



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 761**

51 Int. Cl.:
C08F 210/06 (2006.01)
F16L 9/12 (2006.01)
C08F 210/14 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08169377 .2**
96 Fecha de presentación : **18.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2186834**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2010**

54 Título: **Copolímero aleatorio de propileno-hexeno producido en presencia de un catalizador metalocénico.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.05.2011

73 Titular/es: **BOREALIS AG.**
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es: **Bernreitner, Klaus;**
Stadlbauer, Manfred;
Hafner, Norbert y
Töltsch, Wilfried

74 Agente: **Mir Plaja, Mireia**

ES 2 359 761 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

Copolímero aleatorio de propileno-hexeno producido en presencia de un catalizador metalocénico

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un copolímero de propileno/1-hexeno, a un método para su preparación, y a su uso para tubos, en particular tubos de presión.
- 10 **[0002]** Los materiales poliméricos se usan frecuentemente para la preparación de tubos con varios fines, tales como el transporte de fluidos, por ejemplo, agua o gas natural. El fluido transportado puede estar presurizado y tener una temperatura variable, habitualmente en el intervalo de entre aproximadamente 0 °C y aproximadamente 70 °C. Dichos tubos se realizan típicamente con poliolefinas. Debido a las altas temperaturas implicadas, los tubos para agua caliente realizados a partir de poliolefinas deben cumplir requisitos específicos. La temperatura en un tubo para agua caliente podría estar comprendida entre 30 °C y 70 °C. No obstante, la temperatura de pico puede ser de hasta 100 °C. Para garantizar un uso de larga duración, el material seleccionado del tubo debe poder resistir una temperatura que supere el intervalo antes mencionado. Según la norma DIN 8078, un tubo para agua caliente realizado con homo- o copolímero de propileno debe tener un tiempo de uso de por lo menos 1.000 h sin fallos a 95 °C y una presión de 3,5 MPa.
- 15 **[0003]** Debido a su alta resistencia térmica, si se compara con otras poliolefinas, el polipropileno resulta particularmente útil para aplicaciones a temperatura elevada, tales como tubos para agua caliente. No obstante, además de la resistencia térmica, un polipropileno útil para aplicaciones en tubos necesita tener una alta rigidez en combinación con una alta resistencia a una propagación lenta de las grietas.
- 20 **[0004]** Existen dos modos diferentes de agrietamiento de tubos de polipropileno: fallo dúctil o frágil.
- 25 **[0005]** El fallo dúctil está asociado a una deformación macroscópica, es decir, se produce un desprendimiento grande de material adyacente a la ubicación del fallo.
- 30 **[0006]** No obstante, la mayor parte de las grietas que tienen lugar en tubos de polipropileno es del tipo frágil y no presenta una gran deformación. El fallo frágil se produce habitualmente bajo una tensión reducida y tarda mucho tiempo en propagarse a través del material mediante el proceso de propagación lenta de grietas. Dicho tipo de fallo es el menos deseable ya que resulta difícil de detectar en una primera fase.
- 35 **[0007]** De este modo, para cualquier polipropileno que sea útil para aplicaciones en tubos, en particular aplicaciones en tubos de presión, se desea que exista un compromiso beneficioso entre una alta resistencia al crecimiento lento de grietas, la resistencia térmica, la rigidez, y la resistencia a impactos. No obstante, con bastante frecuencia resulta que una de estas propiedades únicamente se puede alcanzar a expensas de las otras propiedades.
- 40 **[0008]** Los tubos realizados con homopolímero de propileno presentan una alta resistencia térmica en combinación con una alta rigidez mientras que la resistencia a la propagación lenta de grietas es reducida. Las propiedades de propagación lenta de grietas se pueden mejorar usando copolímeros de propileno. No obstante, la incorporación de comonomeros a la cadena del polipropileno tiene un impacto perjudicial sobre la resistencia térmica y la rigidez, un efecto que es necesario compensar mediante mezcla con un componente adicional de homopolímero de propileno. Además, cuanto mayor sea el contenido de comonomeros, mayor será el riesgo de que el material polimérico sea arrastrado por el fluido de transporte.
- 45 **[0009]** El documento WO 2005/040271 A1 da a conocer un tubo de presión que comprende una resina formada a partir de (i) un copolímero aleatorio que comprende unidades de propileno y una alfa-olefina C2 a C10, y (ii) un elastómero de propileno-etileno.
- 50 **[0010]** El documento WO 2006/002778 A1 da a conocer un sistema de tubo que tiene por lo menos una capa que comprende un copolímero aleatorio semicristalino de propileno y 1-hexeno. El copolímero presenta una distribución monomodal amplia de pesos moleculares y tiene un contenido de solubles en xileno bastante alto.
- 55 **[0011]** El documento WO 03/042260 da a conocer un tubo de presión realizado a partir de un copolímero de propileno que está por lo menos parcialmente cristalizado en la modificación β .
- 60 **[0012]** Considerando los requisitos de los materiales para tubos de presión antes descritos, es un objetivo de la presente invención proporcionar un polipropileno que presente una alta resistencia a la propagación lenta de grietas al mismo tiempo que todavía manteniendo la resistencia térmica y la rigidez en un nivel elevado. Además, se desea minimizar el riesgo potencial de arrastre del material polimérico del tubo por parte del fluido presurizado.
- [0013]** La novedad de la presente invención es proporcionar un copolímero β -nucleado de propileno 1-hexeno con bajas cantidades de solubles en xileno.

[0014] De este modo, según un primer aspecto (primera realización) de la presente invención, el objetivo expuesto anteriormente en líneas generales se logra en particular por medio de un copolímero de propileno (A)

- (a) que comprende por lo menos 1-hexeno como comonomero,
 (b) que tiene un contenido de comonomeros en el intervalo de entre 1,0 y 3,0 % en peso,
 (c) que tiene una fracción soluble en xileno (XCS) igual a o por debajo de 2,5 % en peso, más preferentemente que tiene una fracción soluble en xileno (XCS) igual a o por debajo de 1,5 % en peso, por ejemplo igual a o por debajo de 1,0 % en peso,
 (d) que está parcialmente cristalizado en la modificación β , y
 (e) que cumple la ecuación

$$\frac{[XCS]}{[C]} < 1,0 \quad (1.1),$$

preferentemente $\frac{[XCS]}{[C]} < 0,9$ (1.2), más preferentemente $\frac{[XCS]}{[C]} < 0,3$ (1.3)

en donde

[XCS] es la cantidad de fracción soluble en xileno (XCS) del copolímero de propileno (A) proporcionada en porcentaje en peso, y

[C] es la cantidad de comonomero del copolímero de propileno (A) en porcentaje en peso.

[0015] Preferentemente, el copolímero de propileno (A) de la primera realización comprende un agente β -nucleante (B). todavía más preferentemente, el copolímero de propileno (A) de la primera realización tiene un índice de polidispersidad (PI) igual a o por debajo de $4,0 \text{ Pa}^{-1}$, aún más preferentemente igual a o por debajo de $3,5 \text{ Pa}^{-1}$, todavía más preferentemente igual a o por debajo de $3,0 \text{ Pa}^{-1}$, por ejemplo igual a o por debajo de $2,9 \text{ Pa}^{-1}$. Todavía más preferentemente, el copolímero de propileno (A) según la primera realización se caracteriza por el hecho de que la parte del copolímero de propileno (A)

(i) cristalizada en la modificación α tiene una temperatura de fusión por debajo de $150 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente por debajo de $148 \text{ }^\circ\text{C}$ y/o

(ii) cristalizada en la modificación β tiene una temperatura de fusión por debajo de $138 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente por debajo de $136 \text{ }^\circ\text{C}$.

[0016] En una segunda realización, la presente invención se refiere a un copolímero de propileno (A)

- (a) que comprende por lo menos 1-hexeno como comonomero,
 (b) que tiene un contenido de comonomeros en el intervalo de entre 1,0 y 3,0 % en peso,
 (c) que tiene una fracción soluble en xileno (XCS) igual a o por debajo de 2,5 % en peso, más preferentemente que tiene una fracción soluble en xileno (XCS) igual a o por debajo de 1,5 % en peso, por ejemplo igual a o por debajo de 1,0 % en peso,
 (d) que tiene un índice de polidispersidad (PI) igual a o por debajo de $4,0 \text{ Pa}^{-1}$, preferentemente igual a o por debajo de $3,5 \text{ Pa}^{-1}$, más preferentemente igual a o por debajo de $3,0 \text{ Pa}^{-1}$, todavía más preferentemente igual a o por debajo de $2,9 \text{ Pa}^{-1}$, y
 (e) que está parcialmente cristalizado en la modificación β .

[0017] Preferentemente, el copolímero de propileno (A) de la segunda realización comprende un agente β -nucleante (B). Aun más preferentemente, el copolímero de propileno (A) de la segunda realización cumple la ecuación

$$\frac{[XCS]}{[C]} < 1,0 \quad (1.1),$$

preferentemente $\frac{[XCS]}{[C]} < 0,9$ (1.2), más preferentemente $\frac{[XCS]}{[C]} < 0,3$ (1.3)

en donde

[XCS] es la cantidad de fracción soluble en xileno (XCS) del copolímero de propileno (A) proporcionada en porcentaje en peso, y

[C] es la cantidad de comonomero del copolímero de propileno (A) en porcentaje en peso.

[0018] Todavía más preferentemente, el copolímero de propileno (A) de acuerdo con la segunda realización se caracteriza por el hecho de que la parte del copolímero de propileno (A)

- 5 (i) cristalizada en la modificación α tiene una temperatura de fusión por debajo de 150 °C, más preferentemente por debajo de 148 °C y/o
 (ii) cristalizada en la modificación β tiene una temperatura de fusión por debajo de 138 °C, más preferentemente por debajo de 136 °C.

10 **[0019]** En una tercera realización, la presente invención se refiere a un copolímero de propileno (A)

- (a) que comprende por lo menos 1-hexeno como comonomero,
 (b) que tiene un contenido de comonomeros en el intervalo de entre 1,0 y 3,0 % en peso,
 15 (c) que tiene una fracción soluble en xileno (XCS) igual a o por debajo de 2,5 % en peso, más preferentemente que tiene una fracción soluble en xileno (XCS) igual a o por debajo de 1,5 % en peso, por ejemplo igual a o por debajo de 1,0 % en peso,
 (d) que está parcialmente cristalizado en la modificación β ,

en donde además la parte del copolímero de propileno (A)

- 20 (i) cristalizada en la modificación α tiene una temperatura de fusión por debajo de 150 °C, más preferentemente por debajo de 148 °C y/o
 (ii) cristalizada en la modificación β tiene una temperatura de fusión por debajo de 138 °C, más preferentemente por debajo de 136 °C.

25 **[0020]** Preferentemente, el copolímero de propileno (A) de la tercera realización comprende un agente β -nucleante (B). todavía más preferentemente, el copolímero de propileno (A) de la tercera realización tiene un índice de polidispersidad (PI) igual a o por debajo de 4,0 Pa⁻¹, aún más preferentemente igual a o por debajo de 3,5 Pa⁻¹, todavía más preferentemente igual a o por debajo de 3,0 Pa⁻¹, por ejemplo igual a o por debajo de 2,9 Pa⁻¹. Todavía más
 30 preferentemente, el copolímero de propileno (A) de la tercera realización cumple la ecuación

$$\frac{[XCS]}{[C]} < 1,0 \quad (1.1),$$

35 preferentemente $\frac{[XCS]}{[C]} < 0,9$ (1.2), más preferentemente $\frac{[XCS]}{[C]} < 0,3$ (1.3)

en donde

[XCS] es la cantidad de fracción soluble en xileno (XCS) del copolímero de propileno (A) proporcionada en porcentaje en peso, y

40 [C] es la cantidad de comonomero del copolímero de propileno (A) en porcentaje en peso.

[0021] Sorprendentemente se ha observado que con el copolímero de propileno (A) según la primera, la segunda y/o la tercera realizaciones, se pueden obtener tubos que tienen un comportamiento superior en cuanto a propagación lenta de grietas en comparación con tubos que constituyen el estado de la técnica. Por otra parte, no solamente es excepcional el rendimiento, en cuanto a propagación lenta de las grietas, de los tubos basados en el copolímero de propileno (A) de la invención de acuerdo con la primera, la segunda y/o la tercera realizaciones, sino que adicionalmente son excelentes también la rigidez y el rendimiento, bajo impactos, del tubo y del copolímero de propileno (A) de acuerdo con la primera, la segunda y/o la tercera realización. En particular, la resistencia a impactos Izod a bajas temperaturas y el módulo de flexión están por encima del valor medio (compárese con la tabla 2).

50 **[0022]** A continuación se describen conjuntamente de forma más detallada la totalidad de las tres realizaciones.

[0023] Un requisito importante de la presente invención es que el copolímero de propileno (A) tenga una fracción soluble en xileno bastante baja.

55 **[0024]** Los solubles en xileno son la parte del polímero soluble en xileno en frío, determinada mediante disolución en xileno hirviendo y dejando que la parte insoluble cristalice a partir de la solución enfriada (véase más adelante el método en la parte experimental). La fracción de solubles en xileno contiene cadenas poliméricas de baja estéreo-regularidad y es una indicación de la cantidad de áreas no cristalinas.

60

[0025] Por consiguiente, se prefiere que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno (A) de la invención sea igual a o menor que el 2,5 % en peso, más preferentemente menor que el 2,0 % en peso, todavía más preferentemente menor que el 1,5 % en peso, aún más preferentemente menor que el 1,0 % en peso. En realizaciones preferidas, la fracción soluble en xileno en frío (XCS) está en el intervalo de entre el 0,1 y el 1,5 % en peso y más preferentemente en el intervalo de entre el 0,1 y el 1,0 % en peso.

[0026] Otro requisito de la presente invención es que el copolímero de propileno (A) de la invención debe estar β -nucleado, es decir, el copolímero de propileno (A) debe estar parcialmente cristalizado en la modificación β . De este modo, se prefiere que la cantidad de modificación β del copolímero de propileno (A) sea por lo menos del 50 %, más preferentemente por lo menos el 60 %, todavía más preferentemente por lo menos el 65 %, aun más preferentemente por lo menos el 70 %, todavía aún más preferentemente por lo menos el 80 %, por ejemplo, aproximadamente el 90 % (determinada por DSC usando el segundo calentamiento según se describe detalladamente en la sección de ejemplos).

[0027] Evidentemente, el copolímero de propileno (A) también puede comprender agentes β -nucleantes (B). Como agente β -nucleante (B), se puede usar cualquiera agente nucleante que sea adecuado para inducir la cristalización del copolímero de propileno (A) en la modificación hexagonal o pseudohexagonal. Son agentes β -nucleantes (B) preferidos aquellos que se enumeran a continuación, lo cual incluye también sus mezclas.

