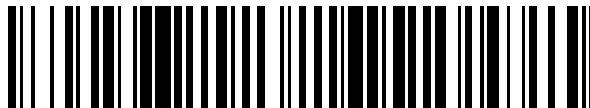


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 020**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2011** **E 11171471 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014** **EP 2540496**

54 Título: **Película soplada multi-capa**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FIEBIG, JOACHIM y
REICHEL, KRISTIN

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 478 020 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

Película soplada multi-capa

5 **[0001]** La presente invención se refiere a una nueva película polimérica soplada, multi-capa, que comprende una capa de sellado con buenas propiedades ópticas y de sellado, así como a su fabricación.

10 **[0002]** Los polipropilenos son adecuados para muchas aplicaciones. Por ejemplo, el polipropileno es aplicable en áreas en las que las propiedades de sellado juegan un papel importante, como en la industria del envasado de alimentos. Con independencia del tipo de polímero, un polímero debe cumplir en el mejor de los casos todas las propiedades finales deseadas y, adicionalmente, debe ser fácilmente procesable, es decir, debe resistir esfuerzos. No obstante, las propiedades finales y las propiedades de procesado con frecuencia actúan de una manera opuesta entre ellas.

15 **[0003]** En muchos casos, el sellado que se forma entre las superficies a sellar se sitúa bajo la acción de una carga mientras todavía está caliente. Esto significa que las propiedades de pegajosidad en caliente del polipropileno son cruciales para garantizar que se forma un sellado resistente incluso antes de su enfriamiento. Sin embargo, no solamente la resistencia con pegajosidad en caliente debería ser bastante alta sino que también la temperatura de inicio del termosellado debería ser bastante baja. Trabajando a una temperatura inferior, se produce la ventaja de que el artículo a sellar no se expone a una temperatura elevada. Existen también ventajas económicas puesto que las temperaturas inferiores son naturalmente más económicas de generar y mantener. Además, todos los productos de extrusión tienen una ventana dentro de la cual se puede producir el sellado, es decir, en la cual la capa de sellado se funde parcialmente. Tradicionalmente, esta ventana de sellado ha sido bastante estrecha lo cual significa que el control de temperatura durante el proceso de termosellado es crítico. Por consiguiente, se valoraría una ventana de sellado amplia ya que, en tal caso, el control de la temperatura durante el termosellado es menos importante.

25 **[0004]** Adicionalmente, la temperatura de fusión del polipropileno usado debería ser bastante alta para evitar la adherencia y el bloqueo durante la fabricación del material de la película.

30 **[0005]** Finalmente, para muchas aplicaciones el material de la película también presentará buenas propiedades ópticas.

[0006] El documento EP2159253 A1 se refiere a una película moldeada o soplada en la que por lo menos una capa comprende un polímero de propileno catalizado con metaloceno y un agente α -nucleante.

35 **[0007]** El documento WO2007142720 A1 se refiere a películas que tienen una capa termosellable que comprende una mezcla de polímeros basados en propileno.

40 **[0008]** El documento US2007215610 A1 da a conocer películas y envases multicapa congelables/aptas para microondas que presentan tanto una resistencia a bajas temperaturas para aguantar temperaturas de almacenamiento en congeladores bajo cero como una resistencia a altas temperaturas para aguantar temperaturas de cocción de microondas.

45 **[0009]** El documento EP2230273 A1 se refiere a una composición de polipropileno que comprende un primer componente que es un polímero de propileno producido en presencia de un sistema de catalizador basado en metaloceno, y un segundo componente que es un copolímero aleatorio de propileno y uno o más comonómeros, produciéndose dicho copolímero aleatorio en presencia de un catalizador de polimerización Ziegler-Natta.

[0010] El documento EP0556815 A1 se refiere a composiciones de poliolefina adecuadas para la preparación de películas termosellables.

50 **[0011]** El documento EP0560326 A1 se refiere a composiciones de copolímeros aleatorios de propeno que comprenden una o más α -olefinas C_4 - C_{10} como comonómero, y al proceso para obtener dichas composiciones.

55 **[0012]** El documento EP2386603 A1 se refiere a una composición de polipropileno que comprende dos fracciones diferentes, una fracción (A) que tiene un peso molecular medio en peso bastante alto y un contenido bastante bajo de comonómeros, y una fracción (B) que tiene un peso molecular medio en peso inferior y un contenido bastante alto de comonómeros.

60 **[0013]** Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar un material que permita a un experto producir una película polimérica soplada, multi-capa, con una alta resistencia con pegajosidad en caliente, una baja temperatura de inicio del sellado (SIT), una amplia ventana de procesado, una baja adherencia y buenas propiedades ópticas.

[0014] La solución al problema técnico anterior se logra proporcionando la materia objeto que se define en las reivindicaciones.

[0015] El hallazgo de la presente invención consiste en proporcionar una película polimérica soplada, multi-capa, que comprende una capa de núcleo (CL) y una capa de sellado (SL) que comprende una composición de copolímero de propileno (P) con un contenido de comonómeros bastante alto, siendo los comonómeros α -olefinas de cadena larga, y comprendiendo dicha composición de copolímero de propileno (P) dos fracciones diferentes, de manera que dichas fracciones difieren en el contenido de comonómeros.

[0016] Por consiguiente, en una primera realización, la presente invención se refiere a una película polimérica soplada, multi-capa, que comprende

- (a) una capa de núcleo (CL) que se selecciona del grupo compuesto por alcoholes polivinílicos, poliacrilatos, poliamidas, poli(tereftalato de etileno), poliolefinas (PO) y mezclas de los mismos, y
- (b) una capa de sellado (SL),

comprendiendo dicha capa de sellado (SL) una composición de copolímero de propileno (P), de manera que dicha composición de copolímero de propileno (P)

(c1) tiene un contenido de comonómeros en el intervalo de entre el 3,0 y el 8,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas C_5 a C_{12} ,

(c2) comprende un polipropileno (A) y un polipropileno (B) en la relación de pesos [(A)/(B)] de entre 20/80 y 80/20, preferentemente de entre 25/75 y 75/25, más preferentemente de entre 30/70 y 70/30, todavía más preferentemente de entre 35/65 y 50/50,

en donde

- dicho polipropileno (A) tiene un contenido de comonómeros por debajo del 4,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas C_5 a C_{12} , y
- dicho copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómeros de entre el 4,0 y el 20,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas C_5 a C_{12} .

[0017] Alternativamente (segunda realización), una película polimérica soplada, multi-capa, comprende

- (a) una capa de núcleo (CL) que se selecciona del grupo compuesto por alcoholes polivinílicos, poliacrilatos, poliamidas, poli(tereftalato de etileno), poliolefinas (PO) y mezclas de los mismos,
- (b) una capa de sellado (SL),

comprendiendo dicha capa de sellado (SL) una composición de copolímero de propileno (P), presentando dicha composición de copolímero de propileno (P)

(c1) un contenido de comonómeros en el intervalo de entre el 3,0 y el 8,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas C_5 a C_{12}

(c2) una temperatura de fusión T_m , determinada mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), de por lo menos 135°C, y

(c3) una temperatura de inicio del termosellado (SIT) igual a o por debajo de 118°C, preferentemente igual a o por debajo de 115°C.

[0018] A diferencia de las películas moldeadas multi-capa, la película polimérica soplada, multi-capa, de la presente invención se estira y, por lo tanto, orienta, debido al proceso de formación de burbujas. No obstante, la película polimérica soplada, multi-capa, difiere también esencialmente con respecto a películas poliméricas orientadas biaxialmente, multi-capa, las cuales se someten a un estiramiento bastante mayor. De este modo, una película moldeada multi-capa, una película polimérica biaxialmente orientada, multi-capa, así como una película polimérica soplada multi-capa definen tipos diferentes de películas, que no son comparables entre sí.

[0019] Se ha observado sorprendentemente que dicha película polimérica soplada, multi-capa, tiene una baja temperatura de inicio del termosellado (SIT), una amplia ventana de sellado, una alta resistencia con pegajosidad en caliente y buenas propiedades ópticas (véase la sección de ejemplos).

[0020] En lo sucesivo se define más detalladamente la invención.

[0021] La película soplada polimérica, multi-capa, según la presente invención, comprende una capa de núcleo (CL) y por lo menos una capa de sellado (SL). Por consiguiente, la película polimérica soplada, multi-capa, puede comprender capas adicionales, como una capa exterior (OL) y/o una capa metálica (ML). La capa metálica (ML) se aplica después de que las capas poliméricas, en particular la capa de núcleo (CL), las capas de sellado (SL) y opcionalmente la capa exterior (OL), se hayan extruido, es decir, extruido sobre la línea de la película soplada.

5 **[0022]** En una realización preferida, la película polimérica soplada, multi-capa, comprende por lo menos tres capas, a saber, por lo menos una capa de núcleo (CL), y dos capas de sellado (SL), a saber, una primera capa de sellado (SL) y una segunda capa de sellado (SL), en donde la película polimérica soplada, multi-capa, presenta el orden de apilamiento de primera capa de sellado (SL) – capa de núcleo (CL) – segunda capa de sellado (SL). Por consiguiente, en una realización preferida, la(s) (dos) capa(s) de sellado se co-extruyen directamente con la capa de núcleo (CL). De este modo, en una realización preferida específica, la película polimérica soplada, multi-capa, está compuesta por dos capas de sellado (SL) y una capa de núcleo (CL) con el orden de apilamiento de primera capa de sellado (SL) – capa de núcleo (CL) – segunda capa de sellado (SL). La primera capa de sellado (SL) y la segunda capa de sellado (SL) pueden ser químicamente diferentes o idénticas. En una realización, la primera capa de sellado (SL) y la segunda capa de sellado (SL) son químicamente idénticas.

15 **[0023]** En otra realización preferida, la película polimérica soplada, multi-capa, comprende por lo menos tres capas, a saber, una capa de núcleo (CL), una capa de sellado (SL) y una capa metálica (ML), en donde la capa de sellado (SL) está situada, es decir, unida, en un lateral (superficie lateral) de la capa de núcleo (CL), y la capa metálica (ML) está situada, es decir, unida, en el otro lateral (superficie lateral) de la capa de núcleo (CL). Por consiguiente, la película polimérica soplada, multi-capa, tiene el orden de apilamiento de capa de sellado (SL) – capa de núcleo (CL) – capa metálica (ML). Preferentemente, la capa de sellado (SL) se co-extruye con la capa de núcleo (CL) sobre una línea de película soplada y, posteriormente, la capa de núcleo (CL) se metaliza obteniendo la capa metálica (ML).

