

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 263**

51 Int. Cl.:  
**C08L 23/12** (2006.01)  
**C08F 297/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06841139 .6**  
96 Fecha de presentación: **22.12.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1963424**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.09.2008**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE POLIPROPILENO QUE COMPRENDE UN COMPONENTE DE HOMOPOLÍMERO DE PROPILENO.**

30 Prioridad:  
**22.12.2005 EP 05028244**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.11.2011**

73 Titular/es:  
**BOREALIS TECHNOLOGY OY**  
**P.O. BOX 330**  
**06201 PORVOO, FI**

72 Inventor/es:  
**VESTBERG, Torvald y**  
**JÄÄSKELÄINEN, Pirjo**

74 Agente: **Miltenyi, Peter**

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).

ES 2 369 263 T3

## DESCRIPCIÓN

Composición de polipropileno que comprende un componente de homopolímero de propileno.

La presente invención se refiere a un catalizador de polimerización, adecuado para la preparación de una composición de polipropileno, a un procedimiento para su producción y al uso de la composición de polipropileno para la formación de artículos poliméricos, preferiblemente películas y artículos termoformados así como moldeados.

### Descripción de la técnica anterior

Se conocen en la técnica composiciones de polipropileno. Las composiciones de polipropileno que comprenden un componente de homopolímero de propileno se usan, en particular, para aplicaciones en película. Tales aplicaciones requieren un alto grado de transparencia de la composición de polipropileno, en particular cuando se usa la composición de polipropileno en la forma de una película para su aplicación en envasado, etc. En la técnica, se conoce bien a este respecto mejorar las propiedades ópticas de una composición de polipropileno añadiendo agentes de nucleación, también denominados clarificadores. La solicitud de patente europea EP 1 514 893 A1, por ejemplo, da a conocer películas sopladas de polipropileno que comprenden agentes de nucleación, seleccionados por ejemplo de sales metálicas de éster ácido fosfórico así como agentes de nucleación poliméricos, por ejemplo polímeros de vinilcicloalcano. También se dan a conocer agentes de nucleación similares en las solicitudes internacionales WO 99/24478 y WO 99/24479. La solicitud de patente europea EP 0 316 187 A2 da a conocer un homopolímero de polipropileno cristalino que incorpora en el mismo un polímero de un vinilcicloalcano. La solicitud internacional WO 2004/055101 da a conocer un copolímero de propileno heterofásico, que contiene agentes de nucleación, seleccionados de agentes de nucleación derivados de fosfato, agentes de nucleación derivados de sorbitol, sales metálicas de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos como agentes de nucleación, agentes de nucleación poliméricos, tales como polivinilciclohexano y agentes de nucleación inorgánicos, tales como talco.

Finalmente, la patente estadounidense 4.551.501 da a conocer una composición de polímero de propileno cristalino que comprende una combinación de un polipropileno cristalino con un polímero de un vinilcicloalcano. Esta patente estadounidense da a conocer que se introduce el polímero del vinilcicloalcano en la composición de polímero usando tecnología de mezcla madre.

En el documento WO 2005026240 se da a conocer una película soplada basada en polipropileno que contiene un clarificador que contiene un agente de alfa-nucleación basado en fosfato y/o agentes de alfa-nucleación poliméricos. Sin embargo, no se da a conocer ningún ejemplo del uso de nucleación polimérica.

Los documentos US 6.437.063 B1 y US 6.747.103 B1 dan a conocer catalizadores de polimerización.

Un inconveniente de las composiciones de la técnica anterior, sin embargo, es el hecho de que a menudo no puede obtenerse una transparencia suficiente, en particular con agentes de nucleación poliméricos. Los enfoques que usan la tecnología de mezcla madre a menudo tienen el inconveniente de que es muy problemático incorporar mediante combinación mecánica cantidades grandes de agentes de nucleación con un grado satisfactorio de uniformidad de la distribución en una composición de polímero. Por otro lado, los agentes de nucleación de bajo peso molecular, tales como los agentes de nucleación derivados de sorbitol, son relativamente costosos, lo que es desfavorable debido a que a menudo se necesitan cantidades grandes. Además, tales componentes de bajo peso molecular pueden dar lugar a problemas adicionales durante la vida útil de un producto fabricado, tales como migración, difusión etc., dando como resultado en un deterioro de la calidad del producto, con respecto a las propiedades ópticas tales como turbidez y transparencia así como con respecto a las propiedades físicas.