[0028] Son tipos adecuados de agentes β -nucleantes (B)

- compuestos de diamida de tipo derivado de ácido dicarboxílico, de monoaminas cicloalquílicas-C₅ a C₈ ó monoaminas aromáticas-C₆ a C₁₂ y ácidos dicarboxílicos alifáticos-C₅ a C₈, cicloalifáticos-C₅ a C₈ ó aromáticos C₆ a C₁₂, por ejemplo
 - compuestos de dicarboxamida de N, N'-di-C₅-C₈-cicloalquil-2, 6-naftaleno tales como dicarboxamida de N, N'-díciclohexil-2, 6-naftaleno y dicarboxamida de N, N'-díciclooctil-2, 6-naftaleno,
 - compuestos de N,N-di-C₅-C₈-cicloalquil-4,4-bifenildicarboxamida tales como N,N'-díciclohexil-4,4-bifenildicarboxamida y N,N'-díciclopentil-4,4-bifenildicarboxamida,
 - compuestos de N, N'-di-C₅-C₈-cicloalquil-tereftalamida tales como N, N'-díciclohexil-tereftalamida y N, N'-díciclopentil-tereftalamida,
 - compuestos de N, N'-di-C₅-C₈-cicloalquil-1,4-ciclohexanodicarboxamida tales como N, N'-díciclohexil-1,4-ciclohexanodicarboxamida y N, N'-díciclopentil-1,4-ciclohexanodicarboxamida,
- compuestos de diamida de tipo derivado de diamina, de ácidos monocarboxílicos cicloalquílicos-C₅-C₈ ó ácidos monocarboxílicos aromáticos-C₆-C₁₂ y diaminas cicloalifáticas-C₆-C₈ ó aromáticas-C₆-C₁₂, por ejemplo
 - compuestos de N,N-C₆-C₁₂-arilen-bis-benzamida tales como N,N'-p-fenilen-bis-benzamida y N,N'-1,5-naftalen-bis-benzamida,
 - compuestos de N,N'-C₅-C₈-cicloalquil-bis-benzamida tales como N,N'-1,4-ciclopentan-bis-benzamida y N,N'-1,4-ciclohexan-bis-benzamida,
 - compuestos de N,N-p-C₆-C₁₂-arilen-bis-C₅-C₈-cicloalquilcarboxamida tales como N,N'-1,5-naftalen-bis-ciclohexancarboxamida y N,N'-1,4-fenilen-bis-ciclohexancarboxamida, y
 - compuestos de N,N'-C₅-C₈-cicloalquil-bis-ciclohexancarboxamida tales como N,N'-1,4-ciclopentan-bis-ciclohexancarboxamida y N,N'-1,4-ciclohexan-bis-ciclohexancarboxamida,
- compuestos de diamida de tipo derivado de aminoácido, de una reacción de amidación de C₅-C₈-alquil, C₅-C₈-cicloalquil ó C₆-C₁₂-arilamino ácidos, cloruros de ácidos monocarboxílicos alquílicos-C₅-C₈, cicloalquílicos-C₅-C₈ ó aromáticos-C₆-C₁₂ y monoaminas alquílicas-C₅-C₈, cicloalquílicas-C₅-C₈ ó aromáticas-C₆-C₁₂, por ejemplo
 - N-fenil-5-(N-benzoilamino)pentanamida y N-ciclohexil-4-(N-ciclohexil-carbonilamino)benzamida.

[0029] Otros agentes β -nucleantes (B) adecuados son

- compuestos de tipo quinacridona, por ejemplo, quinacridona, dimetilquinacridona y dimetoxiquinacridona,
- compuestos de tipo quinacridonaquinona, por ejemplo, quinacridonaquinona, un cristal mixto de 5,12-dihidro(2,3b)acridina-7,14-diona con quino(2,3b)acridina-6,7,13,14-(5H,12H)-tetrona y dimetoxiquinacridonaquinona y
- compuestos de tipo dihidroquinacridona, por ejemplo, dihidroquinaquinona, dimetoxidihidroquinaquinacridona y dibenzodihidroquinacridona.

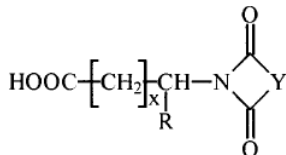
[0030] Todavía otros agentes β -nucleantes (B) adecuados son

- sales de ácido dicarboxílico de metales del grupo IIa del sistema periódico, por ejemplo, sal cálcica de ácido pimélico y sal cálcica de ácido subérico; y

- mezclas de ácidos dicarboxílicos y sales de metales del grupo IIa del sistema periódico.

[0031] Todavía otros agentes β -nucleantes (B) adecuados son

- sales de metales del grupo IIa del sistema periódico e imido ácidos de la fórmula



en donde $x=1$ a 4 ; $R=H, -\text{COOH}, \text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquilo, $\text{C}_5\text{-C}_8$ -cicloalquilo ó $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -arilo, e Y =residuos aromáticos- $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ bivalentes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alquil, $\text{C}_5\text{-C}_8$ -cicloalquil ó $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -aril-sustituidos, por ejemplo sales cálcicas de ftaloilglicina, hexahidroftaloilglicina, N-ftaloilalanina y/o N-4-metilftaloilglicina.

[0032] Son agentes β -nucleantes (B) preferidos uno cualquiera o mezclas de dicarboxamida de N,N'-diclohexil-2,6-naftaleno, de tipo quinacridona o sal cálcica de ácido pimélico (EP 0 682 066).

[0033] La cantidad de agentes β -nucleantes (B) dentro del copolímero de propileno (B) es preferentemente de hasta el 2,0 % en peso, más preferentemente hasta el 1,5 % en peso, por ejemplo el 1,0 % en peso. De este modo, se aprecia que los agentes β -nucleantes (B) estén presentes en el copolímero de propileno (A) entre el 0,0001 y el 2,0000 % en peso, más preferentemente entre el 0,005 y el 0,5000 % en peso.

[0034] En este contexto, se menciona que el copolímero de polipropileno (A) puede comprender aditivos tal como es habitual en la técnica. No obstante, el copolímero de polipropileno (A) no comprende otros tipos de polímeros adicionales. De este modo, el copolímero de propileno (A) se puede considerar como una composición de dicho polímero de propileno (A) y los agentes β -nucleantes (B) y opcionalmente aditivos adicionales, aunque sin otros polímeros.

[0035] Por consiguiente, el polímero de propileno (A) puede comprender hasta un 10 % en peso de aditivos, lo cual incluye los agentes β -nucleantes (B) obligatorios aunque opcionalmente también sustancias de carga y/o estabilizadores y/o medios auxiliares de procesado y/o agentes antiestáticos y/o pigmentos y/o agentes de refuerzo.

[0036] Además, es obligatorio que el copolímero de polipropileno (A) comprenda por lo menos 1-hexeno como comonomero.

[0037] No obstante, el copolímero de propileno (A) puede comprender α -olefina(s) adicional(es), tales como α -olefina(s) C2, C4, C5, ó C7 a C10. En tal caso, se prefiere en particular etileno. De este modo, en una realización preferida, el copolímero de propileno (A) es un terpolímero que comprende propileno, 1-hexeno y etileno. No obstante, se prefiere mejor que el copolímero de propileno (A) no comprenda comonomero(s) adicional(es), es decir, 1-hexeno es el único comonomero del copolímero de propileno (A) (copolímero binario de propileno-hexeno).

[0038] De este modo, se prefiere particularmente el copolímero binario de propileno-1-hexeno.

[0039] Más preferentemente, el copolímero de propileno (A) antes definido es un copolímero aleatorio. De este modo, un copolímero de propileno aleatorio según la presente invención es un copolímero de propileno aleatorio producido mediante inserción estadística de unidades de 1-hexeno (si está presente con unidades de etileno o una α -olefina C4, C5, ó C7 a C10, preferentemente etileno, para proporcionar un terpolímero aleatorio). La Aleatoriedad indica la cantidad de unidades comonoméricas aisladas, es decir, aquellas que no tienen ninguna otra unidad comonomérica en los vecinos, en comparación con la cantidad total de comonomeros en la cadena polimérica. En una realización preferida, la aleatoriedad del copolímero de propileno (A) es por lo menos del 30 %, más preferentemente por lo menos del 50 %, aún más preferentemente por lo menos del 60 %, y todavía más preferentemente por lo menos del 65 %.

[0040] El tipo de comonomero tiene una influencia significativa sobre varias propiedades como el comportamiento de cristalización, la rigidez, el punto de fusión o la fluxibilidad de la masa fundida polimérica. De este modo, para lograr los objetivos de la presente invención, en particular para proporcionar un equilibrio mejorado entre rigidez, resistencia a impactos y rendimiento de propagación lenta de las grietas, es necesario que el copolímero de propileno comprenda 1-hexeno como comonomero por lo menos de una manera detectable, en particular por lo menos el 1,0 % en peso. Por

otro lado, el incremento del contenido de comonómeros, en particular de 1-hexeno, en el copolímero de propileno (A) puede hacer que caiga la rigidez.

5 **[0041]** De este modo, se aprecia que el copolímero de propileno (A) comprende preferentemente no más que hasta el 3,0 % en peso de comonómero, en particular 1-hexeno, sobre la base del peso del copolímero de propileno (A). Tal como se ha mencionado anteriormente, el comonómero 1-hexeno es obligatorio mientras que puede haber presentes adicionalmente otras α -olefinas. No obstante, la cantidad de α -olefinas adicionales no superará preferentemente la cantidad de 1-hexeno en el copolímero de propileno (A). Más preferentemente, la cantidad de comonómero, en particular de 1-hexeno, dentro del copolímero de propileno es igual a o está por debajo del 2,2 % en peso, todavía más preferentemente igual a o por debajo del 2,0 % en peso y aún más preferentemente igual a o por debajo del 1,8 % en peso. Por consiguiente, la cantidad de comonómero, en particular 1-hexeno, dentro del copolímero de propileno (A) está entre el 1,0 y el 3,0 % en peso, más preferentemente entre el 1,0 y el 2,2 % en peso, todavía más preferentemente entre el 1,0 y el 2,0 % en peso, aún más preferentemente del 1,0 al 1,9 % en peso, aun todavía más preferentemente del 1,0 al 1,8 % en peso. En una realización preferida particular, la cantidad de comonómero, en particular 1-hexeno, está entre el 1,0 y el 1,8 % en peso, más preferentemente entre el 1,1 y el 1,6 % en peso.

20 **[0042]** En el caso de que el copolímero de propileno (A) sea un copolímero binario de propileno-1-hexeno – una realización que es particularmente preferida – los intervalos que se han definido en el párrafo anterior se refieren solamente a 1-hexeno.

[0043] El contenido de comonómeros del copolímero de propileno (A) se puede determinar con espectroscopia infrarroja con FT, tal como se describe posteriormente en los ejemplos.

25 **[0044]** Una mejora notable de la presente invención es que se pueden insertar comonómeros, como 1-hexeno, en la cadena del copolímero de propileno sin incrementar significativamente la fracción soluble en xileno en frío (XCS), un fenómeno no deseado que se observa con copolímeros de propileno producidos en presencia de un catalizador Ziegler-Natta.

30 **[0045]** Por consiguiente, una novedad particular es que el copolímero de propileno (A) cumple la fórmula

$$\frac{[XCS]}{[C]} < 1,0 \text{ (1,1)},$$

preferentemente $\frac{[XCS]}{[C]} < 0,9 \text{ (1,2)}$, más preferentemente $\frac{[XCS]}{[C]} < 0,8 \text{ (1,3)}$ aún más preferentemente

$$\frac{[XCS]}{[C]} < 0,75 \text{ (1,4)}$$

35 en donde

[XCS] es la cantidad de fracción soluble en xileno (XCS) del copolímero de propileno (A) proporcionada en porcentaje en peso, y

[C] es la cantidad de comonómero del copolímero de propileno (A) en porcentaje en peso.

40 **[0046]** Adicionalmente, se prefiere que el copolímero de propileno (A) sea un copolímero de propileno isotáctico. De este modo, se prefiere que el copolímero de propileno tenga una concentración de pentadas bastante alta, es decir, mayo que el 90 %, más preferentemente mayor que el 92 %, todavía más preferentemente mayor que el 95 % y aún más preferentemente mayor que el 98 %.

45 **[0047]** Además, se prefiere que el copolímero de propileno (A) no se modifique químicamente tal como se sabe, por ejemplo, a partir de polímeros de alta resistencia en fusión (polímero de HMS). De este modo, el copolímero de propileno (A) no está reticulado. El comportamiento bajo impactos también se puede mejorar normalmente usando polipropilenos ramificados como se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 787 750, es decir, tipos de polipropileno de una sola ramificación (polipropilenos en Y que tienen un esqueleto estructural con una única cadena lateral larga y una arquitectura parecida a una "Y"). Dichos polipropilenos se caracterizan por una resistencia en fusión bastante alta. Un parámetro del grado de ramificación es el índice de ramificación g' . El índice de ramificación g' está en correlación con la cantidad de ramificaciones de un polímero. El índice de ramificación g' se define como $g' = [IV]_{br} / [IV]_{lin}$ en la que g' es el índice de ramificación, $[IV]_{br}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno ramificado y $[IV]_{lin}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno lineal que tiene el mismo peso molecular medio en peso (dentro de un intervalo de ± 10 %) que el polipropileno ramificado. De este modo, un valor bajo de g' es un indicador de un polímero altamente ramificado. En otras palabras, si el valor de g' se reduce, la ramificación del polipropileno aumenta. En este contexto se hace referencia a B.H. Zimm y W.H. Stockmeyer, *J. Chem. Phys.* 17, 1301 (1949). Este documento se incluye adjunto a la presente a título de referencia. De este modo, se prefiere que el índice de ramificación g' del copolímero de propileno

(A) sea por lo menos 0,85, más preferentemente por lo menos 0,90, aún más preferentemente por lo menos 0,95, por ejemplo, 1,00.

[0048] Otro aspecto esencial de la presente invención es que el copolímero de propileno (A) tenga una temperatura de fusión bastante baja en comparación con homólogos de polipropileno Ziegler-Natta conocidos. Por consiguiente, el copolímero de propileno (A) de la invención está caracterizado además preferentemente porque la parte del copolímero de propileno (A)

(i) cristalizada en la modificación α tiene una temperatura de fusión por debajo de 150 °C, más preferentemente por debajo de 148 °C, aún más preferentemente por debajo de 145 °C y/o

(ii) cristalizada en la modificación β tiene una temperatura de fusión por debajo de 138 °C, más preferentemente por debajo de 136 °C, aún más preferentemente por debajo de 134 °C.

[0049] Por consiguiente, se aprecia en particular que la parte del copolímero de propileno (A)

(i) cristalizada en la modificación α tiene una temperatura de fusión de entre 135 y 150 °C, más preferentemente entre 138 y 148 °C, aún más preferentemente entre 140 y 145 °C y/o

(ii) cristalizada en la modificación β tiene una temperatura de fusión entre 126 y 138 °C, más preferentemente entre 128 y 136 °C, aún más preferentemente entre 130 y 134 °C.

[0050] La temperatura de fusión de la parte del copolímero de propileno (A) cristalizada en la modificación α tiene una temperatura de fusión mayor en comparación con la parte del copolímero de propileno (A) cristalizada en la modificación β . En la sección de ejemplos se define el método de medición.

[0051] Otro requisito importante es que el copolímero de propileno (A) debe presentar una distribución de pesos moleculares (MWD) bastante estrecha.

[0052] La distribución de pesos moleculares (MWD) se puede medir por SEC (conocida también como GPC), con lo cual se expresa como M_w/M_n , o mediante una medición reológica como

[0053] Medición del Índice de Polidispersidad (PI) – o medición del Índice de Fluidificación por Cizalla (SHI). En el presente caso, como medición se usa principalmente el Índice de Polidispersidad (PI). Todas las mediciones son conocidas en la técnica y se definen de forma adicional posteriormente, en la sección de ejemplos.