20 **[0024]** En otra realización preferida, la película polimérica soplada, multi-capa, comprende por lo menos tres capas, a saber, una capa de núcleo (CL), una capa de sellado (SL) y una capa exterior (OL), en donde la capa de sellado (SL) está situada, es decir, unida, en un lateral (superficie lateral) de la capa de núcleo (CL) y la capa exterior (OL) está situada, es decir, unida, en el otro lateral (superficie lateral) de la capa de núcleo (CL). Por consiguiente, la película polimérica soplada, multi-capa, tiene el orden de apilamiento de capa de sellado (SL) – capa de núcleo (CL) – capa exterior (OL). Preferentemente, la capa de sellado (SL) y la capa exterior (OL) se co-extruyen con la capa de núcleo (CL) sobre una línea de película soplada.

25 **[0025]** El grosor de la capa de núcleo (CL) se encuentra preferentemente en el intervalo de entre 5 y 500 μm , más preferentemente en el intervalo de entre 10 y 50 μm .

30 **[0026]** Preferentemente, la(s) capa(s) de sellado (SL) tiene(n) un grosor que es sustancialmente menor que el grosor de la capa de núcleo (CL) y sustancialmente menor que el grosor de la película polimérica soplada, multi-capa, total. En una realización, el grosor de la(s) capa(s) de sellado (SL) es sustancialmente menor, habitualmente menor que el 20%, del grosor de la capa de núcleo (CL). Por consiguiente, se valora que la(s) capa(s) de sellado (SL) tenga(n) un grosor en el intervalo de entre 0,5 y 40 μm , más preferentemente en el intervalo de entre 1 y 25 μm .

35 **[0027]** La capa exterior (OL) – en caso de que esté presente – puede tener un grosor en el intervalo de entre 0,5 y 50 μm , más preferentemente en el intervalo de entre 1 y 30 μm .

40 **[0028]** Preferentemente, la película polimérica soplada, multi-capa, se obtiene mediante coextrusión. El recubrimiento de extrusión se logra sobre una línea de película soplada. El enfriamiento de la capa se puede efectuar mediante enfriamiento con agua o enfriamiento con aire, siendo este último el preferido. Un proceso especialmente preferido para la preparación de una película soplada multi-capa de acuerdo con esta invención se describe de forma más detallada posteriormente.

45 **[0029]** Tal como se usa en la presente, la expresión “capa de núcleo”, aunque es en singular, puede referirse a una o más capas, como entre 2 y 5 capas, es decir, 2, 3, 4, ó 5 capas, que forman el núcleo de la película polimérica soplada, multi-capa. La capa de núcleo (CL) se formará típicamente a partir de un polímero seleccionado del grupo compuesto por alcohol polivinílico, poliacrilato, poliamida, poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno), poliolefina (PO) y mezclas de los mismos, que tengan las propiedades o características deseadas, tales como buenas propiedades de rigidez o barrera. Por consiguiente, el particular se prefiere que la capa de núcleo (CL) sea una poliolefina (PO), más preferentemente un polietileno (PE) o polipropileno (PP), todavía más preferentemente un homopolímero de propileno (H-PP) o un copolímero de propileno (C-PP), prefiriéndose este último. En el caso de un copolímero de propileno, dicho copolímero tiene preferentemente un contenido de comonómeros de entre el 0,1 y el 5% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, preferentemente etileno, 1-buteno ó 1-hexeno.

50 **[0030]** En una realización preferida, el polipropileno (PP), preferentemente el copolímero de propileno (C-PP), de la capa de núcleo (CL) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 1,0 y 10,0 g/10 min.

55 **[0031]** La temperatura de fusión T_m determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de polipropileno (PP), más preferentemente del copolímero aleatorio de propileno (R-PP), es por lo menos 135°C, preferentemente por lo

menos 140°C, más preferentemente está en el intervalo de entre 140 y 150°C, por ejemplo en el intervalo de entre 140 y 145°C.

5 **[0032]** La capa exterior (OL) – en caso de que esté presente – es preferentemente una poliolefina (PO). La poliolefina (PO) de la capa exterior (OL) puede ser idéntica o diferente a la poliolefina (PO) de la capa de núcleo (CL). Por consiguiente, con respecto a la poliolefina preferida (PO) usada como capa exterior (OL), se hace referencia a la información proporcionada anteriormente para la olefina (PO) usada como capa de núcleo (CL). En una realización preferida, la capa exterior (OL) es un polietileno (PE) o un polipropileno (PP).

10 **[0033]** Como requisito adicional, la(s) capa(s) de sellado (SL) de la película polimérica soplada, multi-capa, debe(n) comprender una composición de copolímero de propileno (P). En una realización preferida, la(s) capa(s) de sellado (SL) comprende(n) la composición de copolímero de propileno (P) como único componente polimérico. Por consiguiente, se prefiere que la cantidad de la composición de copolímero de propileno (P) dentro de la(s) capa(s) de sellado (SL) sea por lo menos del 70% en peso, más preferentemente de por lo menos el 80% en peso, todavía más preferentemente de por lo menos el 90% en peso, aún todavía más preferentemente de por lo menos el 95% en peso, por ejemplo de por lo menos el 99% en peso. En una realización preferida, la(s) capa(s) de sellado (SL) está(n) compuesta(s) por la composición de copolímero de propileno (P).

20 **[0034]** La composición de copolímero de propileno (P) según esta invención se caracteriza por un contenido de comonomeros bastante alto. Un “comonomero” según esta invención es una unidad polimerizable diferente de propileno. Por consiguiente, la composición de copolímero de propileno (P) según esta invención tendrá un contenido de comonomeros de por lo menos el 2,5% en peso, más preferentemente de por lo menos el 3,0% en peso, más preferentemente de por lo menos el 3,3% en peso, todavía más preferentemente de por lo menos el 3,5% en peso, por ejemplo de por lo menos el 3,8% en peso. De este modo, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) según esta invención tenga un contenido de comonomeros en el intervalo de entre el 2,0 y el 10,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 3,0 y el 8,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 3,2 y 7,5% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 3,3 y el 7,5% en peso, por ejemplo en el intervalo de entre el 3,5 y el 6,5% en peso.

30 **[0035]** En una realización preferida, la cantidad de comonomero dentro de la(s) capa(s) de sellado (SL) es la misma que para la composición de copolímero de propileno (P).

35 **[0036]** Los comonomeros de la composición de copolímero de propileno (P) son α -olefinas C₅ a C₁₂, 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 comonomero. De este modo, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonomeros diferentes, seleccionándose los comonomeros del grupo de α -olefina C₅, α -olefina C₆, α -olefina C₇, α -olefina C₈, α -olefina C₉, α -olefina C₁₀, α -olefina C₁₁, y α -olefina C₁₂. No obstante, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) contenga solamente un tipo de comonomero. Preferentemente, la composición de copolímero de propileno (P) comprende – aparte de propileno – solamente 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida, el comonomero de la composición de copolímero de propileno (P) es solamente 1-hexeno.

45 **[0037]** La composición de copolímero de propileno (P) así como el copolímero de propileno (B) y el copolímero de propileno (C-A) según 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, págs. 1591 a 1595, 1996). Preferentemente, la concentración molar de díadas comonoméricas, como díadas de 1-hexeno, obedece a la relación

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

50 en donde

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

55 **[0038]** Preferentemente, la composición de copolímero de propileno (P) así como el copolímero de propileno (C-A) y el copolímero de propileno (B), según se define de forma detallada posteriormente, son isotácticos. Por consiguiente, se valora que la composición de copolímero de propileno (P), el copolímero de propileno (C-A) y el copolímero de propileno (B) tengan una concentración de tríadas isotácticas bastante alta, es decir, mayor del 90%, más preferentemente mayor del 92%, todavía más preferentemente mayor del 93% y aún más preferentemente mayor del 95%, tal como mayor del 97%.

60 **[0039]** La distribución de pesos moleculares (MWD) es la relación entre los números de moléculas en un polímero y la longitud de cadena individual. La distribución de pesos moleculares (MWD) se expresa como la relación del peso

5 molecular medio en peso (M_w) y el peso molecular medio en número (M_n). El peso molecular medio en número (M_n) es un peso molecular medio de un polímero expresado como el primer momento de una representación del número de moléculas en cada intervalo de pesos moleculares con respecto al peso molecular. En efecto, este es el peso molecular total de todas las moléculas dividido por el número de moléculas. A su vez, el peso molecular medio en peso (M_w) es el primer momento de una representación del peso de polímero en cada intervalo de pesos moleculares con respecto al peso molecular.

10 **[0040]** El peso molecular medio en número (M_n) y el peso molecular medio en peso (M_w) así como la distribución de pesos moleculares (MWD) se determinan mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) usando un instrumento Waters Alliance GPCV 2000 con viscosímetro en línea. La temperatura del horno es 140 °C. Como disolvente se usa triclorobenceno (ISO 16014).

15 **[0041]** Por consiguiente, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de la invención tenga un peso molecular medio en peso (M_w) de entre 100 y 700 kg/mol, más preferentemente de entre 150 y 400 kg/mol.

[0042] El peso molecular medio en número (M_n) del polipropileno está preferentemente en el intervalo de entre 25 y 200 kg/mol, más preferentemente entre 30 y 150 kg/mol.

20 **[0043]** Además, se valora que la distribución de pesos moleculares (MWD) medida de acuerdo con la ISO 16014 sea de por lo menos 2,5, preferentemente por lo menos 3, más preferentemente en el intervalo de entre 2,5 y 8, más preferentemente entre 3 y 5.

25 **[0044]** Además, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención tenga un índice de fluidez (MFR) dado en un intervalo específico. El índice de fluidez medido bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) se indica como MFR_2 . Por consiguiente, se prefiere que, en la presente invención, la composición de copolímero de propileno (P) tenga un índice de fluidez MFR_2 medido de acuerdo con la ISO 1133 en el intervalo de entre 2,0 y 50,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 3,0 y 25,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 3,0 y 20,0 g/10 min, aún todavía más preferentemente en el intervalo de entre 4,0 y 15,0 g/10 min.