### Objeto de la presente invención

Por consiguiente, el objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador de polimerización para producir una composición de polipropileno que supere el inconveniente asociado con la técnica anterior. En particular, la presente invención pretende proporcionar una composición de polipropileno ventajosa que comprende al menos un componente de homopolímero de propileno, en la que pueden obtenerse propiedades ópticas satisfactorias, en particular valores de turbidez y transparencia en una manera sencilla y fiable. En cuanto a esto, la presente invención también pretende proporcionar un procedimiento adecuado para preparar una composición de polipropileno que satisfaga los requisitos expuestos anteriormente y un catalizador adecuado para ello.

### Breve descripción de la invención

La presente invención resuelve el objeto expuesto anteriormente proporcionando un catalizador de polimerización tal como se define en la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas del catalizador se definen en las reivindicaciones dependientes 2 a 4. Además, la presente invención proporciona un procedimiento para producir una composición de polipropileno tal como se define en las reivindicaciones 5 y 6 y también el uso tal como se define en la reivindicación 7.

**Descripción detallada de la invención**

La composición de polipropileno que puede producirse mediante el catalizador según la presente invención se caracteriza porque se proporciona una combinación específica de  $MFR_2$  y turbidez, que puede expresarse o bien definiendo valores de  $MFR_2$  específicos de 8 g/10 min. o menos en combinación con un valor de turbidez inferior al 55% cuando se determina según la norma ASTM D 1003 con muestras de placa moldeada por inyección de 2 mm de espesor, o bien definiendo límites para el valor de  $MFR_2$  de desde 1 hasta 50 g/10 min. y una definición de turbidez por medio de una desigualdad que incluye los parámetros  $MFR_2$ , y cantidad de agente de nucleación polimérico.

Sin embargo, la presente invención también contempla composiciones de polipropileno que se definen por valores de  $MFR_2$  de 8 g/10 min. o menos en combinación con un valor de turbidez inferior al 55% cuando se determina según la norma ASTM D 1003 con muestras de placa moldeada por inyección de 2 mm de espesor, y definiendo un límite inferior para el valor de  $MFR_2$  de 1 g/10 min. y una definición de turbidez por medio de una desigualdad que incluye los parámetros  $MFR_2$ , y una cantidad de agente de nucleación polimérico.

Además, para la presente invención una composición de polipropileno, que comprende

A) al menos un componente de homopolímero de polipropileno, y

B) un agente de nucleación polimérico,

en la que la mezcla de A) y B) tiene un  $MFR_2$  de 8 g/10 min. o menos medido según la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg) y una turbidez medida según la norma ASTM D 1003 en la forma de una pieza de prueba moldeada por inyección que tiene un espesor de 2 mm inferior al 55%, es una realización preferida de la composición de polipropileno.

Finalmente, para la presente invención una composición de polipropileno, que comprende

A) al menos un componente de homopolímero de polipropileno, y

B) un agente de nucleación polimérico,

en la que la mezcla de A) y B) tiene un  $MFR_2$  de desde 1 hasta 8 g/10 min. medido según la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg) y una turbidez medida según la norma ASTM D 1003 en la forma de una pieza de prueba moldeada por inyección que tiene un espesor de 2 mm que satisface la siguiente relación:

$$\text{Turbidez (\%)} < 105,7 N^{(-0,1)} + 13,6 MFR_2^{0,6} - 1,78 MFR_2 - 31,7$$

con

$N$  = cantidad de agente de nucleación polimérico en el homopolímero de propileno en ppm (peso)

$MFR_2$  =  $MFR_2$  de la mezcla de A) y B) (norma ISO 1133, 230°C, carga de 2,16 kg)

es una realización preferida de la composición de polipropileno.

La composición de polipropileno según la presente invención comprende al menos un componente de homopolímero de propileno.

La modalidad con respecto a la distribución de peso molecular y por tanto con respecto a la velocidad de flujo de la masa fundida no es crítica. Por tanto, la composición de polipropileno según la presente invención puede ser unimodal o multimodal incluyendo bimodal con respecto a la distribución de peso molecular. En realizaciones preferidas de la presente invención al menos están presentes dos componentes de homopolímero de propileno.