[0054] De este modo, el copolímero de propileno (A) tiene preferentemente un Índice de Polidispersidad (PI) igual a o por debajo de $4,0 \text{ Pa}^{-1}$, preferentemente igual a o por debajo de $3,5 \text{ Pa}^{-1}$, más preferentemente igual a o por debajo de $3,0 \text{ Pa}^{-1}$, todavía más preferentemente igual a o por debajo de $2,8 \text{ Pa}^{-1}$, por ejemplo igual a o por debajo de $2,5 \text{ Pa}^{-1}$. Valores inferiores del Índice de Polidispersidad (PI) pueden ser $1,0 \text{ Pa}^{-1}$, igual que $1,5 \text{ Pa}^{-1}$. De este modo, el Índice de Polidispersidad (PI) del copolímero de propileno (A) está preferentemente en el intervalo de entre 0,5 y $4,0 \text{ Pa}^{-1}$, más preferentemente en el intervalo de entre 1,0 y $3,0 \text{ Pa}^{-1}$, aún más preferentemente en el intervalo de entre 1,0 y 2,9, por ejemplo entre 1,3 y $2,6 \text{ Pa}^{-1}$.

[0055] Por otra parte, el copolímero de propileno (A) puede ser unimodal o multimodal, igual que bimodal considerando la distribución de pesos moleculares y/o la distribución del contenido de comonómeros.

[0056] Cuando la matriz es unimodal con respecto a la distribución de pesos moleculares y/o el contenido de comonómeros, se puede preparar en un proceso de una sola etapa, por ejemplo, como un proceso en suspensión (*slurry*) o en fase gaseosa en un reactor de suspensión (*slurry*) o de fase gaseosa. Preferentemente, el copolímero de propileno unimodal (A) se polimeriza como una polimerización en suspensión. Alternativamente, el copolímero de propileno unimodal (A) se puede producir en un proceso multietapa usando en cada etapa condiciones de proceso que den como resultado propiedades similares del polímero.

[0057] La expresión “multimodal” o “bimodal” usada en el presente documento se refiere a la modalidad del polímero, es decir

- la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, que es el gráfico de la fracción de pesos moleculares en función de su peso molecular, o más preferentemente

- la forma de su curva de distribución del contenido de comonómeros, que es el gráfico del contenido de comonómeros en función del peso molecular de las fracciones poliméricas.

[0058] Tal como se explicará posteriormente, los componentes poliméricos del copolímero de propileno (A) se pueden producir en un proceso de etapas secuenciales, usando reactores en una configuración en serie y que funcionen con

diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su distribución de pesos moleculares y/o distribución de contenido de comonómeros propias.

5 **[0059]** Cuando las curvas de distribución (peso molecular o contenido de comonómeros) de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de pesos moleculares o la curva de distribución de contenido de comonómeros del polímero final, estas curvas pueden presentar dos o más máximos o por lo menos quedar ensanchadas de forma diferenciada cuando se comparan con curvas de las fracciones individuales. A un polímero de este tipo, producido en dos o más etapas en serie, se le denomina bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

10 **[0060]** Por consiguiente, el copolímero de propileno (A) puede ser multimodal, tal como bimodal, teniendo en cuenta el contenido de comonómeros y/o el peso molecular.

15 **[0061]** En cualquier caso, el Índice de Polidispersidad (PI) y/o el contenido de comonómeros del copolímero de propileno (A) según se definen en la presente invención se refiere(n) al copolímero de propileno (A) total ya sea monomodal o multimodal, tal como bimodal.

20 **[0062]** Se prefiere además que el copolímero de propileno (A) tenga un índice de fluidez bastante bajo. El índice de fluidez depende principalmente del peso molecular medio. Esto es debido al hecho de que las moléculas largas confieren al material una menor tendencia a la fluencia que las moléculas cortas. Un incremento del peso molecular significa una reducción del valor de MFR. El índice de fluidez (MFR) se mide en g/10 min del polímero descargado a través de una matriz definida, bajo condiciones especificadas de temperatura y presión, y la medición de la viscosidad del polímero en la que, a su vez, para cada tipo de polímero influye principalmente su peso molecular aunque también su grado de ramificación. El índice de fluidez medido bajo una carga de 2,16 kg a 230 °C (ISO 1133) se indica como MFR₂ (230 °C).

25 **[0063]** De este modo, se requiere que el copolímero de propileno (A) tenga un índice de fluidez (MFR₂ (230 C)) igual a o por debajo de 0,8 g/10 min, más preferentemente igual o menor que 0,5 g/10 min, todavía más preferentemente igual a o menor que 0,4 g/10 min. Por otro lado, el MFR₂ (230 °C) debería ser mayor que 0,05 g/10 min, más preferentemente mayor que 0,1 g/10 min.

30 **[0064]** En caso de que el índice de fluidez se mida bajo una carga de 5 kg, se prefiere lo siguiente.

35 **[0065]** El copolímero de propileno (A) tiene preferentemente un índice de fluidez (MFR₅ (230 C)) igual a o por debajo de 4,0 g/10 min, más preferentemente igual a o menor que 2,5 g/10 min, todavía más preferentemente igual a o menor que 1,8 g/10 min. Por otro lado, el MFR₂ (230 °C) debería ser mayor que 0,1 g/10 min, más preferentemente mayor que 0,3 g/10 min. Por consiguiente, un intervalo preferido es entre 0,3 y 1,8 g/10 min.

40 **[0066]** Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno (A) permita proporcionar tubos con una resistencia bastante alta a la deformación, es decir, que tengan una alta rigidez. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (A) en un estado de moldeo por inyección y/o los tubos basados en dicho material tenga(n) un módulo de flexión, medido según la ISO 178, de por lo menos 950 MPa, más preferentemente de por lo menos 1.000 MPa.

45 **[0067]** Además, se aprecia que el copolímero de propileno (A) permita proporcionar tubos que tengan una resistencia bastante alta a los impactos. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (A) en un estado de moldeo por inyección y/o los tubos basados en dicho material tenga(n) una resistencia a los impactos, medida según el ensayo de impacto de Charpy (ISO 179 (1eA)) a 23 °C, de por lo menos 30,0 kJ/m², más preferentemente de por lo menos 33,0 kJ/m², aún más preferentemente de por lo menos 35,0 kJ/m² y/o una resistencia alta a los impactos, medida según el ensayo de impacto Charpy (ISO 179 (1eA)) a -20 °C, de por lo menos 1,5 kJ/m², más preferentemente de por lo menos 1,8 kJ/m², aún más preferentemente de por lo menos 2,0 kJ/m².

50 **[0068]** El presente copolímero de propileno (A) se ha desarrollado en particular para mejorar las propiedades de tubos, en particular, en términos de un rendimiento muy bueno de propagación lenta de las grietas, manteniendo las otras propiedades, como la resistencia a la deformación y la resistencia a los impactos, en un alto nivel. De este modo, la presente invención se refiere también al uso del copolímero de propileno (A) para un tubo, como un tubo de presión, o para piezas de un tubo, como un tubo de presión, y para la fabricación de tubos.

55 **[0069]** Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno (A) permita proporcionar tubos que tengan un rendimiento muy bueno de propagación lenta de grietas. De este modo, se prefiere que el copolímero de propileno (A) y/o los tubos basados en dicho material tenga(n) un rendimiento en cuanto a propagación lenta de las grietas, medido según el ensayo de fluencia total con entalladura (FNCT) (ISO 16770; a 80 °C y una tensión aplicada de 4,0 MPa) de por lo menos 7.000 h.

[0070] El copolímero de propileno (A) puede comprender – además de los agentes β -nucleantes – otros aditivos, como sustancias de relleno que no interaccionen con los agentes β -nucleantes, por ejemplo, mica y/o yeso.

5 [0071] Además, la presente invención se refiere también a tubos y/o accesorios de conexión para tubos, en particular tubos de presión, que comprenden el copolímero de propileno (A) según se define en la presente invención. Estos tubos, en particular tubos de presión, están caracterizados en particular por el módulo de flexión, la resistencia a los impactos y un rendimiento en cuanto a propagación lenta de las grietas según se define en los párrafos anteriores.

10 [0072] El término “tubo” tal como se usa en el presente documento pretende abarcar artículos huecos que tienen una longitud mayor que el diámetro. Por otra parte, el término “tubo” abarcará también piezas suplementarias como accesorios de conexión válvulas y todas las piezas que son necesarias habitualmente para, por ejemplo, un sistema de tuberías de agua caliente.

15 [0073] Los tubos según la invención abarcan también tubos simples y multicapa, en los que, por ejemplo, una o más de las capas es una capa metálica y que pueden incluir una capa adhesiva.

20 [0074] El copolímero de propileno (A) usado para tubos según la invención puede contener materiales auxiliares habituales, por ejemplo, hasta un 10 % en peso de sustancias de carga y/o entre un 0,01 y un 2,5 % en peso de estabilizadores y/o entre un 0,01 y un 1 % en peso de medios auxiliares de procesamiento y/o entre un 0,1 y un 1 % en peso de agentes antiestáticos y/o entre un 0,2 y un 3 % en peso de pigmentos y/o agentes de refuerzo, por ejemplo, fibras de vidrio, en cada uno de los casos sobre la base del copolímero de propileno (A) usado (el % en peso proporcionado en este párrafo se refiere a la cantidad total del tubo y/o una capa de tubo que comprende dicho copolímero de propileno (A)). En relación con esto, debe indicarse sin embargo, que según la presente invención no se utiliza ninguno de los materiales auxiliares mencionados que sirven como agentes α -nucleantes altamente activos, tales como ciertos pigmentos.

30 [0075] El copolímero de propileno (A) según se ha definido anteriormente se produce preferentemente en presencia del sistema catalizador según se define posteriormente. Además, para la producción de copolímero de propileno (A) según se ha definido anteriormente, se usa preferentemente el proceso según se establece a continuación.

[0076] De este modo, la elaboración del copolímero de propileno (A) de la invención comprende las etapas de:

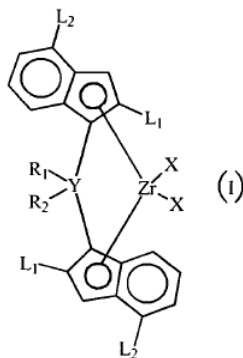
- 35 (a) producir un copolímero de propileno (A) según se define en el presente documento, preferentemente en un proceso de múltiples etapas y posteriormente
 (b) tratar el copolímero de propileno (A) con un agente β -nucleante (B), preferentemente a temperaturas en el intervalo de entre 175 y 300 °C, y
 (c) enfriar y cristalizar la composición del copolímero de propileno (A).

40 [0077] A continuación se describirán más detalladamente el proceso y el sistema catalizador utilizado en el primero.

[0078] El sistema catalizador usado para obtener el copolímero de propileno (A) según esta invención se define de la manera siguiente.

45 [0079] Un sistema catalizador sólido que comprende un

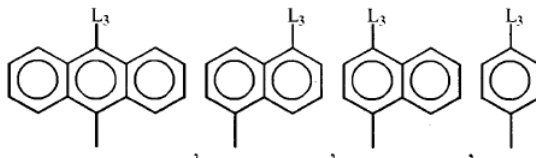
- (a) un compuesto de órgano-circonio de fórmula (I)



en donde

cada "L₁" puede ser igual o diferente y es un residuo alquilo, cada "L₂" puede ser igual o diferente y es un residuo aromático sustituido seleccionado del grupo consistente en

5



10

"L₃" es un residuo alquilo,

"Y" es un grupo puente que enlaza los ligandos de indenilo,

15

"R₁" y "R₂" son residuos orgánicos,

"X" es un ligando con un enlace σ al circonio (Zr),

(b) un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC),

20

en donde el sistema catalizador tiene una porosidad menor que 1,40 ml/g medida según la DIN 66135 y/o un área superficial menor que 25 m²/g medida según la ISO 9277.

[0080] Preferentemente, el propio sistema catalizador para la preparación del copolímero de propileno (A) se polimeriza, obteniéndose de este modo una composición de catalizador sólido polimerizado según se define de forma más detallada posteriormente.

25

[0081] Se ha observado sorprendentemente que, con este sistema catalizador sólido específico, se puede obtener satisfactoriamente, es decir, con una alta productividad, el copolímero de propileno (A) según esta invención (véanse los ejemplos).

30

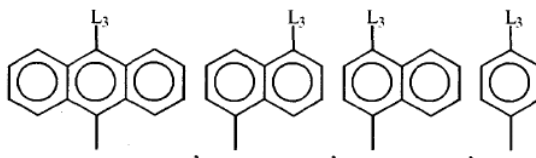
[0082] Preferentemente, los residuos L₁ y L₂ de los anillos de indenilo del compuesto de órgano-circonio son idénticos.

[0083] Además, el residuo "L₁" es preferentemente un residuo alquilo C₁ a C₁₀, más preferentemente un residuo alquilo C₁-C₆, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, todavía más preferentemente metilo o etilo, es decir, metilo.

35

[0084] Los residuos "L₂" son sistemas de anillos aromáticos sustituidos, preferentemente los residuos "L₂" se seleccionan del grupo consistente en vinilo sustituido, naftilo sustituido y antraceno sustituido. Más específicamente, los residuos "L₂" se seleccionan del grupo consistente en

40



45

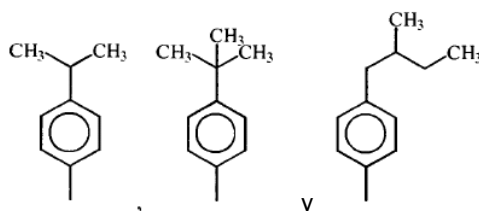
en donde "L₃" es un residuo alquilo.

[0085] Más preferentemente, el residuo "L₃" es un residuo alquilo C₁ a C₁₀, todavía más preferentemente el residuo "L₃" es un residuo alquilo C₁ a C₆, como metilo, etilo iso-propilo, tert-butilo, 2-metil-butilo, aún más preferentemente el "L₃" se selecciona del grupo consistente en iso-propilo, tert-butilo, 2-metil-butilo, por ejemplo, tert-butilo.

50

[0086] Por consiguiente, en una realización preferida, los residuos "L₂" son residuos fenilo seleccionados del grupo consistente en

55



60

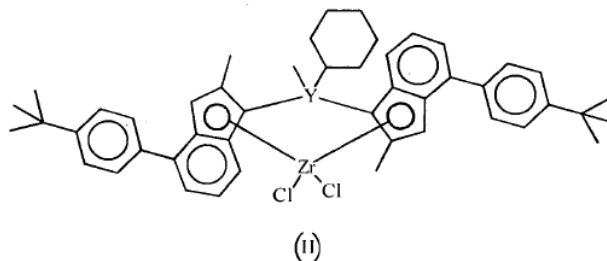
[0087] De la forma más preferente, los residuos "L₂" son 4-tert-butil-fenilo.

[0088] Otro requisito esencial es que los residuos de indenilo del compuesto de órgano-circonio estén enlazados a través de un puente. Más específicamente, los dos anillos de cinco miembros de los anillos de indenilo están enlazados entre sí a través de un puente. Preferentemente, el residuo "Y" es C, Si o Ge, más preferentemente Si. Los residuos "R₁" y "R₂" de "Y" pueden ser idénticos o diferentes. No obstante, se aprecia especialmente que los residuos "R₁" y "R₂" sean diferentes.