30 **[0045]** En una realización preferida, la distribución del peso molecular (MWD), el peso molecular medio en peso (M_w), el peso molecular medio en número (M_n) y el índice de fluidez (MFR) de la(s) capa(s) de sellado (SL) es igual que para la composición de copolímero de propileno (P) antes indicada.

35 **[0046]** Tal como se ha mencionado anteriormente, la película polimérica soplada, multi-capa, será especialmente adecuada para la industria del envasado. Por consiguiente, se desean buenas propiedades de sellado, tales como una temperatura de inicio del termosellado (SIT) bastante baja y una adherencia reducida.

40 **[0047]** Por consiguiente, se prefiere que la(s) capa(s) de sellado (SL) y, por lo tanto, también la composición de copolímero de propileno (P) tenga(n) una temperatura de inicio del termosellado (SIT) no mayor que 118°C, más preferentemente igual o por debajo de 115°C, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 90 y 118°C, aún más preferentemente en el intervalo de entre 93 e igual a o por debajo de 115°C.

45 **[0048]** De forma alternativa o adicional, la película soplada polimérica multi-capa tiene una temperatura de inicio del termosellado (SIT) no mayor que 118°C, más preferentemente igual a o por debajo de 115°C, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 90 y 118°C, aún más preferentemente en el intervalo de entre 93 e igual a o por debajo de 115°C.

50 **[0049]** Sin embargo, no solamente la temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico será bastante baja sino que también la temperatura de fusión (T_m) será bastante alta. Por consiguiente, la diferencia entre la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico será bastante alta. Así, se prefiere que la(s) capa(s) de sellado (SL) y/o la composición de copolímero de propileno (P) cumpla(n) la ecuación (I), más preferentemente la ecuación (Ia), todavía más preferentemente la ecuación (Ib),

$$T_m - SIT \geq 22 \text{ °C} \quad (I)$$

$$T_m - SIT \geq 24 \text{ °C} \quad (Ia)$$

$$T_m - SIT \geq 27 \text{ °C} \quad (Ib)$$

60 en donde

T_m es la temperatura de fusión dada en grados centígrados [°C] de la(s) capa(s) de sellado (SL) y/o de la composición de copolímero de propileno (P),

SIT es la temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico, dada en grados centígrados [°C], de la(s) capa(s) de sellado (SL) y/o de la composición de copolímero de propileno (P).

5 **[0050]** La temperatura de fusión (T_m), medida de acuerdo con la ISO 11357-3, de la(s) capa(s) de sellado (SL) y/o de la composición de copolímero de propileno (P) es preferentemente por lo menos 125,0°C, más preferentemente por lo menos 128°C, todavía más preferentemente por lo menos 135°C, tal como por lo menos 140°C. De este modo, en particular se valora que la temperatura de fusión (T_m), medida de acuerdo con la ISO 11357-3, de la(s) capa(s) de sellado (SL) y/o de la composición de copolímero de propileno (P) esté en el intervalo de entre 125 y 155°C, más preferentemente en el intervalo de entre 128 y 150°C, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 135 y 155°C, aún todavía más preferentemente en el intervalo de entre 135 y 150°C, tal como en el intervalo de entre 140 y 150°C.

15 **[0051]** De forma adicional, se valora que la(s) capa(s) de sellado (SL) y/o la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención tenga(n) una temperatura de cristalización (T_c), medida de acuerdo con la ISO 11357-3, de por lo menos 88°C, más preferentemente de por lo menos 90°C. Por consiguiente, la(s) capa(s) de sellado (SL) y/o la composición de copolímero de propileno (P) tiene(n) preferentemente una temperatura de cristalización (T_c), medida de acuerdo con la ISO 11357-3, en el intervalo de entre 88 y 115°C, más preferentemente en el intervalo de entre 90 y 110°C.

20 **[0052]** Adicionalmente, la(s) capa(s) de sellado (SL) y/o la composición de copolímero de propileno (P) se pueden definir por el contenido de solubles de xileno en frío (XCS). Por consiguiente, la(s) capa(s) de sellado (SL) y/o la composición de copolímero de propileno (P) se caracteriza(n) preferentemente por un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) por debajo del 25,0% en peso, más preferentemente por debajo del 22,0% en peso, aún más preferentemente igual al o por debajo del 20,0% en peso, todavía más preferentemente por debajo del 16,0% en peso. De este modo, en particular se valora que la(s) capa(s) de sellado (SL) y/o la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención tenga(n) un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo de entre el 0,5 y el 25,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 20,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 16,0% en peso.

30 **[0053]** La cantidad de soluble en xileno en frío (XCS) indica adicionalmente que la(s) capa(s) de sellado (SL) y/o la composición de copolímero de propileno (P) preferentemente está(n) exenta(s) de cualquier componente polimérico elastomérico, como un caucho de etileno propileno. En otras palabras, la(s) capa(s) de sellado (SL) y/o la composición de copolímero de propileno (P) no será(n) un polipropileno heterofásico, es decir, un sistema que consta de una matriz de polipropileno en la cual está dispersa una fase elastomérica. Dichos sistemas se caracterizan por un contenido de solubles en xileno en frío bastante alto. Por consiguiente, en una realización preferida, la composición de copolímero de propileno (P) comprende el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) como los únicos componentes poliméricos.

35 **[0054]** De modo similar a los solubles en xileno en frío (XCS), los solubles en hexano en caliente (HHS) indican aquella parte de un polímero que tiene una isotacticidad y una cristalinidad bajas y la cual es soluble en hexano a 50 °C.

40 **[0055]** Por consiguiente, se prefiere que la(s) capa(s) de sellado (SL) y/o la composición de copolímero de propileno (P) tenga/n solubles en hexano en caliente (HHS), medidos de acuerdo con la FDA 177.1520, no mayores que el 2,5% en peso, más preferentemente no mayores que el 2,0% en peso, por ejemplo no mayores que el 1,5% en peso.

45 **[0056]** La composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención queda definida además por sus fracciones poliméricas presentes. Por consiguiente, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención comprende por lo menos, preferentemente está compuesta por, dos fracciones, a saber el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B). Además, el polipropileno (A) es preferentemente la fracción pobre en comonomero mientras que el copolímero de propileno (B) es la fracción rica en comonomero.

50 **[0057]** De este modo, se valora que polipropileno (A) tengan un contenido de comonomeros igual a por debajo del 5,0% en peso, más preferentemente igual al o por debajo del 4,0% en peso. Por consiguiente, el polipropileno (A) puede ser un homopolímero de propileno (H-A) o un copolímero de propileno (C-A).

55 **[0058]** La expresión homopolímero usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consta de por lo menos el 99,5% en peso, más preferentemente de por lo menos el 99,8% en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida, en el homopolímero de propileno son detectables solamente unidades de propileno.

60 **[0059]** En caso de que el polipropileno (A) sea un copolímero de propileno (C-A), el contenido de comonomeros está en el intervalo de entre el 0,2 e igual o inferior al 5,0% en peso, preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 e igual o inferior al 4,0% en peso. Más preferentemente, el copolímero de propileno (C-A) es un copolímero de propileno aleatorio. Los comonomeros del copolímero de propileno (C-A) son α -olefinas C_5 a C_{12} , más preferentemente los comonomeros del copolímero de propileno (C-A) se seleccionan del grupo de 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} , una α -olefina C_{12} , todavía más preferentemente los comonomeros

5 del copolímero de propileno (C-A) son 1-hexeno y/ó 1-octeno. El copolímero de propileno (C-A) puede contener más de un tipo de comonomero. Así, el copolímero de propileno (C-A) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonomeros diferentes. No obstante, se prefiere que el copolímero de propileno (C-A) contenga solamente un tipo de comonomero. Preferentemente, el copolímero de propileno (C-A) comprende – aparte de propileno – solamente 1-hexeno y/ó 1-octeno. En una realización especialmente preferida, el comonomero del copolímero de propileno (C-A) es solamente 1-hexeno.

10 **[0060]** Así, el copolímero de propileno (C-A), en una realización preferida, es un copolímero de propileno solamente de propileno y 1-hexeno, en donde el contenido de 1-hexeno está en el intervalo de entre el 0,2 y el 5,0% en peso, preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 e igual al o por debajo del 4,0% en peso.

15 **[0061]** El copolímero de propileno (B) tiene preferentemente un contenido de comonomeros mayor que el polipropileno (A). Por consiguiente, el copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonomeros de entre igual o superior al 2,5% en peso y el 20,0% en peso, más preferentemente entre igual o superior al 3,0 y el 15,0% en peso, todavía más preferentemente entre igual o superior al 4,0 y el 12,0% en peso.

[0062] Más preferentemente, el copolímero de propileno (B) es un copolímero de propileno aleatorio.

20 **[0063]** Los comonomeros del copolímero de propileno (B) son α -olefinas C_5 a C_{12} , más preferentemente los comonomeros del copolímero de propileno (B) se seleccionan del grupo de 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} , una α -olefina C_{12} , todavía más preferentemente los comonomeros del copolímero de propileno (B) son 1-hexeno y/ó 1-octeno. El copolímero de propileno (B) puede contener más de un tipo de comonomero. Así, el copolímero de propileno (B) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonomeros diferentes. No obstante, se prefiere que el copolímero de propileno (B) contenga solamente un tipo de comonomero. Preferentemente, el copolímero de propileno (B) comprende – aparte de propileno – solamente 1-hexeno y/ó 1-octeno. En una realización especialmente preferida, el comonomero del copolímero de propileno (B) es solamente 1-hexeno.

30 **[0064]** Así, el copolímero de propileno (B) es, en una realización preferida, un copolímero de propileno solamente de propileno y 1-hexeno, en donde el contenido de 1-hexeno está en el intervalo de entre igual o superior al 2,5% en peso y el 20,0% en peso, más preferentemente entre igual o superior al 3,0 y el 15,0% en peso, todavía más preferentemente entre igual o superior al 4,0 y el 12,0% en peso.