La mezcla de A) y B) tal como se define en la reivindicación 1 tiene un  $MFR_2$  de desde 0,1 hasta 50 g/10 min. (determinado usando la norma ISO 1133, a 230°C, carga de 2,16 kg), preferiblemente el  $MFR_2$  es  $\leq 25$  g/10 min., y en algunas realizaciones  $\leq 15$  g/10 min., o  $\leq 10$  g/10 min., preferiblemente el  $MFR_2$  es  $\geq 1$  g/10 min., preferiblemente  $\geq 2$  g/10 min. En algunas realizaciones, en particular cuando al menos un componente de homopolímero de propileno es un componente de homopolímero de propileno unimodal, el  $MFR_2$  puede estar en el intervalo de desde 7,5 hasta 12 g/10 min., preferiblemente desde 8 hasta 11 g/10 min., mientras que con componentes de homopolímero de propileno bimodales el  $MFR_2$  en algunas realizaciones de la presente invención está en el intervalo de desde 2 hasta 10 g/10 min.

La composición de polipropileno según la presente invención es preferiblemente multimodal, al menos bimodal con respecto a la distribución de peso molecular en cuanto a los componentes de homopolímero de propileno. Según la presente invención, esta realización puede realizarse incluyendo dos componentes de homopolímero de propileno diferentes, que difieren al menos con respecto al  $MFR_2$ .

Una realización de este tipo es una realización preferida de la presente invención. Una realización de este tipo

puede explicarse a modo de ejemplo mediante una mezcla de un componente de peso molecular inferior con un componente de peso molecular superior. El componente de peso molecular inferior (LMW) tiene un MFR<sub>2</sub> superior al del componente de peso molecular superior (HMW). La cantidad del componente de LMW está normalmente entre el 30 y el 70% en peso, preferiblemente el 40 y el 60% en peso de la cantidad total de homopolímero de propileno. La cantidad del componente de HMW está normalmente entre el 30 y el 70% en peso, preferiblemente el 40 y el 60% en peso de la cantidad total de homopolímero de propileno.

En realizaciones multimodales, por ejemplo bimodales, la razón entre el MFR<sub>2</sub> del componente de LMW con respecto al MFR<sub>2</sub> del componente de HMW es normalmente de desde 1 hasta 400, preferiblemente de al menos 20, más preferiblemente de al menos 30, tal como de al menos 40. El límite superior de dicha razón puede ser preferiblemente hasta 200. Sin embargo mediante la presente invención también se prevén otras realizaciones con razones inferiores.

Al menos un componente de homopolímero de propileno tiene preferiblemente un índice de pseudoplasticidad SHI<sub>0/50</sub> de > 4, siendo el límite superior de aproximadamente 50, preferiblemente ≥ 8. Un intervalo adecuado es en particular desde 8 hasta 30.

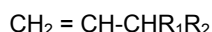
Según la presente invención, se prefiere adicionalmente cuando la composición de polipropileno tiene un módulo de tracción inferior a 2500 MPa, por ejemplo, de manera adecuada desde 1500 hasta 2500 MPa.

La composición de polipropileno según la presente invención muestra preferiblemente un índice de polidispersidad (PI) de ≥ 2,5, preferiblemente ≥ 4. Un límite superior adecuado para el índice de polidispersidad es de aproximadamente 10, de modo que un intervalo adecuado según la presente invención es, por ejemplo, desde 4 hasta 8.

La composición de polipropileno según la presente invención comprende además, en realizaciones, una fracción soluble de xileno inferior al 3% en peso, basado en los componentes poliméricos de la composición de polipropileno.

Además, preferiblemente la composición de polipropileno según la presente invención tiene una distribución de peso molecular, MWD, calculado a partir de los valores de M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> obtenidos a partir de la cromatografía de exclusión por tamaños (SEC, también conocida como GPC) de preferiblemente hasta 20, en particular ≥ 3, por ejemplo de 5 a 20 y en realizaciones desde 7 hasta 18 o desde 10 hasta 15.

La composición de polipropileno según la presente invención se caracteriza además porque comprende un agente de nucleación polimérico. Puede emplearse cualquier agente de nucleación polimérico conocido incluyendo polímeros de vinilalcanos y vinilcicloalcanos. Un ejemplo preferido de tal agente de nucleación polimérico es un polímero de vinilo, tal como un polímero de vinilo derivado de monómeros de fórmula



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático opcionalmente sustituido o un sistema de anillo condensado, en el que el anillo o resto de anillo condensado contiene de cuatro a 20 átomos de carbono, preferiblemente un anillo saturado o insaturado o aromático de 5 a 12 miembros o un sistema de anillo condensado o representan independientemente un anillo aromático C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalcano C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> o alcano C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado. Preferiblemente R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático de cinco o seis miembros o representan independientemente un grupo alquilo inferior que comprende desde 1 hasta 4 átomos de carbono. Los compuestos de vinilo preferidos para la preparación de un agente de nucleación polimérico que van a usarse según la presente invención son en particular vinilcicloalcanos, en particular vinilciclohexano (VCH), vinilciclopentano, y vinil-2-metilciclohexano, 3-metil-1-butenos, 3-etil-1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno o mezclas de los mismos. El VCH es un monómero particularmente preferido.