[0089] Los residuos "R₁" y "R₂" se pueden seleccionar independientemente del grupo consistente en alquilo C₁ a C₂₀, cicloalquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆ a C₁₂, arilaquilo C₇ a C₁₂, o trimetilsililo. Más preferentemente, los residuos "R₁" y "R₂" son diferentes y se seleccionan del grupo consistente en alquilo C₁ a C₂₀, cicloalquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆ a C₁₂, arilaquilo C₇ a C₁₂, o trimetilsililo. En una realización preferida, los residuos "R₁" y "R₂" se seleccionan independientemente del grupo consistente en alquilo C₁ a C₂₀ y cicloalquilo C₁ a C₂₀. Todavía más preferentemente, los residuos "R₁" y "R₂" son diferentes y se seleccionan del grupo consistente en alquilo C₁ a C₂₀ y cicloalquilo C₁ a C₂₀. En una realización preferida, "R₁" es alquilo C₁ a C₂₀, como metilo, etilo o propilo, y "R₂" es cicloalquilo C₁ a C₂₀, como ciclohexilo o cicloheptilo.

[0090] Los ligandos "X" se pueden seleccionar independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, alquilo C₁ a C₂₀, alcoxi C₁ a C₂₀, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, ariloxi C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, arilalquenilo C₇ a C₂₀, -SR", -PR"₃, -SiR"₃, -OSiR"₃ y -NR"₂, en donde cada R" es independientemente hidrógeno, alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ ó arilo C₆ a C₂₀. En una realización preferida, los ligandos "X" son idénticos y o bien halógeno, como Cl, o bien bencilo.

[0091] Considerando las aseveraciones anteriores, resulta especialmente adecuado para la preparación de un copolímero de propileno (A) según esta invención un compuesto de órgano-circonio que tiene la fórmula (II)



en donde "Y" es C, Ge, o Si, preferentemente Si.

[0092] Como requisito adicional, el sistema catalizador sólido para la preparación del copolímero de propileno (A) según esta invención debe comprender un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, el cocatalizador (Co) comprende un compuesto de Al.

[0093] Son ejemplos de un cocatalizador (Co) de este tipo los compuestos de órgano aluminio, tales como compuesto de trialquilaluminio y/o compuesto de aluminoxano.

[0094] Se describen cocatalizadores de aluminoxano en el documento WO 94/28034, entre otros, el cual se incorpora a la presente a título de referencia. Los mismos son oligómeros lineales cíclicos que tienen hasta 40, preferentemente entre 3 y 20 unidades repetitivas -(Al (R")O)- (en donde R" es hidrógeno, alquilo C₁ a C₂₀ (preferentemente metilo) o arilo C₆ a C₁₈ o mezclas de los mismos).

[0095] Dichos compuestos de A1, preferentemente aluminoxanos, se pueden usar como el compuesto único en el cocatalizador (Co) o conjuntamente con otro(s) compuesto(s) del cocatalizador. De este modo, además de o de forma adicional a los compuestos de Al, es decir, los aluminoxanos, se pueden usar otros compuestos del cocatalizador formadores de complejos catiónicos, como compuestos de boro. Dichos cocatalizadores están disponibles comercialmente o se pueden preparar según la bibliografía de la técnica anterior. No obstante, preferentemente, en la elaboración del sistema catalizador sólido se utilizan únicamente compuestos de A1 como cocatalizador (Co).

[0096] En particular, son cocatalizadores (Co) preferidos los aluminoxanos, en particular los alquilaluminoxanos C₁ a C₁₀, de la forma más particular metilaluminoxano (MAO).

[0097] Especialmente se pueden lograr buenos resultados en el caso de que la relación molar del elemento (E) del cocatalizador (Co) y circonio, preferentemente la relación molar de A1 del cocatalizador (Co) y circonio, se mantenga en

5 una relación específica. Por consiguiente, se aprecia que la relación molar del elemento (E) del cocatalizador (Co) y el circonio [E/Zr], preferentemente la relación molar de A1 del cocatalizador (Co) (como aluminóxanos, tales como metilaluminomoxano (MAO)) y el circonio [Al/Zr], esté en un intervalo de entre 100 y 800 mol/mol, más preferentemente en un intervalo de entre 150 y 600 mol/mol, aún más preferentemente en un intervalo de entre 200 y 400 mol/mol, como entre 200 y 350 mol/mol.

10 **[0098]** Preferentemente, el compuesto de órgano-circonio de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema catalizador sólido 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 de forma adicional preferentemente por lo menos el 95 % en peso del sistema catalizador sólido. De este modo, se aprecia que el sistema catalizador sólido se caracteriza por el hecho de que el mismo es autoportante, es decir, no comprende ningún material de soporte catalíticamente inerte, como, por ejemplo, sílice, alúmina o $MgCl_2$ o material polimérico poroso, que se usa comúnmente, por otro lado, en sistemas catalizadores heterogéneos, es decir, el catalizador no se sustenta sobre un material de soporte o portador externo. Como consecuencia de que el sistema catalizador metalocénico sólido sea autoportante, el mismo presenta un área superficial bastante baja.

20 **[0099]** Se aprecia un área superficial baja en lo posible ya que con la misma se puede incrementar la densidad aparente del copolímero de propileno (A) producido, permitiendo un rendimiento elevado de material. Típicamente, el sistema catalizador sólido tiene un área superficial, medida de acuerdo con el método de BET comúnmente conocido, con gas N_2 como absorbente de análisis, menor que $25 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferentemente menor que $20 \text{ m}^2/\text{g}$, aún más preferentemente menor que $15 \text{ m}^2/\text{g}$, todavía aún más preferentemente menor que $10 \text{ m}^2/\text{g}$. En algunas realizaciones, el sistema catalizador sólido usado para la preparación del copolímero de propileno (A) presenta un área superficial de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ o menor, es decir, un área superficial está por debajo del límite de detección.

25 **[0100]** El sistema catalizador sólido se puede definir de forma adicional o alternativa por medio del volumen de poros, es decir, la porosidad. De este modo, se aprecia que la partícula del catalizador tenga una porosidad que $1,40 \text{ ml/g}$, más preferentemente menor que $1,00 \text{ ml/g}$, todavía más preferentemente menor que $0,50 \text{ ml/g}$ y aún menor que $0,20 \text{ ml/g}$. En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado según se define en la sección de ejemplos.

30 **[0101]** Por otra parte, el sistema catalizador sólido tiene típicamente un tamaño medio de las partículas no mayor que $500 \mu\text{m}$, es decir, preferentemente entre el intervalo de 2 y $500 \mu\text{m}$, más preferentemente entre 5 y $200 \mu\text{m}$. En particular, se prefiere que el tamaño medio de las partículas esté por debajo de $80 \mu\text{m}$, todavía más preferentemente por debajo de $70 \mu\text{m}$. Un intervalo preferido para el tamaño medio de las partículas está entre 5 y $70 \mu\text{m}$, más preferentemente entre 10 y $60 \mu\text{m}$.

35 **[0102]** El sistema catalizador metalocénico sólido se obtiene preferentemente por medio de la tecnología de solidificación de emulsión según se describe en el documento WO 03/051934. Este documento se incluye en su totalidad, a título de referencia, con el presente.

40 **[0103]** Por tanto, el sistema catalizador sólido se puede obtener preferentemente mediante un proceso convirtiendo una solución (A) que comprende el compuesto de órgano-circonio y el cocatalizador (Co) en partículas sólidas, que comprende las etapas de

- 45 (a) generar una emulsión líquido/líquido dispersando la solución (A) en un disolvente (S) inmiscible con dicha solución (A), en donde
- (i) el disolvente (S) constituye la fase continua de la emulsión y
 - (ii) la solución (A) constituye en forma de pequeñas gotas la fase dispersada de la emulsión,
 - 50 (iii) el compuesto de órgano-circonio y el cocatalizador (Co) están presentes en las pequeñas gotas, y
- (b) solidificar dicha fase dispersada para convertir dichas pequeñas gotas en partículas sólidas.

55 **[0104]** De forma más precisa, el sistema catalizador sólido se puede obtener preferentemente mediante un proceso que comprende las etapas

- (a) preparar una solución (A) de los componentes del sistema catalizador sólido, en donde la solución (A) comprende por lo menos un disolvente (A'), el compuesto de órgano-circonio y el cocatalizador (Co) según se define en la presente invención,
- 60 (b) dispersar dicha solución (A) en un disolvente (B) inmiscible con la misma y opcionalmente en presencia de un surfactante (S) para formar una emulsión en la que dichos componentes están presentes en las pequeñas gotas de la fase dispersada, y
- (c) solidificar dicha fase dispersada para convertir dichas pequeñas gotas en partículas sólidas y recuperar dichas partículas para obtener dicho sistema catalizador sólido.

- 5 **[0105]** Preferentemente, se usa un disolvente orgánico (A') para formar dicha solución (A). Todavía más preferentemente, el disolvente orgánico (A') se selecciona del grupo consistente en un alcano lineal, alcano cíclico, alqueno lineal, alqueno cíclico, hidrocarburo aromático, como tolueno, e hidrocarburo que contenga halógeno. Se prefiere en particular el tolueno como disolvente (A') para formar la solución (A) con los componentes del sistema catalizador sólido.
- 10 **[0106]** Por otra parte, el disolvente inmisible (B) que forma la fase continua es un disolvente inerte, más preferentemente el disolvente inmisible (B) comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado del mismo funcionalizado, todavía más preferentemente el disolvente inmisible (B) comprende un hidrocarburo semi-, altamente- o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. En particular se prefiere que dicho disolvente inmisible (B) comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferentemente perfluoroalcanos, -alquenos o -cicloalquenos C3 a C30, más preferentemente perfluoro-alcanos, -alquenos o -cicloalcanos C4 a C10, prefiriéndose particularmente perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano, o perfluoro (metilciclohexano) o una mezcla de los mismos.
- 20 **[0107]** Hidrocarburo perfluorado indica un compuesto de hidrocarburo, en donde todos los átomos de hidrógeno están sustituidos con un átomo de flúor. Hidrocarburo altamente fluorado indica un compuesto de hidrocarburo, en el que por lo menos la mitad de los átomos de hidrógeno está sustituida por un átomo de flúor.
- 25 **[0108]** Además, se prefiere que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersada sea un sistema bi- o multifásico tal como es sabido en la técnica.
- 30 **[0109]** Para formar la emulsión se puede usar un surfactante. Después de la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma in situ a partir de componentes del catalizador en dicha solución.
- 35 **[0110]** En principio, el surfactante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no presente ningún efecto negativo sobre la actividad catalítica del catalizador. El surfactante se basa 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, por ejemplo, (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,-heptadecafluoronoil)oxirano.
- 40 **[0111]** Alternativamente, el surfactante 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 de surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado con por lo menos un grupo funcional, por ejemplo, un alcohol C₁ a C₃₀ altamente fluorado, (tal como alcohol C₄ - C₂₀, o C₅ - C₁₀, como heptanol, octanol o nonanol). Por ejemplo, en realizaciones preferidas, como precursores de surfactantes se usan 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,-dodecafluoroheptanol y 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononanol.
- 45 **[0112]** Procesos adecuados para dispersar la solución (A) en el disolvente (B) son el uso de medios mecánicos así como de ultrasonidos para la acción de mezcla, tal como es sabido para los expertos. Los parámetros del proceso, tales como el tiempo de mezclado, la intensidad de mezclado, el tipo de mezclado, la potencia utilizada para el mezclado, tal como la velocidad del mezclador o la longitud de onda de los ultrasonidos utilizados, la viscosidad de la fase disolvente, se usan para ajustar las dimensiones del sistema catalizador sólido.
- 50 **[0113]** En principio, se puede usar cualquier método de solidificación para formar el sistema catalizador sólido a partir de las pequeñas gotas dispersadas. Según una realización preferible, la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por tanto, la emulsión se somete a un cambio de temperatura gradual de hasta 10 °C/min, preferentemente entre 0,5 y 6 °C/min y más preferentemente entre 1 y 5 °C/min. Aún más preferentemente, la emulsión se somete a un cambio rápido de temperatura de más de 35 °C, preferentemente mayor que 40 °C. Dependiendo del tipo y el tamaño del aparato, el cambio de temperatura puede variar, por ejemplo, en menos de 10 segundos, preferentemente en menos de 6 segundos.
- 55 **[0114]** Para detalles, realizaciones y ejemplos adicionales del sistema de fase continua y dispersada, el método de formación de emulsión, y los métodos de solidificación se hace referencia, por ejemplo, a la solicitud de patente internacional antes citada WO 03/051934.
- 60 **[0115]** Se ha descubierto adicionalmente que se puede lograr una mejora adicional en la preparación del copolímero de propileno (A) en caso de que el sistema catalizador sólido se proteja contra el medio de reacción usado, por ejemplo, en reactores de suspensión (*slurry*). Una protección del sistema catalizador sólido reduce la formación de láminas en el recipiente del reactor y, por lo tanto, hace que aumente el ritmo de producción y las propiedades del copolímero de propileno (A) producido. Se puede lograr una protección eficaz en caso de que el sistema catalizador sólido se polimerice. De este modo, se aprecia en particular que, en la preparación del copolímero de propileno (A), se utilice una composición de catalizador sólido, comprendiendo dicha composición de catalizador sólido una matriz polimérica y,

distribuido en la misma, un sistema catalizador según se ha definido de forma detallada anteriormente, en donde la relación de pesos de la matriz polimérica y el sistema catalizador [matriz polimérica en peso/sistema catalizador en peso] en la composición de catalizador sólido está por debajo de 25,0.

5 **[0116]** La composición de catalizador sólido se caracteriza en particular por el hecho de que el sistema catalizador se dispersa en un material de matriz polimérica, es decir, el sistema catalizador se distribuye dentro de la matriz polimérica. El término “distribuido” indicará preferentemente que el sistema catalizador no está concentrado en un lugar dentro de la matriz sino que está dispersado (uniformemente) dentro de la matriz. Esto tiene la ventaja de que - por contraposición a sistemas catalizadores con soporte, disponibles comercialmente - se reduce un sobrecalentamiento en el comienzo del proceso de polimerización debido a áreas de “zonas calientes” provocadas por la concentración de especies catalíticas en un lugar, lo cual, a su vez, sirve de apoyo para un inicio de la polimerización de una manera controlada bajo condiciones no extremas. La distribución uniforme del sistema catalizador en la matriz polimérica se logra principalmente gracias a la preparación de la composición de catalizador sólido según se describe de forma detallada posteriormente. Una característica notable del proceso definido de forma detallada posteriormente es que la composición del catalizador se obtiene por catálisis heterogénea.