35 **[0065]** En particular se prefiere que los comonomeros del copolímero de propileno (C-A) y del 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 solamente comprende, un copolímero de propileno (C-A) y un copolímero de propileno (B), en ambos polímeros el comonomero es solamente 1-hexeno.

40 **[0066]** En otra realización preferida, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención comprende, preferentemente solamente comprende, un homopolímero de propileno (H-A) y un copolímero de propileno (B), en donde los comonomeros del copolímero de propileno (B) se seleccionan del grupo compuesto por 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} , una α -olefina C_{12} , preferentemente los comonomeros del copolímero de propileno (B) son 1-hexeno y/ó 1-octeno, más preferentemente el comonomero del copolímero de propileno (B) es 1-hexeno solamente.

45 **[0067]** Tal como se ha mencionado anteriormente, el polipropileno (A) es preferentemente la fracción pobre en comonomeros mientras que el copolímero de propileno (B) es la fracción rica en comonomeros. Por consiguiente, el contenido de comonomeros en el polipropileno (A) es menor en comparación con el contenido de comonomeros del copolímero de propileno (B). De este modo, se valora que la composición de copolímero de propileno (P) y el polipropileno (A) satisfagan juntos que la correlación [com (P) – com (A)] sea por lo menos 1,0, es decir, en el intervalo de entre 1,0 y 6,0, más preferentemente que esté situada en el intervalo de entre 1,0 y 4,5, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 1,5 y 4,0,

55 en donde

com (A) es el contenido de comonomeros del polipropileno (A) dado en porcentaje en peso [% peso],

com (P) es el contenido de comonomeros de la composición de copolímero de propileno (P) dado en porcentaje en peso [% peso].

60 **[0068]** Un aspecto importante de la presente invención es que el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) de la composición de copolímero de propileno (P) difieren en el contenido de comonomeros. Adicionalmente, el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B) de la composición de copolímero de propileno (P) pueden diferir también en el índice de fluidez. Por consiguiente, la relación MFR (A)/MFR (P) es igual o inferior a 1,0, más preferentemente igual o inferior a 0,70, aún más preferentemente igual o inferior a 0,60, todavía más preferentemente igual o inferior a 0,55,

en donde

- 5 MFR (A) es el índice de fluidez MFR_2 (230°C) [g/10 min] medido de acuerdo con la ISO 1133, del polipropileno (A),
 MFR (P) es el índice de fluidez MFR_2 (230°C) [g/10 min], medido de acuerdo con la ISO 1133, de la composición de copolímero de propileno (P).

10 **[0069]** Se valora además que el polipropileno (A) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de por lo menos 0,5 g/10 min, más preferentemente de por lo menos 1,5 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 1,0 y 8,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 1,5 y 7,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 5,0 g/10 min, tal como en el intervalo de entre 2,5 y 5,0 g/10 min.

15 **[0070]** En la medida en la que un índice de fluidez alto indica un peso molecular bajo, se valora que el polipropileno (A) tenga un peso molecular medio en peso (M_w) por debajo de 450 kg/mol, todavía más preferentemente por debajo de 400 kg/mol, aún más preferentemente en el intervalo de entre 150 y por debajo de 450 kg/mol, tal como en el intervalo de entre 180 y 400 kg/mol.

20 **[0071]** Además, el polipropileno (A) tiene preferentemente un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) por debajo del 2,5% en peso, más preferentemente por debajo del 2,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 0,3 y el 2,5% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 0,3 y el 2,0% en peso. En particular se prefiere que el copolímero de propileno (A) tenga un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) menor que el del copolímero de propileno (B).

25 **[0072]** La composición de copolímero de propileno (P) puede contener aditivos conocidos en la técnica, como antioxidantes, agentes nucleantes, agentes de deslizamiento y agentes antiestáticos. La fracción polimérica, preferentemente la suma de las fracciones del polipropileno (A) y del copolímero de propileno (B), es por lo menos del 90% en peso, más preferentemente por lo menos el 95% en peso, todavía más preferentemente por lo menos el 98% en peso, por ejemplo, por lo menos el 99% en peso.

30 **[0073]** A continuación se define más detalladamente la preparación de la película polimérica soplada, multi-capa.

35 **[0074]** Los polímeros usados para la capa de núcleo (CL) son conocidos en la técnica y esta invención no tiene por objeto tratarlos. Para la capa de núcleo (CL) se pueden usar alcoholes polivinílicos, poliacrilatos, poliamidas, poliolefinas (PO), tales como homopolímero de propileno (H-PP), típicos, disponibles comercialmente. La composición de copolímero de propileno (P) se obtiene preferentemente mediante un proceso de polimerización secuencial que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie, en donde dicho proceso comprende las etapas de

40 (A) polimerizar en un primer reactor (R-1), que es un reactor de suspensión (*slurry*) (SR), preferentemente un reactor de bucle (LR), propileno y opcionalmente por lo menos una α -olefina C_5 a C_{12} , preferentemente 1-hexeno, obteniendo un polipropileno (A) según se define en la presente invención,

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

45 (C) alimentar a dicho segundo reactor (R-2) propileno y por lo menos una α -olefina C_5 a C_{12} ,

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

50 en donde además

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

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



60 en donde

“M” es circonio (Zr) o hafnio (Hf),

cada “X” es independientemente un σ -ligando aniónico monovalente,

cada “Cp’ ” es un ligando orgánico de tipo ciclopentadienilo seleccionado independientemente del grupo compuesto por ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido, y

fluorenilo sustituido o no sustituido, coordinándose dichos ligandos orgánicos al metal de transición (M),

“R” es un grupo puente bivalente que enlaza dichos ligandos orgánicos (Cp’),
 “n” es 1 ó 2, preferentemente 1, y

5

(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 A1.

10

En relación con la definición de la composición de copolímero de propileno (P), el polipropileno (A) y el copolímero de propileno (B), se hace referencia a las definiciones proporcionadas anteriormente.

15

[0075] La expresión “proceso de polimerización secuencial” indica que la composición de copolímero de propileno (P) se produce en por lo 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. De este modo, el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor (R-1) y un segundo reactor (R-2). En una realización específica, el presente proceso está compuesto por dos reactores de polimerización (R-1) y (R-2). La expresión “reactor de polimerización” indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en caso de que el proceso conste de dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso total comprenda, por ejemplo, una etapa de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. La expresión “está compuesto por” es únicamente una formulación cerrada teniendo en cuenta los reactores de polimerización principal.

20

25

[0076] El primer reactor (R-1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque agitado, por lotes, sencillo, o continuo, o reactor de bucle que funcionen en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende por lo menos un 60% (peso/peso), preferentemente un 100% de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (en masa) (LR).

30

[0077] El segundo reactor (R-2) y cualquier reactor subsiguiente son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualesquiera reactores mezclados mecánicamente o de lecho fluido. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de los gases de por lo menos 0,2 m/segundo. Así, se valora que el reactor de fase gaseosa sea un reactor de tipo lecho fluidificado preferentemente con un agitador mecánico.

35

[0078] La condición (temperatura, presión, tiempo de reacción, alimentación de monómero) en cada reactor depende del producto deseado, lo cual se sitúa dentro de los conocimientos de un experto en la materia. Como ya se ha indicado anteriormente, el primer reactor (R-1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R-2) es preferentemente un reactor de fase gaseosa (GPR-1). Los reactores subsiguientes – si estuvieran presentes – son también preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR).

40

[0079] Un proceso preferido de múltiples etapas es un proceso de “bucle-fase gaseosa”, tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en el documento EP 0 887 379 ó en el documento WO 92/12182.

45

[0080] Se pueden producir polímeros multimodales de acuerdo con varios procesos que se describen, por ejemplo, en los documentos WO 92/12182, EP 0 887 379, y WO 98/58976. El contenido de estos documentos se incluye en la presente a título de referencia.

50

[0081] Preferentemente, en el presente proceso para producir composición de copolímero de propileno (P) según se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R-1), es decir, el reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), de la etapa (A) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 40 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, de 70 a 90 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 20 bares a 80 bares, preferentemente entre 40 bares y 70 bares,
- se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí.

55

[0082] Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (A) se transfiere al segundo reactor (R-2), es decir, reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la etapa (D), con lo cual las condiciones de la etapa (D) son preferentemente las siguientes:

60

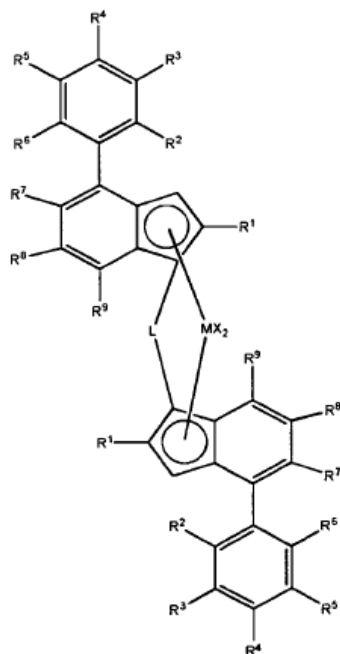
- la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 5 bares a 50 bares, preferentemente entre 15 bares y 40 bares,
- se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí.

[0083] El tiempo de residencia puede variar en ambas zonas de reactor.

