SET se refieren a la composición de copolímero de propileno (P) o la capa de sellado (SL) como tal la SIT y la SET se midieron en una película colada monocapa de la composición de copolímero de propileno (P) y la capa de sellado (SL) respectivamente, que tenía un espesor de 100 µm, como se describe en la solicitud n.º 10 160 631.7 y en la solicitud n.º 10 160 611.9.

Fuerza de adherencia en caliente:

La fuerza de adherencia en caliente se determina en una máquina de ensayo de adherencia en caliente DTC Modelo 52-F/201 con una película de 25 µm de espesor con los siguientes parámetros adicionales:

Anchura de la muestra:	25 mm
Presión del sello:	1,2 N/mm^2
Tiempo de sello:	0,5 s
Tiempo de enfriamiento:	0,2 s
Velocidad de desprendimiento:	200 mm/s
Temperatura de inicio:	90 ºC
Temperatura de fin:	140 ºC

Se determina y presenta la fuerza de adherencia en caliente máxima, es decir, el máximo de un diagrama de fuerza/temperatura.

B. Ejemplos

Las composiciones de copolímero de propileno (P) y homopolímero de propileno de la Tabla 1 se han producido en una planta piloto Borstar PP en un proceso de polimerización de dos etapas, que comienza en un reactor de bucle de fase en masa, seguido de polimerización en un reactor de fase gas, variando el peso molecular así como el contenido de hexeno mediante las alimentaciones apropiadas de hidrógeno y comonómero. El catalizador usado en el proceso de polimerización era un catalizador de metaloceno como se describe en el ejemplo 10 del documento WO 2010/052263A1.

Tabla 1: preparación de los ejemplos

		H-PP	**R-PP**
Bucle			
Temperatura	[ºC]	75	70
MFR_2	[g/10 min]	2,2	4,4
C6	[% en peso]	0,0	0,0
XCS	[% en peso]	0,6	0,7
GPR			
Temperatura	[ºC]	85	85
MFR_2	[g/10 min]	13,7	15,5

		H-PP	R-PP
C6	[% en peso]	0,0	5,8
XCS	[% en peso]	1,4	1,8
División bucle/GPR	[%]	40/60	34/66
FINAL			
C6	[% en peso]	0,0	3,8
XCS	[% en peso]	1,1	1,4
MFR_2	[g/10 min]	6,6	10,0
Pm	[kg/mol]	220	211
Tf	[ºC]	151,5	149
Tc	[ºC]	109	101

R-PP son las composiciones de copolímero de propileno (P)

H-PP es un homopolímero de propileno

Bucle define el polipropileno (A)

GPR define el copolímero de propileno (B)

Final define el copolímero de propileno (P)

C6 es el contenido de 1-hexeno

Tabla 2: Material compuesto polimérico

		CE 1	CE 2	E 1	IE 2	IE 3	IE 4
H-PP	[% en peso]	-	85	-	-	-	-
R-PP	[% en peso]	100	-	92,5	85	92,5	85
V-1	[% en peso]	-	-	7,5	15	-	-
V-2	[% en peso]	-	15	-	-	7,5	15

V-1 es el copolímero de etileno y propileno comercial VISTAMAXX 3980FL de Exxon Mobil con un MFR_2 (230 ºC) de 8,3 g/10 min, a una temperatura de fusión de 79 ºC, un calor de fusión de 39,0 J/g y un contenido de etileno del 8,5 % en peso

V-2 es el copolímero de etileno y propileno comercial VISTAMAXX 6102 de Exxon Mobil con un MFR_2 (230 ºC) de 3,0 g/10 min y, un contenido de etileno del 16,0 % en peso

Tabla 3: Propiedades del material compuesto polimérico

		CE 1	CE 2	CE 3	IE 1	IE 2	IE 3	IE 4
MFR_2	[g/10 min]	10,0	6,5	6,0	9,9	9,7	9,0	8,7
XCS	[% en peso]	1,4	14,2	4,0	11,1	16,0	8,4	13,8
Tf	[ºC]	149	149	131	148	148	148	148

		CE 1	**CE 2**	**CE 3**	**IE 1**	**IE 2**	**IE 3**	**IE 4**
Tc	[ºC]	101,2	111,7	89,5	99,7	98,3	100,6	100,1
SIT	[ºC]	109	122	106	106	104	105	104
Tf - SIT	[ºC]	40	27	25	42	44	43	44
HTF	[N]	3,8	2,6	2,2	4,4	4,5	4,1	3,6
T	[%]	90	67	90	90	90	81	73
H	[%]	84	94	74	80	78	87	96
C	[%]	79	47	36	85	88	84	75

CE3 es el copolímero comercial de etileno-buteno propileno TD215BF de Borealis AG
Tf es la temperatura de fusión
Tc es la temperatura de cristalización
SIT es la temperatura de inicio del sellado térmico
Tf - SIT es la diferencia de Tf y SIT
HTF es la fuerza de adherencia en caliente
T es la transparencia
H es la turbidez
C es la claridad