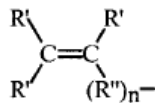
10 **[0117]** Tal como se ha mencionado anteriormente, la matriz polimérica de la composición de catalizador sólido protegerá las especies activas catalíticas dentro de la composición de catalizador sólido contra cualquier fenómeno posible de disolución en un reactor de suspensión (*slurry*), es decir, en hidrocarburos de baja masa molar, como propano, i-butano, pentano, hexano, o propileno. Por otro lado, la protección del sistema catalizador no debería ser demasiado masiva, sino se podría deteriorar la actividad catalítica de las especies activas. En la presente invención, los intereses en conflicto, por un lado, de la elevada actividad catalítica del sistema catalizador, y, por otro lado, de la estabilidad de los sólidos del sistema catalizador en el medio de polimerización del reactor de suspensión, se logran protegiendo el sistema catalizador mediante una matriz en donde la matriz está presente en cantidades bastante bajas dentro de la composición de catalizador sólido. Se ha averiguado sorprendentemente que una relación bastante baja de pesos de la matriz polimérica con respecto al sistema catalizador sólido [matriz polimérica en peso/sistema catalizador sólido en peso], conduce a una protección satisfactoria contra la disolución manteniendo la actividad del catalizador a niveles altos. Por consiguiente, se aprecia que la relación de pesos de la composición sólida [matriz polimérica en peso/sistema catalizador sólido en peso] esté por debajo de 25,0, más preferentemente por debajo de 15,0, aún más preferentemente por debajo de 10,0, todavía aún más preferentemente por debajo de 5,0. Por otro lado, para lograr una protección razonable contra la disolución, el grado de polimerización superará preferentemente un valor de 0,5, más preferentemente de 0,7, aún más preferentemente de 1,0. Los intervalos preferidos del grado de polimerización estarán entre 0,7 y 10,0, más preferentemente entre 1,0 y 8,0, aún más preferentemente entre 1,0 y 6,0, todavía más preferentemente entre 1,0 y 5,0, aun todavía más preferentemente entre 2,0 y 5,0.

35 **[0118]** La matriz polimérica puede ser cualquier tipo de polímero mientras que evite la disolución del sistema catalizador en el medio de polimerización de un reactor de suspensión (*slurry*), es decir, hidrocarburos de baja masa molar, como propano, i-butano, pentano, hexano o propileno, y mientras sea catalíticamente inerte. Por consiguiente, la matriz polimérica se basa preferentemente en monómeros olefínicos, como monómeros α -olefínicos, presentando cada uno de ellos entre 2 y 20 átomos de carbono. La olefina, como α -olefina, puede ser lineal o ramificada, cíclica o acíclica, aromática o alifática. Son ejemplos preferidos etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 2-etil-1-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 1-octeno, estireno, y vinilciclohexano.

40 **[0119]** En particular se prefiere que la matriz polimérica se corresponda con el copolímero de propileno (A) según la presente invención.

45 **[0120]** Además se aprecia que el peso molecular medio en peso (M_w) de la matriz polimérica sea bastante bajo. De este modo, se prefiere que la matriz polimérica tenga un peso molecular medio en peso (M_w) por debajo de o igual a 300.000 g/mol, más preferentemente por debajo de 50.000 g/mol. En realizaciones preferidas, el peso molecular medio en peso (M_w) de la matriz polimérica está en el intervalo de entre 3.000 y 30.000 g/mol, más preferentemente en el intervalo de entre 5.000 y 20.000 g/mol.

50 **[0121]** En relación con los ligandos de indenilo y/o los grupos puente (Y) del compuesto de órgano-circonio según se ha definido de forma detallada anteriormente, se prefiere que no formen una entidad química con la matriz polimérica. De este modo, en particular se prefiere que los ligandos de indenilo y/o los grupos puente (Y) no comprendan un residuo polimerizable. Un residuo polimerizable según esta invención es cualquier grupo funcional que posibilite el enlace covalente del compuesto de órgano-circonio a través de los ligandos de indenilo y/o los grupos puente (Y) con la matriz polimérica. Por consiguiente, se prefiere en particular que los ligandos de indenilo y/o los grupos puente (Y) del compuesto de órgano-circonio según se define en la presente invención no comprendan grupos olefínicos polimerizables, como sustituyentes olefínicamente insaturados. Entre los ejemplos de dichos grupos olefínicos polimerizables se encuentra sustituyentes que tienen la fórmula (III)



5

en donde

R'' es un di-radical hidrocarbilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono; más preferentemente entre 2 y 10, n es 1 ó 0, y

10

cada R' se selecciona individualmente del grupo consistente en órgano radicales que tienen entre 1 y 10 átomos de carbono e hidrógeno.

[0122] De la forma más preferente, R'' tiene por lo menos dos carbonos en su cadena alquilénica principal, es decir, es un radical etileno divalente o un homólogo superior del mismo.

15

[0123] Por consiguiente, en particular se prefiere que los ligandos de indenilo y/o los grupos puente (Y) no comprendan grupos olefinicos polimerizables que tengan la fórmula (III).

[0124] Como consecuencia del párrafo anterior, se prefiere que la matriz polimérica no esté enlazada de manera covalente con el compuesto de órgano-circonio a través de los ligandos de indenilo y/o los grupos puente (Y).

20

[0125] La composición de catalizador sólido según se usa preferentemente en la presente invención se obtiene preferiblemente de la forma siguiente.

[0126] La composición de catalizador sólido se produce polimerizando monómeros olefinicos, como α -olefinas, en presencia del sistema de catalizador sólido antes definido, es decir, preferentemente en presencia de un catalizador sólido autoportante que comprenda un compuesto de órgano-circonio de fórmula (I) y un cocatalizador (Co). De este modo, la polimerización es una polimerización heterogénea. Como consecuencia del proceso de polimerización, el sistema catalizador se dispersará en la matriz polimérica en crecimiento. Para evitar un sobrecalentamiento durante la polimerización y una disolución del sistema catalizador, la polimerización se ejecuta preferentemente en un diluyente.

30

[0127] Por consiguiente, el proceso para la preparación de la composición de catalizador sólido comprende las etapas de

(a) formar en un recipiente una suspensión (*slurry*) de catalizador diluyente que comprende el sistema catalizador según se ha definido de forma detallada anteriormente y un diluyente,

35

(b) alimentar por lo menos un monómero olefinico, preferentemente por lo menos un monómero α -olefínico, hacia el recipiente,

(c) hacer trabajar el recipiente bajo condiciones tales que el por lo menos un monómero olefinico sea polimerizado por el sistema catalizador, produciendo de este modo una composición de catalizador sólido que comprende una matriz polimérica en la que está dispersado el sistema catalizador,

40

(d) finalizar la polimerización de la etapa (c) antes de que la relación de pesos de la matriz polimérica y el sistema catalizador [matriz polimérica (A) en peso/sistema catalizador en peso] en la composición de catalizador sólido sea 25,0 ó mayor.

45

[0128] Se prefiere que la finalización de la polimerización de la etapa (c) se realice de manera que la relación de pesos de la matriz polimérica y el sistema catalizador [matriz polimérica en peso/sistema catalizador en peso] en la composición de catalizador sólido esté entre 0,5 y 10,0, más preferentemente entre 1,0 y 8,0, aún más preferentemente entre 1,0 y 6,0, todavía más preferentemente entre 1,0 y 5,0 y aún todavía más preferentemente entre 2,0 y 5,0.

50

[0129] El recipiente usado en la elaboración de la presente invención preferentemente se agita bien con el fin de facilitar la disolución del monómero gaseoso y manteniendo constante la concentración de monómeros en el aceite.

[0130] El diluyente a usar debe ser inerte hacia el catalizador. Esto significa que preferentemente no debe contener componentes que tengan tendencia a reaccionar con el sistema catalizador, tales como grupos que contengan átomos seleccionados de entre oxígeno, azufre, nitrógeno, cloro, flúor, bromo, yodo y otros. Además, deberían evitarse grupos que contengan enlaces dobles o enlaces triples. Especialmente, debería evitarse la presencia de compuestos como agua, alcoholes, sulfuros orgánicos, acetonas, monóxido de carbono, dióxido de carbono, y compuestos acetilénicos.

55

[0131] Entre los ejemplos de diluyentes útiles se encuentran aceites, como aceite de hidrocarburos o aceite de silicona, más preferentemente aceite de hidrocarburos, o hidrocarburos fluorados.

60

[0132] En particular se prefiere que dichos diluyentes contengan menos de 100 partes por millón (ppm) de compuestos que contengan grupos según se han mencionado en el párrafo anterior. Más preferentemente, el contenido de dichos

compuestos es menor que 50 ppm, todavía más preferentemente menor que 10 ppm, aún más preferentemente por debajo del límite de detección.

5 **[0133]** La viscosidad del aceite durante la polimerización del catalizador en la matriz puede estar dentro de intervalos amplios razonables. Puesto que la mezcla de la reacción preferentemente se remueve durante esta etapa, la sedimentación no presenta un problema, ni siquiera si se usan aceites de baja viscosidad. Después de que se obtenga la composición de catalizador deseada de matriz polimérica y sistema catalizador, la suspensión (*slurry*) de composición de catalizador-aceite debería ser transportable fácilmente hacia el reactor de polimerización. Si se desea, la viscosidad de la suspensión (*slurry*) se puede ajustar, es decir, incrementar posteriormente adicionando algún material más viscoso, por ejemplo, grasa, como vaselina, al sistema. La viscosidad óptima de la suspensión (*slurry*) de composición de catalizador-aceite depende de los sistemas de alimentación del catalizador en el proceso. Si la viscosidad se va a mantener demasiado baja, esto podría provocar algunos problemas de sedimentación durante un tiempo de almacenamiento. No obstante, si se usan sistemas de remoción, esto no es un problema. Viscosidades muy altas en la suspensión (*slurry*) requieren sistemas de dosificación especiales.

10 **[0134]** De este modo, se aprecia que la viscosidad dinámica del aceite esté entre 5 y 3.000 mPa·s a la temperatura de trabajo del recipiente, más preferentemente en el intervalo de temperaturas entre la temperatura ambiente (20 °C) y 70 °C. Preferentemente, la viscosidad dinámica está entre 10 y 1.500 mPa·s, más preferentemente entre 20 y 990 mPa·s, cuando se mide a la temperatura de trabajo del recipiente, más preferentemente en el intervalo de temperaturas entre la temperatura ambiente y 70 °C.

15 **[0135]** Por otra parte, se aprecia que el aceite, preferentemente en el caso de que se use aceite blanco, tenga una densidad, medida según la DIN EN ISO 12185, de entre 750 y 900 kg/m³.

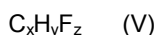
20 **[0136]** Adicionalmente, se prefiere que la solubilidad del sistema catalizador dentro del aceite sea bastante baja. De este modo, el aceite se seleccionará preferentemente de tal manera que el sistema catalizador tenga una solubilidad en el aceite [cantidad de sistema catalizador disuelto en 100 g de aceite] por debajo de 0,1 g. Es decir, el sistema catalizador se disuelve no más del 0,1% en peso, preferentemente menos del 0,08% en peso.

25 **[0137]** Entre los ejemplos de aceites adecuados se encuentran aceites minerales y aceites sintéticos, que contienen esencialmente hidrocarburos que contienen entre aproximadamente 15 y aproximadamente 100 átomos de carbono, como Synton PAO 100, que es un aceite sintético suministrado por Crompton Petroleum Additives, Shell Cassida HF 15, Shell Cassida HF 32, Shell Cassida 46, Shell Cassida HF 68 y Shell Cassida HF 100, que son aceites sintéticos suministrados por Shell, Drakeol 35, que es un aceite sintético suministrado por Penreco, Ondina 68, que es un aceite mineral suministrado por Shell, y Primol 352, que los suministra ExxonMobil. De entre los productos comerciales, se prefieren en particular productos Primol, como Primol 352.

30 **[0138]** Si, como diluyente, se usa(n) un(os) componente(s) de hidrocarburos fluorados, los mismos se pueden usar individualmente o como mezclas, y se pueden incluir en una mezcla con compuestos de hidrocarburos no fluorados si así se desea, aunque preferentemente se usan hidrocarburos fluorados solos.

35 **[0139]** Los compuestos de hidrocarburos fluorados tienen por lo menos un átomo de carbono y por lo menos un átomo de flúor. Los compuestos de hidrocarburos fluorados pueden ser compuestos de hidrocarburos perfluorados, o los compuestos de hidrocarburos fluorados pueden incluir opcionalmente uno o más átomo(s) de hidrógeno. Un compuesto de hidrocarburos perfluorados es un compuesto de fluorocarbono en el que el hidrógeno unido directamente al(a los) átomo(s) de carbono está sustituido completamente por flúor. Véase *Condensed Chemical Dictionary* de Hawley, Décimo Tercera Edición, Van Nostrand Reinhold, 1997. Entre los ejemplos de perfluorocarbonos preferidos se incluyen perfluoroalcanos C1 a C40, lineales ramificados o cíclicos.

40 **[0140]** En una realización, los compuestos de hidrocarburos fluorados se representan con la fórmula (V)



45 en donde x es un entero entre 1 y 40, preferentemente entre 4 y 30, más preferentemente entre 4 y 20, aún más preferentemente entre 1 y 10, por ejemplo entre 4 y 6, en donde y es mayor que o igual a 0, y z es un entero y por lo menos uno, más preferentemente y y z son enteros y por lo menos uno. En una realización preferida, z es 4 ó mayor.

50 **[0141]** Los ejemplos no limitativos de compuestos de hidrocarburos fluorados incluyen 1-fluorobutano, 2- fluorobutano, 1,1-difluorobutano, 1,2-difluorobutano, 1,3-difluorobutano, 1,4- difluorobutano, 2,2-difluorobutano, 2,3-difluorobutano, 1,1,1-trifluorobutano, 1,1,2-trifluorobutano, 1,1,3-trifluorobutano, 1,1,4-trifluorobutano, 1,2,2- trifluorobutano, 1,2,3-trifluorobutano, 1,3,3-trifluorobutano, 2,2,3-trifluorobutano, 1,1,1 ,2-tetrafluorobutano, 1,1,1 ,3-tetrafluorobutano, 1,1,1 ,4-