- 5 **[0084]** En una realización del proceso para producir composición de copolímero de propileno (P), el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo, bucle, está en el intervalo de entre 0,2 y 4 horas, por ejemplo entre 0,3 y 1,5 horas, y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa estará generalmente entre 0,2 y 6,0 horas, por ejemplo entre 0,5 y 4,0 horas.
- 10 **[0085]** Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida, en condiciones supercríticas en el primer reactor (R-1), es decir, en el reactor de suspensión (SR), por ejemplo en el reactor de bucle (LR), y/o, como modo condensado, en el reactor de fase gaseosa (GPR-1).
- 15 **[0086]** Las condiciones en los otros reactores de fase gaseosa (GPR), si estuvieran presentes, son similares al segundo reactor (R-2).
- 20 **[0087]** El presente proceso también puede abarcar una pre-polimerización previa a la polimerización del primer reactor (R-1). La pre-polimerización se puede llevar a cabo en el primer reactor (R-1), aunque se prefiere que la pre-polimerización tenga lugar en un reactor aparte, denominado reactor de pre-polimerización.
- 25 **[0088]** En una realización específica, el sistema catalizador sólido (SCS) tiene una porosidad, medida de acuerdo con la ASTM 4641, menor que 1,40 ml/g y/o un área superficial, medida de acuerdo con la ASTM D 3663, menor que 25 m²/g.
- 30 **[0089]** Preferentemente, el sistema catalizador sólido (SCS) tiene un área superficial menor que 15 m²/g, aún todavía menor que 10 m²/g y, de la forma más preferente, menor que 5 m²/g, que es el límite de medición más bajo. El área superficial según esta invención se mide de acuerdo con la ASTM D 3663 (N₂).
- 35 **[0090]** De manera alternativa o adicional, se valora que el sistema catalizador sólido (SCS) tenga una porosidad menor que 1,30 ml/g y, más preferentemente, menor que 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido de acuerdo con la ASTM 4641 (N₂). En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado de acuerdo con la ASTM 4641 (N₂).
- 40 **[0091]** Además, el sistema catalizador sólido (SCS) típicamente tiene un tamaño medio de las partículas no mayor que 500 μm, es decir, preferentemente en el intervalo de entre 2 y 500 μm, más preferentemente entre 5 y 200 μm. En particular, se prefiere que el tamaño medio de las partículas esté por debajo de 80 μm, todavía más preferentemente por debajo de 70 μm. Un intervalo preferido para el tamaño medio de las partículas es entre 5 y 70 μm, o incluso entre 10 y 60 μm.
- 45 **[0092]** Tal como se ha expuesto anteriormente, el metal de transición (M) es circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferentemente circonio (Zr).
- 50 **[0093]** El término “σ-ligando” se interpreta en toda la descripción según una manera conocida, es decir, un grupo enlazado al metal a través de un enlace sigma. De este modo, los ligandos aniónicos “X” pueden ser independientemente halógeno o se pueden seleccionar del grupo compuesto por el grupo R', OR', SiR'₃, OSiR'₃, OSO₂CF₃, OCOR', SR', NR'₂ ó PR'₂ en donde R' es independientemente hidrógeno, un alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, arilalquenilo C₈ a C₂₀, cíclico o acíclico, lineal o ramificado, en el cual el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos pertenecientes a los grupos 14 a 16. En una realización preferida, los ligandos iónicos “X” son idénticos y uno de entre halógeno, por ejemplo, Cl, o metilo o bencilo.
- 55 **[0094]** Un ligando aniónico monovalente preferido es halógeno, en particular cloro (Cl).
- 60 **[0095]** El(los) ligando(s) de tipo ciclopentadienilo sustituido puede(n) tener uno o más sustituyente(s) que se selecciona(n) del grupo compuesto por halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₂₀, por ejemplo cicloalquilo C₅ a C₂₀ sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilo C₁ a C₂₀ sustituido con cicloalquilo C₃ a C₂₀ en donde el residuo de cicloalquilo se sustituye por alquilo C₁ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en la fracción anular, heteroarilo C₆ a C₂₀, haloalquilo C₁ a C₂₀, -SiR'₃, -SR', -PR'₂ ó -NR'₂, cada R' es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₁ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, o arilo C₆ a C₂₀) o, por ejemplo, en 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 unidos.
- [0096]** Además, “R” de la fórmula (I) es preferentemente un puente de 1 a 4 átomos, de manera que dichos átomos son independientemente átomo(s) de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), con lo cual cada uno de los átomos del puente puede ser portador independientemente de sustituyentes, tales como hidrocarbilo C₁ a C₂₀, tri(alquilo C₁ a C₂₀)sililo, tri(alquilo C₁ a C₂₀)siloxi y, más preferentemente, “R” es un puente de un átomo como, por ejemplo, -SiR'₂, en donde cada R' es independientemente alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃

a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo o arilalquilo, o residuo de tri(alquilo C₁ a C₂₀)silil-, tal como trimetilsilil-, o los dos R¹⁰ pueden ser parte de un sistema anular que incluye el átomo puente de Si.

[0097] En una realización preferida, el compuesto de metal de transición tiene la fórmula (II)



en donde

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

X son ligandos con un enlace σ con el metal "M", preferentemente aquellos que se han definido anteriormente para la fórmula (I), preferentemente cloro (Cl) o metilo (CH₃), prefiriéndose especialmente el primero,

R¹ son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo compuesto por alquilo C₁ a C₂₀ saturado lineal, alquilo C₁ a C₂₀ insaturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁ a C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, y arilalquilo C₇ a C₂₀, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferentemente son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y son hidrocarbilo ramificado o lineal C₁ a C₁₀, más preferentemente son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y son alquilo ramificado o lineal C₁ a C₆,

R² a R⁶ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo compuesto por hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ saturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ insaturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁-C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀, y arilalquilo C₇-C₂₀, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferentemente son iguales o diferentes entre sí y son hidrocarbilo ramificado o lineal C₁ a C₁₀, más preferentemente son iguales o diferentes entre sí y son alquilo ramificado o lineal C₁ a C₆,

R⁷ y R⁸ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo compuesto por hidrógeno, alquilo C₁ a C₂₀ saturado lineal, alquilo C₁ a C₂₀ insaturado lineal, alquilo C₁ a C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁ a C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR¹⁰₃, GeR¹⁰₃, OR¹⁰, SR¹⁰ y NR¹⁰₂, en donde

R¹⁰ se selecciona del grupo compuesto por alquilo C₁-C₂₀ saturado lineal, alquilo C₁ a C₂₀ insaturado lineal, alquilo C₁ a C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁ a C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, y arilalquilo C₇ a C₂₀, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), y/o

R⁷ y R⁸ son opcionalmente parte de un sistema anular de carbonos C₄ a C₂₀ junto con los carbonos de indenilo a los cuales están unidos, preferentemente un anillo C₅, opcionalmente un átomo de carbono se puede sustituir por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

R⁹ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo compuesto por hidrógeno, alquilo C₁ a C₂₀ saturado lineal, alquilo C₁ a C₂₀ insaturado lineal, alquilo C₁ a C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁ a C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, OR¹⁰, y SR¹⁰, preferentemente R⁹ son iguales o diferentes entre sí y son H o CH₃, en donde

- R¹⁰ es tal como se ha definido anteriormente,
- L es un grupo bivalente que puentea los dos ligandos de indenilo, siendo preferentemente una unidad de C₂ R¹¹₄ ó un SiR¹¹₂ ó GeR¹¹₂, en donde, R¹¹ se selecciona del grupo compuesto por H, alquilo C₁ a C₂₀ saturado lineal, alquilo C₁ a C₂₀ insaturado lineal, alquilo C₁ a C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁ a C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀ o arilalquilo C₇ a C₂₀, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),
- preferentemente Si(CH₃)₂, SiCH₃C₆H₁₁, o SiPh₂, en donde C₆H₁₁ es ciclohexilo.
- [0098]** Preferentemente, el compuesto de metal de transición de fórmula (II) tiene simetría C₂ o seudosimetría C₂. En relación con la definición de simetría, se hace referencia a *Chemical Reviews*, 2000, vol. 100, n.º 4. 1263, de Resconi et al., y las referencias citadas en la presente.
- [0099]** Preferentemente, los residuos R¹ son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo compuesto por alquilo C₁ a C₁₀ saturado lineal, alquilo C₁ a C₁₀ insaturado lineal, alquilo C₁ a C₁₀ saturado ramificado, alquilo C₁ a C₁₀ insaturado ramificado y arilalquilo C₇ a C₁₂. Aún más preferentemente, los residuos R¹ son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo compuesto por alquilo C₁ a C₆ saturado lineal, alquilo C₁ a C₆ insaturado lineal, alquilo C₁ a C₆ saturado ramificado, alquilo C₁ a C₆ insaturado ramificado y arilalquilo C₇ a C₁₀. Aún más preferentemente, los residuos R¹ son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo compuesto por hidrocarbilo C₁ a C₄ lineal o ramificado, tal como, por ejemplo, metilo o etilo.
- [0100]** Preferentemente, los residuos R² a R⁶ son iguales o diferentes entre sí y alquilo C₁ a C₄ saturado lineal o alquilo C₁ a C₄ saturado ramificado. Todavía más preferentemente, los residuos R² a R⁶ son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan del grupo compuesto por metilo, etilo, iso-propilo y tert-butilo.
- [0101]** Preferentemente, R⁷ y R⁸ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre hidrógeno y metilo, o forman parte de un anillo de 5-metileno que incluye los dos carbonos del anillo de indenilo a los cuales están unidos. En otra realización preferida, R⁷ se selecciona de entre OCH₃ y OC₂H₅, y R⁸ es tert-butilo.
- [0102]** En una realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-metil(ciclohexil)silanodiil bis(2-metil-4-(4-tert-butilfenil)indenil)circonio.
- [0103]** 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)circonio.
- [0104]** En una tercera realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-tert-butilindenil)circonio.
- [0105]** Otro requisito es que el sistema catalizador sólido (SCS) según esta invención debe comprender un cocatalizador (Co) que comprenda un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, el cocatalizador (Co) comprende un compuesto de Al.
- [0106]** Son ejemplos de dicho cocatalizador (Co) compuestos de organo aluminio, tales como compuestos de aluminoxano.
- [0107]** Dichos compuestos de Al, preferentemente aluminoxanos, se pueden usar como el único compuesto del cocatalizador (Co) o junto con otro(s) compuesto(s) del cocatalizador. Así, además de o de forma adicional a los compuestos de Al, es decir, los aluminoxanos, se pueden usar otros compuestos de cocatalizador formadores de complejos catiónicos, como compuestos de boro. Dichos cocatalizadores están disponibles comercialmente o se pueden preparar de acuerdo con la bibliografía de la técnica anterior. No obstante, preferentemente, en la fabricación del sistema catalizador sólido, se utilizan únicamente compuestos de Al como cocatalizador (Co).
- [0108]** En particular, los cocatalizadores (Co) preferidos son los aluminoxanos, en particular los alquilaluminoxanos C₁ a C₁₀, de la forma más particular metilaluminoxano (MAO).
- [0109]** Preferentemente, el compuesto de organo-circonio de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema catalizador sólido (SCS) representan por lo menos el 70% en peso, más preferentemente por lo menos el 80% en peso, todavía más preferentemente por lo menos el 90% en peso, aún todavía más preferentemente por lo menos el 95% en peso del sistema catalizador sólido. Así, se valora que el sistema catalizador sólido esté caracterizado por el hecho de que sea autosustentado, es decir, que no comprenda ningún material de soporte catalíticamente inerte, como, por ejemplo, sílice, alúmina o MgCl₂ ó material polimérico poroso, que por otro lado se usa comúnmente en sistemas catalizadores heterogéneos, es decir, el catalizador no se sustenta sobre un material de soporte o portador externo. Como

consecuencia de ello, el sistema catalizador sólido (SCS) es autosustentado y presenta un área superficial bastante baja.