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto polimérico que comprende

(a) una composición de copolímero de propileno (P) que tiene un contenido de comonómero en el intervalo del 2,5 al 10 % en peso, siendo los comonómeros α-olefinas C_5 a C_{12}, y

(b) un polímero poco cristalino (C) que tiene una temperatura de fusión (medida por DSC de acuerdo con el método descrito en la parte experimental) por debajo de 120 ºC,

en el que, además, dicho material compuesto polimérico tiene

(i) una temperatura de fusión (medida por DSC de acuerdo con el método descrito en la parte experimental) de al menos 140 ºC,

(ii) una temperatura de inicio del sellado térmico (SIT) (medida por el método descrito en la parte experimental) de no más de 110 ºC, y

(iii) preferentemente, el material compuesto polimérico comprende del 5 al 50 % en peso, basado en la cantidad total de material compuesto polimérico, de polímero poco cristalino (C).

2. Material compuesto polimérico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de copolímero de propileno (P) tiene

(a) un polipropileno (A) que tiene un contenido de comonómero (medido por espectroscopía de RMN de acuerdo con el método descrito en la parte experimental) por debajo del 4,0 % en peso, siendo los comonómeros α-olefinas C_5 a C_{12}, y

(b) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonómero (medido por espectroscopía de RMN de acuerdo con el método descrito en la parte experimental) del 4,0 al 20,0 % en peso, siendo los comonómeros α-olefinas C_5 a C_{12},

en el que, además, la proporción en peso de polipropileno (A) a copolímero de propileno (B) está en el intervalo de 20/80 a 80/20.

3. Material compuesto polimérico que comprende

(a) una composición de copolímero de propileno (P) que comprende

(a1) un polipropileno (A) que tiene un contenido de comonómero (medido por espectroscopía de RMN de acuerdo con el método descrito en la parte experimental) por debajo del 4,0 % en peso, siendo los comonómeros α-olefinas C_5 a C_{12}, y

(a2) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido de comonómero (medido por espectroscopía de RMN de acuerdo con el método descrito en la parte experimental) del 4,0 al 20,0 % en peso, siendo los comonómeros α-olefinas C_5 a C_{12},

y

(b) un polímero poco cristalino (C) que tiene una temperatura de fusión (medida por DSC de acuerdo con el método descrito en la parte experimental) por debajo de 120 ºC,

en el que

(i) la proporción en peso del polipropileno (A) al copolímero de propileno (B) está en el intervalo de 20/80 a 80/20, y

(ii) preferentemente, el material compuesto polimérico comprende del 5 al 50 % en peso, basado en la cantidad total de material compuesto polimérico, de polímero poco cristalino (C), y

(iii) el polímero poco cristalino (C) tiene una cristalinidad menor y/o una temperatura de fusión menor que el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B).

4. Material compuesto polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, en el que la composición de copolímero de propileno (P) tiene

(a) una mayor temperatura de fusión que el polímero poco cristalino (C) y/o

(b) un contenido de comonómero (medido por espectroscopía de RMN de acuerdo con el método descrito en la parte experimental) de al menos el 2,5 % en peso, preferentemente del 2,5 al 10 % en peso, siendo los comonómeros α-olefinas C_5 a C_{12}.

5. Material compuesto polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, en el que la composición de copolímero de propileno (P) tiene

(a) un índice de fluidez MFR_2 (230 ºC), medido de acuerdo con ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a 50,0 g/10 min, y/o

(b) una temperatura de fusión (medida por DSC de acuerdo con el método descrito en la parte experimental) de más de 130 ºC,

y/o

(c) un contenido soluble en xileno (XCS), determinado a 23 ºC de acuerdo con ISO 6427, por debajo del 15 % en peso.

6. Material compuesto polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el material compuesto polimérico tiene

(a) una temperatura de inicio del sellado térmico (SIT) de no más de 110 ºC (medida de acuerdo con el método descrito en la parte experimental),

y/o

(b) una fuerza de adherencia en caliente de al menos 3,0 N (medida de acuerdo con el método descrito en la parte experimental), y/o

(b) satisface la ecuación (I)

$$Tf - SIT \geq 30\ ºC \qquad (I),$$

en la que

SIT es la temperatura de inicio del sellado térmico (SIT) dada en grados centígrados [ºC] del material compuesto polimérico,
Tf es la temperatura de fusión dada en grados centígrados [ºC] del material compuesto polimérico

7. Material compuesto polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno (A)

(a) es un homopolímero de propileno,

y/o

(b) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 ºC), medido de acuerdo con ISO 1133, de no más de 15,0 g/10 min,

y/o

(c) tiene un contenido soluble en xileno (XCS, ISO 16152) por debajo del 2,0 % en peso.

8. Material compuesto polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno (B)

(a) comprende, preferentemente solo comprende, 1-hexeno como comonómero,

y/o

(b) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 ºC), medido de acuerdo con ISO 1133, de no más de 4 g/10 min

9. Material compuesto polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero poco cristalino (C) tiene

(a) una cristalinidad (medida por DSC, de acuerdo con el método ISO 11357-3 descrito en la parte experimental) de no más del 40 %,

y/o

(b) un calor de fusión Hf (medido por DSC, de acuerdo con el método descrito en la parte experimental) de no más de 60 J/g.