5 tetrafluorobutano, 1,1,2,2-tetrafluorobutano, 1,1,2,3-tetrafluorobutano, 1,1,2,4-tetrafluorobutano, 1,1,3,3 -
 tetrafluorobutano, 1,1,3,4-tetrafluorobutano, 1,1,4,4-tetrafluorobutano, 1,2,2,3-tetrafluorobutano, 1,2,2,4-
 tetrafluorobutano, 1,2,3,3-tetrafluorobutano, 1,2,3,4-tetrafluorobutano, 2,2,3,3-tetrafluorobutano, 1,1,1,2,2-
 pentafluorobutano, 1,1,1,2,3-pentafluorobutano, 1,1,1,2,4-pentafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,3,4-
 pentafluorobutano, 1,1,1,4,4-pentafluorobutano, 1,1,2,2,3-pentafluorobutano, 1,1,2,2,4-pentafluorobutano, 1,1,2,3,3-
 pentafluorobutano, 1,1,2,4,4-pentafluorobutano, 1,1,3,3,4-pentafluorobutano, 1,2,2,3,3-pentafluorobutano, 1,2,2,3,4-
 pentafluorobutano, 1,1,1,2,2,3- hexafluorobutano, 1,1,1,2,2,4-hexafluorobutano, 1,1,1,2,3,3 - hexafluorobutano,
 1,1,1,2,3,4-hexafluorobutano, 1,1,1,2,4,4-hexafluorobutano, 1,1,1,3,3,4-hexafluorobutano, 1,1,1,3,4,4-
 hexafluorobutano, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano, 1,1,2,2,3,3-hexafluorobutano, 1,1,2,2,3,4-hexafluorobutano, 1
 10 ,1,2,2,4,4- hexafluorobutano, 1,1,2,3,3,4-hexafluorobutano, 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano, 1,2,2,3,3,4-hexafluorobutano,
 1,1,1,2,2,3,3-heptafluorobutano, 1,1,1,2,2,4,4- heptafluorobutano, 1,1,1,2,2,3,4-heptafluorobutano, 1,1,1,2,3,3,4-
 heptafluorobutano, 1,1,1,2,3,3,4,4-heptafluorobutano, 1,1,1,2,4,4,4-heptafluorobutano, 1,1,1,3,3,3,4,4-heptafluorobutano,
 1,1,1,2,2,3,3,4-octafluorobutano, 1,1,1,2,2,3,4,4-octafluorobutano, 1,1,1,2,3,3,4,4-octafluorobutano, 1,1,1,2,2,4,4,4-
 octafluorobutano, 1,1,1,2,3,3,4,4,4-octafluorobutano, 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorobutano, 1,1,1,2,2,3,4,4,4-
 15 nonafluorobutano, 1-fluoro-2-metilpropano, 1,1-difluoro-2-metilpropano, 1,3-difluoro-2-metilpropano, 1,1,1-trifluoro-2-
 metilpropano, 1,1,3-trifluoro-2-metilpropano, 1,3-difluoro-2-(fluorometil)propano, 1,1,1,3-tetrafluoro-2-metilpropano,
 1,1,3,3-tetrafluoro-2-metilpropano, 1,1,3-trifluoro-2-(fluorometil)propano, 1,1,1,3,3-pentafluoro-2-metilpropano, 1,1,3,3-
 tetrafluoro-2-(fluorometil)propano, 1,1,1,3-tetrafluoro-2-(fluorometil)propano, fluorociclobutano, 1,1-difluorociclobutano,
 1,2-difluorociclobutano, 1,3-difluorociclobutano, 1,1,2-trifluorociclobutano, 1,1,3-trifluorociclobutano, 1,2,3-
 20 trifluorociclobutano, 1,1,2,2-tetrafluorociclobutano, 1,1,3,3- tetrafluorociclobutano, 1,1,2,2,3-pentafluorociclobutano,
 1,1,2,3,3-pentafluorociclobutano, 1,1,2,2,3,3-hexafluorociclobutano, 1,1,2,2,3,4-hexafluorociclobutano, 1,1,2,3,3,4-
 hexafluorociclobutano, 1,1,2,2,3,3,4- heptafluorociclobutano, perfluorodecalin, perfluoroheptano, perfluorohexano,
 perfluorometilciclohexano, perfluorooctano, perfluoro-1,3-dimetilciclohexano, perfluorononano y perfluorotolueno.
 Además de aquellos hidrocarburos fluorados descritos en el presente documento, se incluyen aquellos hidrocarburos
 25 fluorados descritos en *CEH Marketing Report, Fluorocarbons*, de Raymond Will, et. Al., páginas 1 a 133, del *Chemical
 Economics Handbook-SRI International*, abril de 2001, que se incorpora en su totalidad a la presente a título de
 referencia.

30 **[0142]** En una realización particular preferida, el compuesto de hidrocarburos fluorados se selecciona del grupo
 consistente en alcano C1 a C15 perfluorado, perfluorodecalina, perfluoroheptano, perfluorohexano,
 perfluorometilciclohexano, perfluorooctano, perfluoro-1,3-dimetilciclohexano, perfluorononano y perfluorotolueno. El
 compuesto de hidrocarburos fluorados más preferido es perfluoro-1,3-dimetilciclohexano.

35 **[0143]** De la forma más preferente, el compuesto de hidrocarburos fluorados es perfluoro-1,3-dimetilciclohexano.

40 **[0144]** La suspensión (*slurry*) de diluyente se puede formar con cualquier método conocido en la técnica. Según un
 método preferido, el sistema catalizador sólido se introduce en el diluyente bajo agitación. La suspensión (*slurry*) se
 puede preparar en el recipiente o se puede preparar de antemano y, a continuación, se puede transferir al recipiente.
 Además, el sistema catalizador sólido también se puede suministrar al recipiente en forma de suspensión (*slurry*)
 concentrada, la cual a continuación se puede diluir con el diluyente en el recipiente.

45 **[0145]** La suspensión (*slurry*) de diluyente se puede homogeneizar mediante agitación. La agitación se puede obtener
 haciendo circular la suspensión (*slurry*) de diluyente mediante el uso de una bomba de circulación y tubos que conecten
 la bomba al recipiente. Alternativamente, el recipiente está equipado con un agitador, que mantiene en movimiento
 la suspensión (*slurry*) de diluyente dentro del recipiente, y facilita la disolución de monómero gaseoso en el diluyente.
 Preferentemente, el recipiente está equipado con un agitador. Los elementos del agitador se deberían seleccionar de
 manera que se obtenga una remoción uniforme en el volumen completo del recipiente, y no existan zonas muertas en
 las que se pudiera sedimentar el sistema catalizador. Estos elementos removedores, tales como elementos de tipo
 50 ancla y paletas de flujo axial y radial, son bien conocidos en la técnica, y un experto en la materia puede seleccionar una
 combinación adecuada para cada geometría del recipiente. El recipiente también puede estar equipado con deflectores,
 los cuales son conocidos en la técnica, para mejorar adicionalmente la remoción.

55 **[0146]** Como monómeros, se utilizan preferentemente olefinas, tales como α -olefinas. Más preferentemente, las
 olefinas, tales como α -olefinas, tienen entre 2 y 20 átomos de carbono. Las olefinas, tales como α -olefinas, pueden ser
 lineales o ramificadas, cíclicas o acíclicas, aromáticas o alifáticas. Entre los ejemplos preferidos se encuentran etileno,
 propileno, 1-buteno, 1-penteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-
 metil-1-penteno, 2-etil-1-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 1-octeno, estireno, y vinilciclohexano. De la forma más preferente,
 el monómero es propileno.

60 **[0147]** La temperatura de la suspensión (*slurry*) dentro del recipiente durante la polimerización en la etapa (c) depende
 del sistema catalizador usado así como de los monómeros seleccionados. De este modo, se aprecia que la temperatura
 de reacción sea igual a o esté por debajo de 70 °C, más preferentemente por debajo de 65 °C. Evidentemente,
 temperaturas demasiado bajas también podrían provocar problemas debido a que la viscosidad podría ser entonces

demasiado alta. De este modo, la temperatura se puede seleccionar del intervalo de entre -30 y 70 °C, más preferentemente entre 0 y 65 °C, aún más preferentemente entre 20 y 55 °C.

5 **[0148]** La presión dentro del recipiente en la etapa (c) del proceso de polimerización se mantendrá en un cierto intervalo. Se desea que la presión en el recipiente sea mayor que la presión atmosférica para minimizar las consiguientes fugas de aire y/o humedad hacia el recipiente de alimentación del catalizador. De este modo, se aprecia que la presión esté en el intervalo de por lo menos entre 0,2 y 15 bares, más preferentemente en el intervalo de 1 y 10 bares, aún más preferentemente en el intervalo de 2,5 y 8 bares.

10 **[0149]** El recipiente se mantendrá en una atmósfera inerte. Especialmente, debería evitarse la presencia de oxígeno y humedad.

15 **[0150]** La fase gaseosa en el recipiente debería constar preferentemente de nitrógeno, argón y gases inertes similares, o sus mezclas. Además, al recipiente se le debería dotar de la posibilidad de ser sometido a un flujo de gas inerte, preferentemente con nitrógeno. Evidentemente, además de los monómeros usados, en forma gaseosa, en el recipiente se alimenta preferentemente también hidrógeno, usado como agente de control del peso molecular.

20 **[0151]** Después del grado de polimerización deseado, finaliza la polimerización (etapa (d)). La finalización se logra preferentemente desgasificando el recipiente.

[0152] Después de finalizar la polimerización, la suspensión (*slurry*) de aceite comprende preferentemente por lo menos un 20% en peso, más preferentemente hasta un 25% en peso de la composición de catalizador sólido producida.

25 **[0153]** Preferentemente, la suspensión (*slurry*) de aceite se retira del recipiente después de finalizar el proceso de polimerización. La composición de catalizador sólido así obtenida, si se desea, se puede extraer del aceite. No obstante, también es posible usar como tal la suspensión (*slurry*) de composición de catalizador preparada-aceite en el proceso de polimerización según se define de forma más detallada a continuación, sin ninguna etapa de extracción o secado.

30 **[0154]** Por consiguiente, la presente invención se refiere también a un proceso para la preparación del copolímero de propileno (A) según esta invención, que comprende las etapas de

- (a) opcionalmente polimerizar un sistema catalizador sólido en una composición de catalizador sólido, y
- (b) polimerizar, en presencia de dicho sistema catalizador sólido o dicha composición de catalizador sólido, propileno, 1-hexeno y opcionalmente etileno y/o α -olefina(s) C4, C5, y/o C7 a C10 obteniendo un copolímero de propileno según la presente invención tal como se ha definido de forma detallada anteriormente.

35 **[0155]** Preferentemente, la etapa de polimerización (b) se efectúa en un sistema de reactores que comprende por lo menos un reactor de suspensión (*slurry*), preferentemente por lo menos un reactor de bucle, y/o por lo menos un reactor de fase gaseosa. En particular, se aprecia que la preparación del propileno se efectúe en una polimerización de múltiples etapas, es decir, el polipropileno en primer lugar se polimeriza en el reactor de suspensión (*slurry*) y posteriormente en por lo menos un reactor de suspensión (*slurry*) adicional y/o por lo menos un reactor de fase gaseosa. Aún más preferentemente, el polipropileno se produce en primer lugar en un reactor de suspensión (*slurry*), es decir, un reactor de bucle, y posteriormente en por lo menos un reactor de fase gaseosa, preferentemente en uno o dos reactores de fase gaseosa.

40 **[0156]** Un proceso multietapa preferido es un proceso de "fase gaseosa en bucle", tal como el desarrollado por Borealis (conocido como tecnología BORSTAR[®]) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0887 379 ó EP 517 868.

45 **[0157]** Opcionalmente, el proceso puede comprender además una etapa de prepolimerización según una manera conocida en el sector, pudiendo preceder dicha etapa de prepolimerización a la primera etapa real de polimerización y pudiendo resultar en particular adecuada en caso de que en el proceso de polimerización se pretenda usar el sistema catalizador sólido como tal.

50 **[0158]** Si la composición de polipropileno es multimodal por lo menos con respecto a la distribución de pesos moleculares (MWD), entonces el componente de peso molecular inferior (LMW) y el componente de peso molecular superior (HMW) se realizan en etapas diferentes (b1) y (b2), en cualquier orden. La fracción de LMW es preferentemente el componente (i) producido en la etapa (b1) y la fracción de HMW es el componente (ii) que se produce en una etapa posterior (b2) en presencia del componente (i) según se obtiene a partir del primer reactor (etapa b1)).

60 **[0159]** El proceso de la invención es preferentemente un proceso continuo.

[0160] Las condiciones de temperatura en el sistema de reactores para producir el copolímero de propileno (A) están en el intervalo de entre 40 °C y 130 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 50 y 110 °C.

5 **[0161]** Por lo tanto, las condiciones para el reactor de suspensión (*slurry*), preferentemente reactor de bucle, de la etapa (b1) pueden ser las siguientes:

- a temperatura está dentro del intervalo de entre 40 °C y 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C ó de 70 a 95 °C,
- la presión está dentro del intervalo de entre 20 bares y 80 bares, preferentemente entre 30 bares y 60 bares,
- 10 - se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí
- el tiempo de residencia está típicamente entre 0,5 y 5 horas, por ejemplo, entre 0,5 y 2 horas.

[0162] En el reactor de fase gaseosa (etapa (b2)), las condiciones son preferentemente las siguientes:

- 15 - la temperatura está dentro del intervalo de entre 50 °C y 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de entre 5 bares y 50 bares, preferentemente entre 15 bares y 35 bares,
- se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí,
- el tiempo de residencia está típicamente entre 1 y 8 horas.

20 **[0163]** La polimerización de fase gaseosa se puede efectuar según una manera conocida en la técnica, tal como en un lecho fluidificado o en un lecho agitado. También se puede utilizar una fluidificación rápida.

25 **[0164]** La cantidad de propileno, 1-hexeno y opcionalmente etileno y/o α -olefina(s) C4, C5, y/o C7 a C10 alimentada durante el proceso total depende en un nivel muy alto del producto final deseado. Se aplica lo mismo para la alimentación de hidrógeno, y la temperatura y la presión usadas en las etapas de polimerización (b1) a (b2) siempre que se tengan en cuenta los intervalos antes predefinidos. Un experto en la materia puede determinar fácilmente esta cantidad y relaciones exactas necesarias para la polimerización del polipropileno respectivo.

30 **[0165]** En la polimerización también se pueden usar depuradores (*scavengers*). Como depuradores del catalizador, se usan compuestos de Al, como compuestos de alquilo de Al, por ejemplo, trietil aluminio, y tri-*i*-butil aluminio.

35 **[0166]** Preferentemente, en la polimerización del polipropileno (etapas (b1) y (b2)), se puede alimentar una composición antiincrustante. La composición antiincrustante según esta invención comprende un compuesto orgánico que tiene por lo menos 14 átomos de carbono y comprende por lo menos un grupo funcional polar.

[0167] Preferentemente, el grupo funcional polar se selecciona del grupo consistente en hidroxilo incluyendo grupos fenólicos, ácido carboxílico, cetona, aldehído, éster, éter, tioéter, amina, epoxi, tiol, o cualquier combinación de los mismos.

40 **[0168]** Preferentemente, el compuesto orgánico comprende un grupo hidrocarbilo que tiene por lo menos 5 átomos de carbono. En una realización preferida, el grupo hidrocarbilo que tiene por lo menos 5 átomos de carbono se selecciona de entre grupos hidrocarbilo C₁₀ a C₂₂ lineales o ramificados, que pueden incluir opcionalmente uno o más enlaces dobles carbono-carbono.

45 **[0169]** En una realización preferida, el compuesto orgánico puede comprender por lo menos una fracción cíclica sustituida o no sustituida que tiene por lo menos 5 átomos en el anillo. Preferentemente, dicha fracción cíclica es un anillo de tetrahidrofurano que tiene por lo menos uno, preferentemente dos grupos hidroxilo, unidos al anillo.

50 **[0170]** Preferentemente, el compuesto orgánico se selecciona de entre fenoles estéricamente impedidos, aminas etoxiladas, amidas etoxiladas, compuestos de éster de sorbitán, compuestos de tioéter, o mezclas de los mismos.

[0171] Preferentemente, el éster de sorbitán es un éster de ácido graso C₈ a C₂₀ de sorbitán. Más preferentemente, el éster de ácido graso de sorbitán se selecciona de entre estearato de sorbitán, monooleato de sorbitán, o mezclas de los mismos.

55 **[0172]** Después de la polimerización, el copolímero de propileno (A) se mezcla con el agente β -nucleante (B) según se ha definido anteriormente para obtener el copolímero de propileno (A). La mezcla se puede llevar a cabo por métodos conocidos de por sí, por ejemplo, mezclando el copolímero de propileno (A) con el agente β -nucleante (B) en la relación de pesos deseada usando un proceso discontinuo o continuo. Como ejemplos de mezcladores discontinuos típicos, se pueden mencionar el Banbury y el molino de rodillos en caliente. Los mezcladores continuos se ejemplifican mediante el mezclador Farrel, la co-amasadora (*co-kneader*) Buss, y extrusoras de un solo husillo o de husillo doble.

60

[0173] En caso de que se produzcan tubos del copolímero de propileno (A), entonces, después de la elaboración del material de la invención, vienen las siguientes etapas. En general, el copolímero de propileno (A) de la invención se extruye y posteriormente se le da la forma de un tubo.