5 **[0110]** En una realización, el sistema catalizador metalocénico sólido (SCS) se obtiene mediante la tecnología de solidificación en emulsión, cuyos principios básicos se describen en el documento WO 03/051934. Por la presente, este documento se incluye en su totalidad a título de referencia.

10 **[0111]** Por tanto, el sistema catalizador sólido (SCS) está preferentemente en forma de partículas de catalizador sólidas, obtenibles mediante un proceso que comprende las etapas de:

- 15 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 cual dicho o dichos componentes del catalizador están presentes en las gotitas de la fase dispersa,
- c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotitas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

20 **[0112]** Para formar dicha solución se usa preferentemente un primer disolvente, más preferentemente un primer disolvente orgánico. Todavía más preferentemente, el disolvente orgánico se selecciona del grupo compuesto por un alcano lineal, alcano cíclico, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

25 **[0113]** Por otra parte, el segundo disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte con respecto a componentes del catalizador. El segundo disolvente podría ser inmiscible con respecto a la solución de los componentes del catalizador por lo menos en las condiciones (como temperatura) durante la etapa de dispersión. La expresión "inmiscible con la solución del catalizador" significa que el segundo disolvente (fase continua) es totalmente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir, no es totalmente miscible con la solución de fase dispersa.

30 **[0114]** Preferentemente, el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, todavía más preferentemente el disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semi-, altamente- o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. En particular se prefiere que dicho disolvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferentemente C₃-C₃₀ perfluoroalcanos, -alquenos o -cicloalcanos, más preferentemente C₄-C₁₀ perfluoro-alcanos, -alquenos o -cicloalcanos, de forma particularmente preferente perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro(metilciclohexano) o perfluoro(1,3-dimetilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

35 **[0115]** Además, se prefiere que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersa sea un sistema bi- o multifásico tal como se conoce en la técnica. Para formar y estabilizar la emulsión se puede usar un emulsionante. Después de la formación del sistema de la emulsión, dicho catalizador se forma in situ a partir de componentes del catalizador en dicha solución.

40 **[0116]** 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 negativo sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser, por ejemplo, un surfactante basado en hidrocarburos opcionalmente interrumpidos con (un) heteroátomo(s), preferentemente hidrocarburos halogenados que tengan opcionalmente un grupo funcional, preferentemente hidrocarburos semi-, altamente- o perfluorados tal como es sabido en la técnica. Alternativamente, el agente emulsionante se puede preparar durante la preparación de la emulsión, por ejemplo, haciendo reaccionar un precursor de surfactante con un compuesto de la solución del catalizador. Dicho precursor del surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado con por lo menos un grupo funcional, por ejemplo, un alcohol C_{1-n} (adecuadamente C₄₋₃₀ ó C₅₋₁₅) altamente fluorado (por ejemplo heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxido (por ejemplo, propenóxido) o éster de acrilato que reaccione, por ejemplo, con un componente de cocatalizador, tal como aluminóxano para formar el surfactante "real".

55 **[0117]** En principio, se puede usar cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotitas dispersas. Según una realización preferible, la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por ello, la emulsión se somete a un cambio de temperatura gradual de hasta 10 °C/minuto, preferentemente de 0,5 a 6 °C/minuto y más preferentemente de 1 a 5 °C/minuto. Todavía más preferentemente, la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40 °C, preferentemente más de 50 °C en menos de 10 segundos, preferentemente en menos de 6 segundos.

60 **[0118]** Para obtener detalles, realizaciones y ejemplos adicionales del sistema de fase continua y dispersa, el método de formación de la emulsión, el agente emulsionante y los métodos de solidificación, se hace referencia, por ejemplo, a la solicitud de patente internacional WO 03/051934 antes citada.

[0119] La totalidad o parte de las etapas de preparación se puede realizar de una manera continua. Se hace referencia al documento WO 2006/069733 que describe principios de dichos métodos de preparación continuos o semicontinuos de los tipos de catalizador sólido, preparados a través del método de emulsión/solidificación.

5 [0120] Los componentes de catalizador antes descritos se preparan de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 01/48034.

10 [0121] La película polimérica soplada, multi-capa, de la presente invención se obtiene mediante extrusión de la capa de núcleo (CL) en un lateral con una composición de copolímero de propileno (P) obteniendo la capa de sellado (SL). Opcionalmente, en el otro lateral de la capa de núcleo (CL) se pueden aplicar una capa exterior (OL), una segunda capa de sellado (SL) o una capa metálica (ML). Preferentemente, la segunda capa de sellado (SL) se realiza también a partir de una composición de copolímero de propileno (P) según esta invención. En relación con la capa exterior (OL), se hace referencia a la información antes proporcionada.

15 [0122] La estructura por capas de la película polimérica soplada, multi-capa, de la invención se forma mediante extrusión de películas sopladas, más preferentemente mediante un proceso de coextrusión de películas sopladas.

20 [0123] En particular se prefiere que la película polimérica soplada, multi-capa, no se someta a una etapa de estiramiento como la usada para la fabricación de películas poliméricas orientadas biaxialmente, multi-capa.

25 [0124] En el proceso de coextrusión de películas sopladas, las masas fundidas del polímero para la capa de núcleo (CL), de la composición de copolímero de propileno (P) para la capa de sellado (SL) y opcionalmente del polímero para la capa exterior (OL) o para otra capa de sellado (SL) se extruyen a través de una matriz anular y se soplan en una película tubular mediante la formación de una burbuja que se aplasta entre rodillos de estrechamiento después de la solidificación. La coextrusión soplada se puede efectuar preferentemente a una temperatura en el intervalo de entre 160 y 240°C, y se puede enfriar con agua o preferentemente mediante soplado de gas (generalmente aire) a una temperatura de entre 10 y 50°C para proporcionar una profundidad de la línea de congelación de entre 0,5 y 8 veces el diámetro de la matriz. En general, la relación de soplado debería estar en el intervalo de entre 1,5 y 4, tal como entre 2 y 4, preferentemente entre 2,5 y 3,5.

35 [0125] Opcionalmente una o ambas de la(s) superficie(s) de la película polimérica soplada, multi-capa, se pueden someter a tratamiento por efecto corona o por flameado mediante uno de los métodos conocidos. Para el tratamiento por efecto corona, la película se hace pasar entre dos elementos conductores que actúan como electrodos, con un voltaje tan alto, habitualmente un voltaje alterno (aproximadamente 10.000 V y 10.000 Hz), aplicado entre los electrodos que pueden producirse descargas de proyecciones o por efecto corona. Debido a la descarga de proyecciones o por efecto corona, el aire por encima de la superficie de la película se ioniza y reacciona con las moléculas de la superficie pelicular, provocando la formación de inclusiones polares en la matriz polimérica esencialmente no polar. Las intensidades del tratamiento se encuentran en el intervalo habitual, preferentemente entre el 38 y 48 dinas/cm después de la producción.

40 [0126] Además, la presente invención se refiere también al uso de la película polimérica soplada, multi-capa, de la invención, como material de envasado, en particular como material de envasado para productos alimenticios y/o no alimenticios, tales como textiles, flores, cajas de cartón que contienen productos de tabaco o perfumes.

45 [0127] A continuación, la presente invención se describe por medio de ejemplos.

Ejemplos

A. Métodos de medición

50 [0128] Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como a los siguientes ejemplos, a no ser que se defina lo contrario.

Cuantificación de microestructuras mediante espectroscopia de NMR

55 [0129] Para cuantificar la isotacticidad, la regio-regularidad y el contenido de comonomeros de los polímeros se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) cuantitativa.

60 [0130] Se grabaron espectros de NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en estado fundido usando un espectrómetro de NMR Bruker Advance III 500, que funcionaba a 500,13 y 125,76 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Todos los espectros se grabaron usando un cabezal de sonda de giro al ángulo mágico (MAS) de 7 mm, optimizado para ^{13}C , a 180 °C, usando gas nitrógeno para todos los componentes neumáticos. Un rotor de MAS de circonia, de diámetro exterior de 7 mm, se llenó con aproximadamente 200 mg de material y se hizo girar a 4 kHz. Se usó excitación de un solo impulso, normalizada, utilizando el NOE con retardos de recirculación cortos (según se describe en *Macromolecules* 2004,

37,813, de Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., y en *Macromol. Chem. Phys.* 2006,207,382, de Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M.) y el esquema de desacoplamiento de RS-HEPT (según se describe en *J. Mag. Resn.* 2005,176,239, de Filip, X., Tripon, C., Filip, C., y en *Mag. Res. in Chem.* 2007,45,S1,S198, de Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S.P.). Se adquirió un total de 1.024 (1k) transitorios por espectros.

[0131] Se procesaron espectros de NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa, los mismos se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos están referidos internamente a la péntada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

[0132] La distribución de la tacticidad se cuantificó a través de integración de la región de metilo en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, corrigiendo cualquier señal no relacionada con las estereo-secuencias de propeno insertadas primarias (1,2), según se describe en *Prog. Polym. Sci.* 2001,26,443, de Busico, V., Cipullo, R., y en *Macromolecules* 1997, 30,6251, de Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L.

[0133] Se observaron señales características correspondientes a regio-defectos (*Chem. Rev.* 2000,100,1253, de Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F.). La influencia de los regio-defectos sobre la cuantificación de la distribución de la tacticidad se corrigió mediante sustracción de integrales de regio-defectos representativas con respecto a integrales específicas de las estereo-secuencias.