10. Material compuesto polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero poco cristalino (C) es un copolímero de propileno, siendo los copolímeros etileno y/o los comonómeros α-olefina C_4 a C_{12}.

11. Material compuesto polimérico de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el contenido de comonómero del polímero poco cristalino (C) está en el intervalo del 7 al 20 % en peso.

12. Material compuesto polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero poco cristalino (C) tiene

(a) un índice de fluidez MFR_2 (230 C), medido de acuerdo ISO 1133, en el intervalo de 1 a 40 g/10 min,

y/o

(b) una densidad por debajo de 910 kg/m^3.

13. Película, preferentemente una película orientada biaxialmente o una película colada, que comprende un material compuesto polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 12.

14. Sustrato revestido por extrusión que comprende un revestimiento, comprendiendo dicho revestimiento un material compuesto polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 12.

15. Proceso para la preparación de un material compuesto polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 12, en el que

(a) la composición de copolímero de propileno (P) se produce en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en el que dicho proceso comprende las etapas de

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

(B) transferir dicho polipropileno (A) a un segundo reactor (R-2), que es un reactor de fase gas (GPR-1),

(C) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2), y en presencia de dicho primer polipropileno (A), propileno y al menos una α-olefina C_5 a C_{12}, obteniendo un copolímero de propileno (B), formando dicho polipropileno (A) y dicho copolímero de propileno (B) la composición de copolímero de propileno (P),

en la que, además,

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

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

(Cp)2RnMX2 (I)

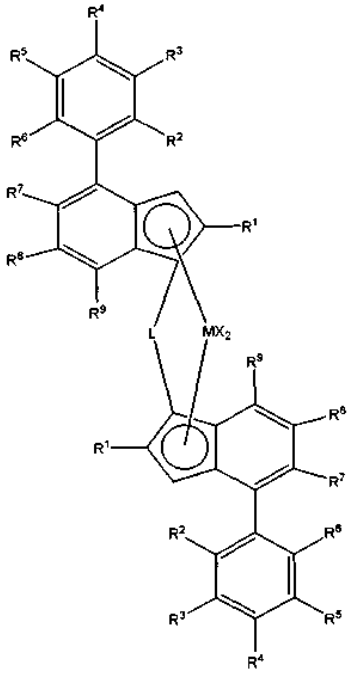
en la que

"M" es zirconio (Zr) o hafnio (Hf),
cada "X" es, independientemente, un ligando σ aniónico monovalente,
cada "Cp" es un ligando orgánico (L) seleccionado independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahidroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido, coordinándose dichos ligandos orgánicos (L) con el metal de transición (M),
"R" es un grupo de enlace tipo puente que une dichos ligandos orgánicos (L),
"n" es 1 o 2, preferentemente 1, y

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

(b) mezclando (en estado fundido) dicha composición de copolímero de propileno (P) con el polímero poco cristalino (C) se obtiene así el material compuesto polimérico.

16. Proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el compuesto de metal de transición de fórmula (I) es un compuesto de organo-zirconio de fórmula (II)



en la que

M es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferentemente zirconio (Zr),
X son ligandos con un enlace σ al metal "M",
R^1 son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{20} saturado lineal, alquilo C_1-C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1-C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1-C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3-C_{20}, arilo C_6-C_{20}, alquilarilo C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20}, que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos de los grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),
R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} saturado lineal, alquilo C_1-C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1-C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1-C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3-C_{20}, arilo C_6-C_{20}, alquilarilo C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20}, que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos de los grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),
R^7 y R^8 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} saturado lineal, alquilo C_1-C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1-C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1-C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3-C_{20}, arilo C_6-C_{20}, alquilarilo C_7-C_{20}, arilalquilo C_7-C_{20}, que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos de los grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR^{10}_3, GeR^{10}_3, OR^{10}, SR^{10} y NR^{10}_2,
en los que
R^{10} se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{20} saturado lineal, alquilo C_1-C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1-C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1-C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3-C_{20}, arilo C_{6-C20}, alquilarilo C_7-C_{20}, y arilalquilo C_7-C_{20}, que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos de los grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),
y/o

R^7 y R^8 son parte, opcionalmente, de un sistema de anillo de carbono C_4-C_{20} junto con los carbonos de indenilo a los que están fijados, opcionalmente un átomo de carbono puede estar sustituido con un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

R^9 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} saturado lineal, alquilo C_1-C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1-C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1-C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3-C_{20}, arilo C_6-C_{20}, alquilarilo C_7-C_{20}, arilalquilo C_7-C_{20}, OR^{10}, y SR^{10},
en los que

R^{10} se define como en el caso anterior,
L es un grupo bivalente que une los dos ligandos de indenilo, siendo L preferentemente una unidad C_2R_4 o un SiR_2 o GeR_2,
en los que,

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