5 **[0174]** Por consiguiente, el tubo de la invención se produce preferentemente en primer lugar plastificando el copolímero de propileno (A) de la presente invención en una extrusora a temperaturas en el intervalo de entre 200 y 300 °C y, a continuación, extruyéndolo a través de una matriz anular y enfriándolo.

10 **[0175]** Las extrusoras para producir el tubo pueden ser extrusoras de un solo husillo con una L/D de entre 20 y 40 ó extrusoras de husillo doble o cascadas de extrusoras de homogeneización (de un solo husillo o de husillo doble). Opcionalmente, se puede usar una bomba de masa fundida y/o un mezclador estático adicionalmente entre la extrusora y el cabezal de la matriz en anillo. Son posibles matrices con forma de anillo con diámetros que van desde aproximadamente 16 hasta 2.000 mm e incluso mayores.

15 **[0176]** La masa fundida que llega desde la extrusora se distribuye en primer lugar sobre una sección transversal anular a través de edificios dispuestos cónicamente y, a continuación, se alimenta hacia la combinación de núcleo/matriz a través de un distribuidor helicoidal o tamiz. Si fuera necesario, antes de la salida de la matriz se pueden instalar adicionalmente anillos limitadores u otros elementos estructurales para garantizar un flujo uniforme de la masa fundida. Después de salir por la matriz anular, el tubo se lleva sobre un mandril de calibración, a lo cual le acompaña habitualmente la refrigeración del tubo mediante refrigeración por aire y/o refrigeración por agua, opcionalmente también con refrigeración interna por agua.

20

[0177] A continuación se describirá más detalladamente la presente invención por medio de los ejemplos que se proporcionan seguidamente.

25

Ejemplos

Definiciones/métodos de medición

30 **[0178]** Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como en los siguientes ejemplos a no ser que se defina lo contrario.

Temperatura de fusión y grado de cristalinidad

35 **[0179]** Se midieron la temperatura de fusión T_m , la temperatura de cristalización T_{cr} , y el grado de cristalinidad con calorimetría diferencial de barrido (DSC), Mettler TA820, sobre muestras de entre 5 y 10 mg, típicamente de $8 \pm 0,5$ mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10 °C/min entre 30 °C y 225 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos endotérmicos y exotérmicos. El grado de cristalinidad se calculó mediante comparación con el calor de fusión de un polipropileno perfectamente cristalino, es decir, 209 J/g.

40

Aleatoriedad

45 **[0180]** En las mediciones por FTIR, se moldearon por compresión películas de 250 mm de espesor a 225 °C y las mismas se observaron en un instrumento de FTIR Perkin-Elmer System 2000. El área de pico del etileno (entre 760 y 700 cm^{-1}) se usó como una medida del contenido total de etileno. La banda de absorción para la estructura -P-E-P- (una unidad de etileno entre unidades de propileno) se produce a 733 cm^{-1} . Esta banda caracteriza el contenido de etileno aleatorio. Para secuencias de etileno más largas (más de dos unidades), se produce una banda de absorción a 720 cm^{-1} . En general, para los copolímeros aleatorios se observa un hombro correspondiente a series de etileno más largas. La calibración para el contenido de etileno total basado en el área y el contenido de etileno aleatorio (PEP) basado en la altura de pico a 733 cm^{-1} se realizó mediante ^{13}C -NMR. (Termochimica Acta, 66 (1990) 53-68).

50

[0181] El peso molecular medio en número (M_n), el peso molecular medio en peso (M_w) y la distribución de pesos moleculares (MWD) se determinan mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

55

[0182] El peso molecular medio en peso M_w y la distribución de pesos moleculares ($MWD = M_w/M_n$ en donde M_n es el peso molecular medio en número y M_w es el peso molecular medio en peso) se miden con un método basado en la ISO 16014-1:2003 y la ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector de índices de refracción y 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 a un caudal constante de 1 mL/min. Se inyectaron 216,5 μL de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando una calibración relativa con 19 patrones estrechos de poliestireno (PS) de MWD en el intervalo de entre 0,5 kg/mol y 11 500 kg/mol y un conjunto de patrones amplios de polipropileno bien caracterizados. Todas las muestras

60

se prepararon disolviendo entre 5 y 10 mg de polímero en 10 mL (a 160 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniéndolos durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento GPC.

5 **[0183] Reología:** se llevaron a cabo mediciones reológicas dinámicas con un Rheometrics RDA-II QC sobre muestras moldeadas por compresión, bajo una atmósfera de nitrógeno, a 200 °C, usando una geometría de placas paralelas de 25 mm de diámetro. Los experimentos de cizalla oscilatoria se realizaron dentro del intervalo viscoelástico lineal de deformación a frecuencias de entre 0,01 y 500 rad/s. (IS06721-1)

10 **[0184]** Los valores del módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdidas (G''), módulo complejo (G^*) y viscosidad compleja (η^*) se obtuvieron en función de la frecuencia (ω).

[0185] La viscosidad de cizallamiento Cero (η_0) se calculó usando la fluidez compleja definida como el inverso de la viscosidad compleja. Así, su parte real e imaginaria se define mediante

15
$$f'(\omega) = \eta'(\omega)/[\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

y

$$f''(\omega) = \eta''(\omega)/[\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

20 **[0186]** A partir de las siguientes ecuaciones

$$\eta' = G''/\omega \quad \text{y} \quad \eta'' = G'/\omega$$

25
$$f'(\omega) = G''(\omega) \cdot \omega/[G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

$$f''(\omega) = G'(\omega) \cdot \omega/[G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

30 **[0187]** Se calcula el **índice de polidispersidad, PI**, a partir del punto de cruce de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$.

[0188] Existe una correlación lineal entre f' y f'' con el valor de ordenada cero de $1/\eta_0$ (Heino et al.)

35 **[0189]** Para el polipropileno esto es válido a bajas frecuencias y, en el cálculo de η_0 se usan los cinco primeros puntos (5 puntos/década).

[0190] Los **índices de fluidificación por cizalla (SHI)**, que están en correlación con MWD y son independientes del MW, se calcularon según Heino^{1,2)} (más abajo).

40 **SHI**

[0191] El SHI se calcula dividiendo la Viscosidad de Cizallamiento Cero por un valor de viscosidad complejo, obtenido a un cierto valor de esfuerzo de cizalla constante, G^* . La abreviatura, SHI (0/50), es la relación entre la viscosidad de cizallamiento cero y la viscosidad con el esfuerzo de cizalla de 50.000 Pa.

45

1) *Rheological characterization of polyethylene fractions* (Caracterización reológica de fracciones de polietileno). Heino, E.L.; Lehtinen, A; Tanner, J.; Seppälä, J. Neste Oy, Porvoo, Finlandia. *Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol.*, 11° (1992), 1 360-362

2) *The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene*. (La influencia de la estructura molecular sobre ciertas propiedades reológicas del polietileno). Heino, Eeva-Leena. Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, 1995

50

Mediciones de espectroscopia por NMR:

55 **[0192]** Se registraron los espectros de ¹³C-NMR de polipropilenos en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130 °C, a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d6 (90/10 peso/peso). Para el análisis de pentadas, la asignación se realiza de acuerdo con los métodos descritos en la bibliografía: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō, y T. Asakura, *Polymer* 29 138-43 (1988), y Chujo R, et al, *Polymer* 35 339 (1994).

60 La medición de NMR se usó para determinar la concentración de pentadas mmmm de una manera bien conocida en la técnica.

Índice de fluidez (MFR₂)

[0193] Los índices de fluidez se midieron con una carga de 2,16 kg 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.

Contenido de comonómeros

5

[0194] El contenido de comonómeros del copolímero se determinó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), cuantitativa, calibrada con resultados obtenidos a partir de una espectroscopia de ^{13}C NMR, cuantitativa.

10

[0195] Unas películas delgadas se comprimieron a un espesor de entre 300 y 500 μm a 190 °C y se registraron espectros en modo de transmisión. Los ajustes relevantes de los instrumentos incluyen una ventana espectral de entre 5.000 y 400 números de onda (cm^{-1}), una resolución de 2,0 cm^{-1} y 8 barridos.

15

[0196] El contenido de buteno de un copolímero de propileno-buteno se determinó usando los máximos de picos corregidos según la línea basal, de una banda cuantitativa a 767 cm^{-1} , con la línea basal definida entre 780 y 750 cm^{-1} .

20

[0197] El contenido de hexeno de un copolímero de propileno-hexeno se determinó usando los máximos de picos corregidos según la línea basal, de una banda cuantitativa a 727 cm^{-1} , con la línea basal definida entre 758,5 y 703,0 cm^{-1} .

25

[0198] El contenido de comonómeros C se determinó usando un método de espesor pelicular que hace uso de la intensidad de la banda cuantitativa $I(q)$ y el espesor de la película T comprimida, usando la siguiente relación: $[I(q) / T]m + c = C$, en donde m y c son los coeficientes determinados a partir de la curva de calibración construida usando el contenido de comonómeros obtenido a partir de la espectroscopia de ^{13}C NMR.

Contenido de modificación β

30

[0199] La β -cristalinidad se determina mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La DSC se ejecuta según la ISO 3146/parte 3 /método C2, como una velocidad de barrido de 10 °C/min. La cantidad de modificación β se calcula a partir del segundo calentamiento mediante la siguiente fórmula:

$$\text{área } \beta / (\text{área } \alpha + \text{área } \beta)$$

35

[0200] Puesto que la modificación β termodinámica comienza a cambiar hacia la modificación α más estable a temperaturas por encima de 150 °C, una parte de la modificación β se transfiere dentro del proceso de calentamiento de la medición de DSC. Por lo tanto, la cantidad de β -PP determinada mediante DSC es menor que cuando se mide según el método de Turner-Jones de WAXS (A. Turner-Jones et. al., Makromol. Chem 75 (1964) 134). "Segundo calentamiento" significa que la muestra se calienta según la ISO 3146 / parte 3 / método C2 durante una primera vez y, a continuación, se enfría a temperatura ambiente a una velocidad de 10 °C/min. A continuación, la muestra se calienta una segunda vez, también según la ISO 3146 / parte 3 / método C2, este segundo calentamiento es relevante para la medición y el cálculo.

45

[0201] Durante el "primer calentamiento", se destruye todo el historial térmico de la muestra que da origen a una estructura cristalina diferente, que proviene típicamente de condiciones y/o métodos de procesado diferentes. Usando el segundo calentamiento para la determinación de la β -cristalinidad, es posible comparar muestras con independencia de la manera en la que se fabricaron originalmente las muestras.

Los solubles en xileno (XS, % en peso):

50

[0202] Análisis según el método conocido (ISO 6427): 2,0 g de polímero se disuelven en 250 ml de p-xileno a 135 °C bajo agitación. Después de 30±2 minutos, la solución se deja enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente (21 °C) y a continuación se deja reposar durante 30 minutos a 25±0,5 °C. La solución se filtra y evapora en flujo de nitrógeno y el residuo se seca al vacío a 90 °C hasta que se alcanza un peso constante.

55

$\text{XS \%} = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$, en donde
 m_0 = cantidad de polímero inicial (g)
 m_1 = peso de residuo (g)
 v_0 = volumen inicial (ml)
 v_1 = volumen de muestra analizada (ml)

60

[0203] La **viscosidad intrínseca** se mide según la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).

Resistencia a impacto Charpy

[0204] Se determinó la resistencia al impacto Charpy según la ISO 179:2000 sobre muestras con muesca en V a 23 °C (resistencia al impacto Charpy (23 °C)) y -20 °C (resistencia al impacto Charpy (-20 °C)) usando muestras de ensayo moldeadas por inyección según se describe en EN ISO 1873-2 (80x10x4 mm).

5 **Módulo de flexión**

[0205] Módulo de flexión: se midió según la ISO 178 (temperatura ambiente, si no se menciona lo contrario) usando muestras de ensayo moldeadas por inyección, según se describe en EN ISO 1873-2 (80x10x4 mm).

10 **FNCT**

Se determina según la ISO 16770. Las muestras de ensayo son placas moldeadas por compresión (espesor de 10 mm). Las muestras de ensayo se someten a tensión en una solución acuosa a 80 °C y 4 N/mm². Para cada muestra, se someten a prueba 3 elementos de muestra y se informa sobre los mismos individualmente, indicándolos con FNCT/1, FNCT/2 y FNCT/3.

15 **Densidad**

[0206] Se midió la densidad del aceite según la ISO 12185.

20

Viscosidad dinámica

[0207] Se obtuvo la viscosidad dinámica del aceite como el producto de la viscosidad cinemática y la densidad.

25

Viscosidad cinemática

[0208] Se midió la viscosidad cinemática del aceite según la ISO 3104.

30

[0209] **Porosidad:** BET con gas N₂, ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de la muestra (catalizador y polímero): a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

[0210] **Área superficial:** BET con gas N₂ ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de la muestra (catalizador y polímero): a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

35

[0211] **Tamaño medio de las partículas** se mide con un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

[0212] **Mediana del tamaño de las partículas** (d₅₀) se mide con un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

40

[0213] **Densidad aparente BD** del polvo polimérico se determinó según la ASTM D 1895-96, método A.

Análisis por ICP

45

[0214] El análisis elemental de un catalizador se realizó tomando una muestra sólida de masa, M, enfriándola sobre hielo seco. Se diluyeron muestras hasta un volumen conocido, V, mediante disolución en ácido nítrico (HNO₃, 65 %, 5 % de V) y agua recién desionizada (DI) (5 % de V). A continuación, la solución se adicionó a ácido fluorhídrico (HF, 40 %, 3 % de V), se diluyó con agua DI hasta el volumen final V, y se dejó estabilizar durante dos horas.

50

[0215] El análisis se ejecutó a temperatura ambiente usando un Espectrómetro de Excitación Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (OCP-AES) *Thermo Elemental IRIS Advantage XUV* que se calibró inmediatamente antes del análisis usando un blanco (una solución de HNO₃ 5 %, HF 3 % en agua DI), un patrón bajo (10 ppm de Al en una solución de HNO₃ 5 %, HF 3 % en agua DI), un patrón alto (50 ppm de Al, 50 ppm de Hf, 20 ppm de Zr en una solución de HNO₃ 5 %, HF 3 % en agua DI) y una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, 20 ppm de Hf, 10 ppm de Zr en una solución de HNO₃ 5 %, HF 3 % en agua DI). El contenido de hafnio se monitorizó usando las líneas de 282,022 nm y 339,980 nm y el contenido para el circonio usando la línea de 339,198 nm. El contenido de aluminio se monitorizó a través de la línea de 167,081 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP estaba entre 0 y 10 ppm, y a través de la línea de 396,152 nm para concentraciones de Al de entre 10 y 100 ppm.