[0134] La isotacticidad se determinó en el nivel de las tríadas y se comunicó como el porcentaje de tríada isotáctica mm con respecto a todas las secuencias de tríadas:

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

[0135] Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-hexeno, y se calculó el contenido de 1-hexeno como el porcentaje molar de 1-hexeno en el polímero, H(% molar), según:

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

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 de αB_4 a 44,1 ppm, que identifica el 1-hexeno aislado incorporado en secuencias PPHPP, e $I(\alpha\alpha B_4)$ es la integral de los sitios de $\alpha\alpha B_4$ a 41,6 ppm, que identifica el 1-hexeno incorporado consecutivamente, en secuencias PPHPP. P_{tot} = integral de todas las áreas de CH3 en la región de metilo con corrección aplicada en relación con la subestimación de otras unidades de propeno que no se han tenido en cuenta en esta región y la sobreestimación debida a otros sitios hallados en esta región, y $H(\% \text{ molar}) = 100x[H]$

que a continuación se convierte en % peso usando la correlación

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

[0136] A partir de la relación entre el contenido de hexeno presente en secuencias comonoméricas incorporadas aisladas (PPHPP) y consecutivas (PPHHPP) se sugiere una distribución estadística: $[HH] < [H]^2$

[0137] Cálculo del contenido de comónómeros del copolímero de propileno (B):

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

en donde

w(A) es la fracción en peso del polipropileno (A),

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

C(A) es el contenido de comónómeros [en % peso] medido mediante espectroscopia ^{13}C NMR del polipropileno (A), es decir, del producto del primer reactor (R1),

C(P) es el contenido de comónómeros [en % peso], medido por espectroscopia ^{13}C NMR, de la composición de copolímero de propileno (P),

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

Mw, Mn, MWD

[0138] Mw/Mn/MWD se miden mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

5

[0139] El peso molecular medio en peso (Mw), el peso molecular promedio en número (Mn) y la distribución de pesos moleculares (MWD = Mw/Mn) se miden con un método basado en la ISO 16014-1:2003 y la ISO 16014-4:2003. Se usa un instrumento GPCV 2000 de Waters Alliance equipado con un detector de índices de refracción y un viscosímetro en línea, con 3 x columnas de gel de TSK (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L de 2,6-Di tert butil-4-metil-fenol) como disolvente a 145 °C y con un caudal constante de 1 mL/minuto. Se inyectan 216,5 µL de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibra usando una calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de entre 0,5 kg/mol y 11 500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno anchos bien caracterizados. Todas las muestras se preparan disolviendo entre 5 y 10 mg de polímero en 10 mL (a 160 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y reservándolos durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

10

15

Índice de fluidez (MFR)

[0140] Los índices de fluidez se miden con una carga de 2,16 kg (MFR₂) a 230 °C. El índice de fluidez es aquella cantidad de polímero en gramos que extruye el aparato de ensayo normalizado a la ISO 1133, en 10 minutos, a una temperatura de 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

20

[0141] Cálculo del índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno (B):

25

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

en donde

w(A) es la fracción en peso del polipropileno (A),
 w(B) es la fracción en peso del copolímero de propileno (B),
 MFR(A) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 minutos], medido de acuerdo con la ISO 1133, del polipropileno (A),
 MFR(P) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 minutos], medido de acuerdo con la ISO 1133, de la composición de copolímero de propileno (P),
 MFR(B) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 minutos] calculado del copolímero de propileno (B).

30

35

Fracción soluble en xileno en frío (XCS % peso)

[0142] El contenido de solubles en xileno en frío (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con la ISO 16152; primera versión; 01-07-2005.

40

Solubles en hexano

Sección FDA 177.1520

45

[0143] 1 g de una película polimérica de 100 µm de grosor se adiciona a 400 ml de hexano a 50 °C durante 2 horas mientras se agita con un refrigerante de reflujo.

[0144] Después de 2 horas, la mezcla se filtra inmediatamente con un papel de filtro N°41.

50

[0145] El precipitado se recoge en un recipiente de aluminio y el hexano residual se evapora en un baño de vapor bajo flujo de N₂.

[0146] La cantidad de solubles en hexano se determina mediante la fórmula

55

$$((\text{peso muestra} + \text{peso crisol}) - (\text{peso crisol})) / (\text{peso muestra}) \cdot 100.$$

[0147] Se miden la **temperatura de fusión T_m**, la **temperatura de cristalización T_c**, con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de entre 5 y 10 mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión durante barridos de refrigeración y calentamiento de 10 °C/minuto entre 30 °C y 225 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos endotérmicos y exotérmicos.

60

[0148] Se midieron también la entalpía de fusión y de cristalización (**Hm y Hc**) mediante el método DSC según la ISO 11357-3.

Porosidad: BET con gas N₂, ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras: a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

Área superficial: BET con gas N₂, ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000: preparación de las muestras a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

[0149] El tamaño medio de las partículas se mide con un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio; la partícula tiene un tamaño por debajo de 100 nm según microscopia electrónica de transmisión. Temperatura de inicio del sellado (SIT); temperatura final de sellado (SET), intervalo de sellado: el método determina el intervalo de temperaturas de sellado (intervalo de sellado) de películas poliméricas. El intervalo de temperaturas de sellado es el intervalo de temperaturas en el que las películas se pueden sellar según condiciones que se ofrecen a continuación.

[0150] El límite inferior (temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico) es la temperatura de sellado en la que se logra una resistencia de sellado de > 1 N. El límite superior (temperatura final de sellado (SET)) se alcanza cuando las películas se pegan al dispositivo de sellado.

[0151] El intervalo de sellado se determina en un aparato para ensayos de pegajosidad en caliente DTC Modelo 52-F/201 con una película de un grosor de 25 µm con los siguientes parámetros adicionales:

Anchura de la muestra:	25 mm
Presión de Sellado:	0,66 N/mm ²
Tiempo de sellado:	1 s
Tiempo de enfriamiento:	30 s
Velocidad de pelado:	42 mm/s
Temperatura de inicio:	80 °C
Temperatura final:	150 °C

[0152] La muestra se sella capa de sellado (SL) con capa de sellado (SL) en cada temperatura de la barra de sellado, y, en cada etapa, se determina la resistencia (fuerza) de sellado. Se midieron todos los valores de la SIT y la SET sobre la película de multi-capa, tal como la película de tres capas que se usa en los ejemplos. En los casos en los que la SIT y la SET se refieren a la composición de copolímero de propileno (P) o a la capa de sellado (SL) como tales, la SIT y la SET se midieron sobre una película moldeada monocapa de la composición de copolímero de propileno (P) y la capa de sellado (SL), respectivamente, que tenía un grosor de 100 µm según se describe en la solicitud n.º 10 160 631.7. y en la solicitud n.º 10 160 611.9.

[0153] La resistencia de sellado es la fuerza medida a la temperatura definida en la Tabla 2

Fuerza de pegajosidad en caliente:

[0154] La fuerza de pegajosidad en caliente se determina en un aparato para ensayos de pegajosidad en caliente DTC Modelo 52-F/201 con una película de un grosor de 25 µm con los siguientes parámetros adicionales:

Anchura de la muestra:	25 mm
Presión de Sellado:	1,2 N/mm ²
Tiempo de Sellado:	0,5 s
Tiempo de enfriamiento:	0,2 s
Velocidad de Pelado:	200 mm/s
Temperatura inicial:	90 °C
Temperatura final:	140 °C

[0155] Se determina y se anota la máxima fuerza de pegajosidad en caliente, es decir, el máximo de un diagrama de fuerza/temperatura.

[0156] Temperatura de inicio de la pegajosidad en caliente: se determina a partir de la curva de pegajosidad en caliente en el punto en el que la fuerza supera 1 N

[0157] El brillo se determinó sobre las películas multi-capa de acuerdo con la DIN 67530 a un ángulo de 20°C.

[0158] La transparencia, la turbidez y la claridad se determinaron sobre las películas multi-capa de acuerdo con la ASTM D 1003-00.

B. Ejemplos

5 [0159] Las composiciones del copolímero de propileno (P) de la tabla 1 se han producido en una planta piloto de PP Borstar en un proceso de polimerización de dos etapas que comienza en un reactor de bucle de fase en masa seguido por una polimerización en un reactor de fase gaseosa, variando el peso molecular así como el contenido de hexeno mediante alimentaciones apropiadas de hidrógeno y comonómeros. El catalizador usado en el proceso de polimerización fue un catalizador metalocénico según se describe en el ejemplo 10 del documento WO 2010/052263 A1.

Tabla 1: Preparación de la composición de copolímero de propileno (P)

		P1	P2	P3	P4
Bucle					
MFR ₂	[g/10 min]	4,6	4,3	3,4	4,0
C6	[% peso]	0,0	0,0	1,2	1,2
xcs	[% peso]	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
GPR					
C6	[% peso]	5,5	5,8	5,9	7,4
Proporción Bucle/GPR	[%]	39/61	34/66	47/53	45/55
FINAL					
C6	[% peso]	3,2	3,8	3,6	4,4
XCS	[% peso]	2	1,9	2,3	5,5
HHS	[% peso]	0,7	0,8	0,8	0,9
MFR ₂	[g/10 min]	8,6	10,0	8,2	7,9
Mw	[kg/mol]	226	211	224	210
MWD	[-]	3,0	3,0	2,9	2,9
SIT	[°C]	nm	108	nm	102
Tm	[°C]	148	149	141	141
Tc	[°C]	111	101	97	100

10

Bucle define el propileno (A)

GPR define el copolímero de propileno (B)

Final define el copolímero de propileno (P)

C6 es el contenido de 1-hexeno

15

HHS solubles en hexano en caliente

SIT temperatura de inicio del sellado medida sobre una película monocapa [100 µm] tal como se describe en la solicitud n.º 10 160 631.7. y en la solicitud n.º 10 160 611.9

nm no medido

20

P5 es el terpolímero comercial de propileno-etileno-1-buteno TD210BF de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C) de 6 g/10 min, una temperatura de fusión Tm de 131°C y una MWD de 4,9.

P6 es el copolímero aleatorio comercial de etileno-propileno RB709CF de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C) de 1,5 g/10 min y una temperatura de fusión Tm de 137°C.

R-PP es el homopolímero comercial de polipropileno RB707BF de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C) de 1,5 g/10 min, una temperatura de fusión Tm de 145°C.

25

[0160] Se produjeron películas poliméricas sopladas de tres capas en una línea de películas sopladas de tres capas. La temperatura de fusión de las capas de sellado (SL) fue de entre 185°C y 195°C. La temperatura de fusión de la capa de núcleo (CL) estaba situado en el intervalo de entre 205°C y 215°C. El rendimiento de las extrusoras era en suma 80 kg/h. La estructura de la película era SL-CL-SL con una capa de núcleo de 25 µm (CL) y dos capas de sellado (SL) de 12,5 µm. Para la capa de núcleo (CL) se ha usado R-PP, mientras que para las capas de sellado (SL) se ha usado uno de los polímeros P1 a P6. El grosor de las capas se ha determinado por Microscopía Electrónica de Barrido.

30

Tabla 2: Propiedades de la película polimérica soplada, multi-capa

		CE1	CE2	IE1	IE2	IE3	IE4
		P5	P6	P1	P2	P3	P4
HTF	[N]	2,7	1,8	3,6	3,5	4,0	3,5
HT-IT	[°C]	98	103	101	93	96	93
SS (A)	[N]	3,3	<2	<2	<2	6	17
SS (B)	[N]	20	4	10	18	22	23
SIT	[°C]	110	116	113	113	110	107

		CE1	CE2	IE1	IE2	IE3	IE4
		P5	P6	P1	P2	P3	P4
G	[%]	27	91	67	66	81	81
T	[%]	94	94	94	95	95	95
H	[%]	22	2,4	7,4	3,2	5,1	3,3
C	[%]	79	97	96	93	97	96

- HTF es la fuerza de pegajosidad en caliente
- HT-IT temperatura de inicio de la pegajosidad en caliente con $F > 1N$ (véase la página 33)
- SS(A) es la resistencia de sellado a 110°C
- 5 SS(B) es la resistencia de sellado a 115°C
- SIT es la temperatura de inicio del termosellado
- G Brillo 20°
- T Transparencia
- H Turbidez
- 10 C Claridad

REIVINDICACIONES

1. Película polimérica soplada, multi-capa, que comprende
- 5 (a) una capa de núcleo (CL) que se selecciona del grupo compuesto por alcoholes polivinílicos, poliacrilatos, poliamidas, poli(tereftalato de etileno), poliolefinas (PO) y mezclas de los mismos, y
- (b) una capa de sellado (SL),
comprendiendo dicha capa de sellado (SL) una composición de copolímero de propileno (P), de manera que
- 10 dicha composición de copolímero de propileno (P)
(c1) tiene un contenido de comonómeros en el intervalo de entre el 3,0 y el 8,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas C₅ a C₁₂,
(c2) comprende un polipropileno (A) y un copolímero de polipropileno (B) en la relación de pesos [(A)/(B)] de entre 20/80 y 80/20, en donde
- 15 dicho polipropileno (A) es un homopolímero de propileno (H-A) o un copolímero de propileno (C-A) que tiene un contenido de comonómeros por debajo del 4,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas C₅ a C₁₂, y dicho copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómeros de entre el 4,0 y el 20,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas C₅ a C₁₂, y
(c3) cumple la relación
- 20
$$\text{MFR (A)/MFR (P)} \leq 1,0$$
- en donde
- 25 MFR (A) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) [g/10 min] medido de acuerdo con la ISO 1133, del polipropileno (A),
MFR (P) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) [g/10 min], medido de acuerdo con la ISO 1133, de la composición de copolímero de propileno (P).
- 30 2. Película polimérica soplada, multi-capa, según la reivindicación 1, en la que dicha composición de copolímero de propileno (P) tiene
- (a) una temperatura de fusión T_m, determinada mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), de por lo menos 135°C, y
- 35 (b) una temperatura de inicio del termosellado (SIT) igual a o por debajo de 118°C.
3. Película polimérica soplada, multi-capa, según la reivindicación 1 ó 2, en la que la película polimérica multi-capa tiene una temperatura de inicio del termosellado (SIT) igual a o por debajo de 118°C.
- 40 4. Película polimérica soplada, multi-capa, según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa de sellado (SL) y/o la composición de copolímero de propileno (P) tiene/tienen un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 2,0 y 50,0 g/10 min.
- 45 5. Película polimérica soplada, multi-capa, según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa de sellado (SL) y/o la composición de copolímero de propileno (P) tiene/tienen
- (a) un contenido de solubles en xileno (XCS), determinado a 23°C de acuerdo con la ISO 6427, por debajo del 20,0 % en peso,
y/o
- 50 (b) una distribución de pesos moleculares (MWD), medida mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), de por lo menos 2,5.
6. Película polimérica soplada, multi-capa, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que
- 55 (a) el contenido de comonómeros en el polipropileno (A) es inferior en comparación con el contenido de comonómeros en el copolímero de propileno (B),
y/o
(b) $\text{com (P)} - \text{com (A)}$ es por lo menos 1,0
en donde
- 60 com (A) es el contenido de comonómeros del polipropileno (A) dado en porcentaje en peso [% peso],
 com (P) es el contenido de comonómeros de la composición de copolímero de propileno (P) dado en porcentaje en peso [% peso],
y/o

(c) los comonómeros se seleccionan del grupo de α -olefina C₅, α -olefina C₆, α -olefina C₇, α -olefina C₈, α -olefina C₉, α -olefina C₁₀, α -olefina C₁₁ y α -olefina C₁₂, preferentemente la composición de copolímero de propileno (P) es un copolímero de propileno 1-hexeno.

- 5 7. Película polimérica soplada, multi-capas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa de sellado (SL) y/o la composición de copolímero de propileno (P) cumple(n) la ecuación (I)

$$T_m - SIT \geq 22^\circ\text{C} \quad (I)$$

10 en donde

T_m es la temperatura de fusión de la capa de sellado (SL) y/o de la composición de copolímero de propileno (P), determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y dada en grados centígrados [°C],
SIT es la temperatura de inicio del termosellado (SIT), dada en grados centígrados [°C] de la capa de sellado (SL) y/o de la composición de copolímero de propileno (P).

- 15 8. Película polimérica soplada, multi-capas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno (A) de la composición de copolímero de propileno (P)

- 20 (a) es un copolímero de propileno (C-A) con un contenido de comonómeros en el intervalo de entre el 0,5 y por debajo del 4,0% en peso,
y/o
(b) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de por lo menos 1,5 g/10 min,
25 y/o
(c) tiene un contenido de solubles en xileno (XCS) por debajo del 2,5% en peso.

- 30 9. Película polimérica soplada, multi-capas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha capa de núcleo (CL) es un polipropileno (PP), preferentemente un homopolímero de propileno (H-PP), que tiene

- (a) un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min,
y/o
35 (b) una temperatura de fusión T_m, determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC), de por lo menos 155°C.

- 40 10. Película polimérica soplada, multi-capas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que

- (a) la capa de núcleo (CL) tiene un grosor en el intervalo de entre 5 y 500 μm ,
y/o
45 (b) la capa de sellado (SL) tiene un grosor en el intervalo de entre 0,5 y 40 μm .

- 50 11. Película polimérica soplada, multi-capas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha película polimérica soplada, multi-capas, comprende, preferentemente está compuesta por, tres capas, a saber una capa de núcleo (CL), una capa de sellado (SL) y

- (a) una capa exterior (OL) que es preferentemente una poliolefina (PO),
o
55 (b) una capa de sellado adicional (SL),
o
(c) una capa metálica (ML),

en donde la película polimérica soplada, multi-capas, tiene el orden de apilamiento de

- (a1) capa de sellado (SL) – capa de núcleo (CL) – capa exterior (OL),
o
60 (b1) capa de sellado (SL) – capa de núcleo (CL) – capa de sellado (SL),
o
(c1) capa de sellado (SL) – capa de núcleo (CL) – una capa metálica (ML).

12. Proceso para producir una película polimérica soplada, multi-capas, que comprende una capa de núcleo (CL) que se selecciona del grupo compuesto por alcoholes polivinílicos, poliacrilatos, poliamidas, poli(tereftalato de etileno), poliolefinas (PO) y mezclas de los mismos, una capa de sellado (SL), y opcionalmente una capa exterior (OL), una capa de sellado (SL) adicional o una capa metálica (ML) en donde

(a) la capa de núcleo (CL)

5

(a1) se recubre por un lado con una composición de copolímero de propileno (P) obteniendo una capa de sellado (SL) y
(a2) opcionalmente

(a2-i) se recubre, por el otro lado, con una poliolefina (PO) obteniendo una capa exterior (OL)

o

10

(a2-ii) se recubre por el otro lado con una composición de copolímero de propileno (P) obteniendo una segunda capa de sellado (SL),

o

(a2-iii) se metaliza por el otro lado obteniendo una capa metálica (ML),

15

en donde

(b) dicha composición de copolímero de propileno (P)

20

(b1) tiene un contenido de comonómeros en el intervalo de entre el 3,0 y el 8,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas C₅ a C₁₂,

(b2) comprende un polipropileno (A) y un copolímero de polipropileno (B) en la relación de pesos [(A)/(B)] de entre 20/80 y 80/20, en donde

25

dicho polipropileno (A) es un homopolímero de propileno (H-A) o un copolímero de propileno (C-A) que tiene un contenido de comonómeros por debajo del 4,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas C₅ a C₁₂, y

dicho copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómeros de entre el 4,0 y el 20,0% en peso, siendo los comonómeros α -olefinas C₅ a C₁₂, y

(b3) cumple la relación

30

$$\text{MFR (A)}/\text{MFR (P)} \leq 1,0$$

en donde

35

MFR (A) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) [g/10 min] medido de acuerdo con la ISO 1133, del polipropileno (A),

MFR (P) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) [g/10 min], medido de acuerdo con la ISO 1133, de la composición de copolímero de propileno (P).

40

13. Proceso según la reivindicación 12, en el que las capas poliméricas se coextruyen, preferentemente se coextruyen sobre una línea de películas sopladas.

14. Proceso según la reivindicación 12 ó 13, en el que la composición de copolímero de propileno (P) y/o el polipropileno (PP) se define adicionalmente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9.