55

60

[0216] Los valores de los que se informa, que se requiere que estén entre 0 y 100, o es necesaria una dilución adicional, son un valor medio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se relacionan con el catalizador original usando la ecuación 1.

$$C = \frac{R \times V}{M} \quad \text{Ecuación 1}$$

en donde

C es la concentración en ppm, relacionada con el % de contenido por un factor de 10.000

5 R es el valor del que se informa a partir del ICP-AES

V es el volumen total de dilución en ml

M es la masa original de muestra en g

[0217] Si fuera necesaria una dilución, entonces también es necesario tener en cuenta esto mediante la multiplicación de C por el factor de dilución

10

Ejemplo 1 de la invención (E 1)

Preparación del sistema catalizador sólido

15

[0218] En un reactor de vidrio de 50 mL, equipado con un removedor aéreo, se generó un sistema de 2 fases líquido-líquido a 0 °C a partir de 40 mL de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) y una solución de catalizador basada en 89 mg de dicloruro de *rac*-ciclohexil(metil)silanodiilbis[2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)indenil]circonio en contacto con 5 mL de una solución de metilaluminoxano (MAO) al 30 % en peso en tolueno durante 30 minutos. A esa mezcla, se le adicionaron 0,4 mL de solución de (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononil)oxirano (PFPO) en PFC [preparada mezclando 0,5 mL de (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononil)oxirano + 4,5 mL de PFC]. La mezcla de la reacción se removió durante 3 minutos, se verificó la estabilidad de la emulsión, y se continuó con la remoción (570 rpm) todavía durante 15 minutos a 0 °C, después de lo cual la emulsión se transfirió a través de una cánula bajo remoción hacia 100 mL de PFC caliente (calentado con un baño de aceite a 90 °C, y removido a 400 revoluciones por minuto). Se continuó con la remoción durante 15 minutos, después de lo cual el baño de aceite se retiró y la velocidad de mezcla se redujo a 300 rpm y finalmente se desactivó. El catalizador se dejó flotar esperando durante 45 minutos, después de lo cual el PFC se retiró mediante sifón. El polvo sólido se secó durante 2 horas a 50 °C bajo flujo de argón.

25

[0219] El tamaño medio de las partículas del polvo se midió con un contador Coulter de manera que fue 13 µm. Tanto la porosidad como el área superficial estaban por debajo del límite de medición.

30

Contenido Al 33,1 % en peso

Contenido Zr 0,55 % en peso

Relación Al/Zr mol/mol 200 mol/mol

Polimerización del polímero de 1-hexeno/propileno (E 1):

35

[0220] En una autoclave de 20 l equipada con un removedor de tipo ancla se hace el vacío y la misma se somete repetidamente a un flujo de nitrógeno a temperatura elevada (155 °C). El reactor se llena con 73 g de 1-hexeno y 3.847 g de propileno, la temperatura se ajusta a 30 °C y se alimenta una solución de trietilaluminio (TEA) (1 molar) en n-hexano (5,84 ml) al reactor con 250 g de propileno. Posteriormente, 12 mmoles de hidrógeno se vierten con 200 g de propileno en el reactor. La mezcla se remueve durante por lo menos 15 minutos antes de que el sistema catalizador sólido (280 mg) se haga entrar en contacto con 5 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetil ciclohexano (presión de N2 de 1,5 bares usada para transferencia al alimentador del catalizador) durante 10 segundos antes de inyectar esta suspensión (*slurry*) en el reactor con una velocidad de remoción de 150 rpm con 100 g de propileno. Después de incrementar la velocidad de remoción a 350 rpm, la temperatura interna del reactor se eleva a la temperatura de polimerización deseada de 70 °C en aproximadamente 15 minutos. El tiempo de polimerización se cuenta de manera que se inicia desde el momento en el que se alcanza la temperatura interna de 68 °C, después de lo cual se deja que la polimerización prosiga durante 75 minutos. La polimerización se detiene mediante vaporización instantánea (*flashing*) del monómero y enfriamiento del reactor. El reactor se purga con nitrógeno antes de descargar el polímero. Una pequeña parte del polímero se ha secado en una campana durante la noche y, adicionalmente, en un horno al vacío durante 3 horas a 60 °C para el análisis del contenido de 1-hexeno. La parte principal se ha secado durante la noche en una campana a temperatura ambiente. El peso del polímero total fue de 454 g. La actividad del catalizador fue de 6,6 [kg/(gcat*h)].

50

Tabla 1: Parámetros de polimerización y resultados para E 1

	Llenado del reactor antes del inicio			Activación cat.	Dosificación cat.	tiempo res.	resultado	
	C3	C6	H ₂				Rendimiento	actividad cat.
	[g]	[g]	[ln]	mol/mol	[g]	[min]	[g]	[kg/g·h]
E 1	3.847	73	0	200	200	75	454	10,3
C6: hexeno-1 C3: propileno								

440 g de E 1 se han combinado con Irganox 1010 FF (0,2 % en peso), estearato de Ca (0,07 % en peso), Irgafos 168 FF (0,1 % en peso), Irganox 1330 (0,5 % en peso) y EMB250 gris 7042 de Mastertec GmbH (mezcla maestra con agente β -nucleante) (2,0 % en peso) usando una extrusora de doble husillo Prism TSE16. El EMB250 gris 7042 contiene los siguientes compuestos:

- 5 49,2 % en peso RE 216 CF (CAS-n.º 9010-79-1) [copolímero aleatorio de Borealis]
- 47,0 % en peso P. Blanco 7 (CAS-n.º 1314-98-3)
- 0,5 % en peso P. Negro 7 (CAS-n.º 1333-86-4)
- 2,0 % en peso P. Verde 17 (CAS-n.º 1308-38-9)
- 1,3 % en peso P. Azul 28 (CAS-n.º 1345-16-0)
- 10 0,25 % en peso P. Naranja 48 (CAS-n.º 1503-48-6)

[0221] Este granulado se ha usado para la caracterización (excepto para el contenido de hexeno-1) y en la preparación de muestras para ensayos mecánicos (DMTA, propiedades de flexión, propiedades de impacto y ensayo de FNCT).

- 15 **[0222]** Las propiedades de flexión e impacto se han medido en barras con una dimensión 4*10*80 [mm], las cuales se moldean por inyección usando una máquina Engel V60 Tech con un husillo de 22 mm a 255 °C a una presión de 50 bares y una post-presión de 55 bares. El ensayo se realiza después de 7 días de almacenamiento a 23 °C.

- 20 **[0223]** Las barras para el ensayo de FNCT se realizan con una prensa de losas (*slab press*) usando una forma metálica de dimensiones 12*~20* 120 [mm], que se llena con granulado. La máquina es una prensa Collin P400. El perfil de presión/temperatura/tiempo de la acción de prensado es el siguiente:

Tiempo	[min]	12	1	1	10	12
Temperatura	[°C]	220	220	220	30	20
Presión	[bar]	0	5	5	6	15

- 25 **[0224]** Las muestras se cortan después del procedimiento de conformado a la dimensión precisa para el ensayo, el cual se ha realizado en HESSEL Ingenieurtechnik GmbH.

Ejemplo comparativo 1 (CE 1)

- 30 **[0225]** El CE1 es un copolímero de buteno/propileno beta-nucleado (contenido de comonomeros C4: 4,3 % en peso). La composición se preparó usando un catalizador Ziegler-Natta según se indica en la tabla 1.

Tabla 2: Parámetros de polimerización y resultados para CE 1

Nombre de producto		CE 1
Tipo de catalizador		BCF20P
Tipo de donador		D
Relación Al/Ti	[mol/mol]	200
Relación Al/donador	[mol/mol]	10
BUCLE		
Temperatura	[°C]	85
Relación H2/C3	[mol/kmol]	0,12
Relación C4/C3	[mol/kmol]	151,5
División	[%]	100
MFR ₂	[g/10 min]	0,22
XS	[%]	2,6
Contenido de C4	[% en peso]	4,3
CaSt	[ppm]	700
Irganox B215	[ppm]	
Irganox 1330	[ppm]	5.000
Irgafos 168	[ppm]	1.000
Irganox 1010	[ppm]	2.000
EMB250 gris 7042	[ppm]	20.000
D: dicitlopentildimetoxisilano C4: buteno-1 C3: propileno H2: hidrógeno CaSt: estearato de Ca		

[0226] En la Tabla 3 se muestran las propiedades de los polipropilenos obtenidos a partir de E 1 y CE 1.

Tabla 3:

Ejemplo	Unidad	CE 1	E 1
Dosificación buteno	[% en peso]	>7	-
Contenido buteno	[% en peso]	4,3	-
Dosificación hexeno	[% en peso]	-	1,4
Contenido hexeno	[% en peso]	-	1,3
MFR ₂	[g/10mm]	0,26	0,47
visc. intr.	[ml/g]	397	330
Tm ₂	[°C]	142,5	132,4
Tm ₃	[°C]	155,9	144
Hm ₂	[J/g]	79,4	67,9
Hm ₃	[J/g]	14,5	16,2
β	[%]	84,56	80,74
cristalinidad	[%]	44,93	40,24
XCS	[% en peso]	2,68	0,91
Tan _d del pico	[°C]	1,7	2,3
Tan d del pico	[°C]	87,8	62,0
Tan d del pico	[°C]	137,8	128,3
G'(23 °C)	[MPa]	641	574
wc	[rad/s]	2,05	5,15
PI	[Pa ⁻¹]	3,55	2,38
SHI0/50		8,18	8,18
mod.flex.	[Mpa]	1.161,5	1.019,2
resistencia flex.	[Mpa]	33	30,6
deformación flex. en resistencia flex.	%	7,3	7,4
esfuerzo flex. en deformación 3,5 %	[Mpa]	26,5	24,3
resistencia a impacto (23 °C)	[kJ/m ²]	72,8	35,3
tipo de fallo	Ninguno	Parc. fr.	Parc. fr.
resistencia a impacto (0 °C)	[kJ/m ²]	5,1	2,0
tipo de fallo	Ninguno	Compl. fr.	Compl. fr.
resistencia a impacto (-20 °C)	[kJ/m ²]	2,7	1,9
tipo de fallo	Ninguno	Compl. fr.	Compl. fr.
FNCT/1	h	793	9.201
FNCT/2	h	876	8.554
FNCT/3	h	887	9.663

REIVINDICACIONES

- 5 1. Copolímero de propileno (A)
- (a) que comprende por lo menos 1-hexeno como comonómero,
 (b) que tiene un contenido de comonómeros en el intervalo de entre 1,0 y 3,0 % en peso,
 (c) que tiene una fracción soluble en xileno en frío (XCS) igual a o por debajo de 2,5 % en peso,
 10 (d) que está parcialmente cristalizado en la modificación β , y
 (e) que cumple la ecuación (I.1)

$$\frac{[XCS]}{[C]} < 1,0 \text{ (I.1),}$$

- 15 en donde
 [XCS] es la cantidad de fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno (A) proporcionada en porcentaje en peso, y
 [C] es la cantidad de comonómero del copolímero de propileno (A) en porcentaje en peso.

- 20 2. Copolímero de propileno según la reivindicación 1, en el que
- (i) el copolímero (A) tiene un índice de polidispersidad (PI) igual a o por debajo de $4,0 \text{ Pa}^{-1}$, y/o
 (ii) la parte del copolímero (A) cristalizada en la modificación α tiene una temperatura de fusión por debajo de $150 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente por debajo de $148 \text{ }^\circ\text{C}$ y/o
 25 (iii) la parte del copolímero (A) cristalizada en la modificación β tiene una temperatura de fusión por debajo de $138 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente por debajo de $136 \text{ }^\circ\text{C}$.

- 30 3. Copolímero de propileno (A)
- (a) que comprende por lo menos 1-hexeno como comonómero,
 (b) que tiene un contenido de comonómeros en el intervalo de entre 1,0 y 3,0 % en peso,
 (c) que tiene una fracción soluble en xileno en frío (XCS) igual a o por debajo de 2,5 % en peso,
 (d) que tiene un índice de polidispersidad (PI) igual a o por debajo de $4,0 \text{ Pa}^{-1}$, y
 (e) que está parcialmente cristalizado en la modificación β .

- 35 4. Copolímero de propileno según la reivindicación 3, en el que
- (i) la parte del copolímero (A) cristalizada en la modificación α tiene una temperatura de fusión por debajo de $150 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente por debajo de $148 \text{ }^\circ\text{C}$ y/o
 (ii) la parte del copolímero (A) cristalizada en la modificación β tiene una temperatura de fusión por debajo de $138 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente por debajo de $136 \text{ }^\circ\text{C}$, y/o
 40 (iii) el copolímero (A) cumple la ecuación (I.1)

$$\frac{[XCS]}{[C]} < 1,0 \text{ (I.1),}$$

- 45 en donde
 [XCS] es la cantidad de fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno (A) proporcionada en porcentaje en peso, y
 [C] es la cantidad de comonómero del copolímero de propileno (A) en porcentaje en peso.

- 50 5. Copolímero de propileno (A)
- (a) que comprende por lo menos 1-hexeno como comonómero,
 (b) que tiene un contenido de comonómeros en el intervalo de entre 1,0 y 3,0 % en peso,
 (c) que tiene una fracción soluble en xileno en frío (XCS) igual a o por debajo de 2,5 % en peso, y
 55 (d) que está parcialmente cristalizado en la modificación β ,

en el que además la parte del copolímero de propileno (A)

- 60 (i) cristalizada en la modificación α tiene una temperatura de fusión por debajo de $150 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente por debajo de $148 \text{ }^\circ\text{C}$ y/o

(ii) cristalizada en la modificación β tiene una temperatura de fusión por debajo de 138 °C, más preferentemente por debajo de 136 °C.

5 6. Copolímero de propileno según la reivindicación 5, en el que el copolímero (A)

(i) cumple la ecuación (I.1)

$$\frac{[XCS]}{[C]} < 1,0 \text{ (I.1),}$$

10 en donde
[XCS] es la cantidad de fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno (A) proporcionada en porcentaje en peso, y
[C] es la cantidad de comonomero del copolímero de propileno (A) en porcentaje en peso

15 y/o

(ii) tiene un índice de polidispersidad (PI) igual a o por debajo de 4,0 Pa⁻¹.

20 7. Copolímero de propileno (A) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero (A) comprende un agente β -nucleante (B).

8. Copolímero de propileno (A) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno (A) tiene un MFR₂ (230 °C) no mayor que 0,8 g/10 min medido según la ISO 1133.

25 9. Copolímero de propileno (A) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de 1-hexeno del copolímero de propileno (A) está en el intervalo de entre el 1,0 y el 2,0 % en peso.

10. Copolímero de propileno (A) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno (A) está constituido únicamente por unidades de propileno y 1-hexeno.

30 11. Copolímero de propileno (A) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de comonomeros del copolímero de propileno (A) está en el intervalo de entre el 1,0 y el 2,0 % en peso.

35 12. Copolímero de propileno (A) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de la modificación β del copolímero de propileno (A) es por lo menos del 50 %.

13. Copolímero de propileno (A) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno (A) tiene un módulo de flexión, medido según la ISO 178, de por lo menos 950 MPa.

40 14. Copolímero de propileno (A) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno (A) tiene una resistencia a impactos, medida según el ensayo de impacto de Charpy (ISO 179 (1eA)) a 23 °C, de por lo menos 33,0 kJ/m², y/o una resistencia a impactos, medida según el ensayo de impacto de Charpy (ISO 179 (1eA)) a -20 °C, de por lo menos 1,5 kJ/m².

45 15. Copolímero de propileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno (A) tiene un FNCT, medido según la ISO 16770 (a 80 °C y con una tensión aplicada de 4,0 MPa), mayor que 7.000 h.

50 16. Uso de un copolímero de propileno (A) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para tubos o piezas de tubos.

17. Proceso para la fabricación del copolímero de propileno (A) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 15, en el que el copolímero de propileno (A) se produce en presencia de un catalizador metalocénico y posteriormente se le aplica una β -nucleación.

55 18. Tubo que comprende un copolímero de propileno (A) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 15.

19. Tubo según la reivindicación 18, en el que el tubo es un tubo de presión.

60