El agente de nucleación polimérico habitualmente está presente en el producto final en una cantidad de desde más de 20 ppm, normalmente más de 45 ppm, (basado en el peso de la composición de propileno). Preferiblemente, este agente está presente en la composición de polipropileno en un intervalo de desde 50 hasta 1000 ppm, más preferiblemente más de 100 ppm, tal como de 200 a 800 ppm.

El uso del agente de nucleación polimérico según la presente invención permite la preparación de composiciones de polipropileno que tienen propiedades ópticas sumamente satisfactorias y propiedades mecánicas satisfactorias, de modo que no se requiere que las composiciones según la presente invención contengan agentes de nucleación de bajo peso molecular, en particular agentes de nucleación derivados de sorbitol costosos. Por consiguiente, la presente invención proporciona medios alternativos para la mejora de la transparencia de las composiciones de copolímero de propileno, especialmente en aplicaciones finales en las que no es deseable el uso de agentes de nucleación de bajo peso molecular como clarificadores, tales como en muchas aplicaciones médicas y alimentarias con requisitos y normativas de pureza estrictos.

Además, la presente invención logra valores de turbidez sumamente ventajosos de la composición de polipropileno tal como se define en el presente documento usando cantidades relativamente bajas de agentes de nucleación

poliméricos. Los agentes de nucleación de bajo peso molecular requieren habitualmente cantidades más altas para obtener resultados comparables con respecto a la transparencia.

La composición de polipropileno según la presente invención que comprenden los componentes esenciales tal como se ha definido anteriormente, es decir el al menos un componente de homopolímero de propileno A) y el agente de nucleación polimérico B), permite la preparación de composiciones de polipropileno dando lugar a composiciones que tienen una turbidez, medida en la forma de una pieza de prueba moldeada por inyección que tiene un espesor de 2 mm (método de prueba identificado más adelante) satisfaciendo la siguiente relación:

$$\text{Turbidez (\%)} < 105,7 N^{(-0,1)} + 13,6 \text{MFR}_2^{0,6} - 1,78 \text{MFR}_2 - 31,7$$

siendo

N = cantidad de agente de nucleación polimérico en el homopolímero de propileno en ppm (peso)

$\text{MFR}_2$  =  $\text{MFR}_2$  de la mezcla de A) y B), determinado tal como se define en la reivindicación 1.

Preferiblemente N es desde 45 hasta 1000. Preferiblemente  $\text{MFR}_2$  es desde 1 hasta 50 g/10 min. Para cada uno de los dos intervalos ilustrados anteriormente, se aplican asimismo las realizaciones preferidas adicionales que pueden derivarse de la presente memoria descriptiva.

El agente de nucleación polimérico es preferiblemente PVCH.

La composición de polipropileno según la presente invención puede prepararse mediante cualquier procedimiento adecuado, incluyendo en particular procedimientos de combinación tales como combinación mecánica incluyendo procedimientos de mezclado y combinación en fundido y cualquier combinación de los mismos así como combinación *in-situ* durante el procedimiento de polimerización del(los) componente(s) del polímero de polipropileno. Éstos pueden llevarse a cabo mediante métodos conocidos por el experto en la técnica, incluyendo procedimientos discontinuos y procedimientos continuos.

También es posible preparar la composición de polipropileno según la presente invención mediante procedimientos de polimerización secuencial, en los que se preparan los componentes individuales de la composición de polipropileno, uno tras otro, en presencia de los componentes ya preparados. Se prefiere un procedimiento de este tipo para preparar la composición de polipropileno y produce una combinación en reactor o una composición de polímero preparada en reactor, lo que significa en este caso que el producto de reacción se obtiene a partir de una reacción de polimerización en la que, por ejemplo, el componente de homopolímero de propileno se polimeriza en presencia del agente de nucleación polimérico.

La composición del polímero preparada en reactor (combinación *in-situ*) define una realización diferente en comparación con una combinación mecánica de un polímero con un agente de nucleación, en la que primero se produce el polímero en la ausencia de un agente de nucleación polimérico y luego se combina mecánicamente con el agente de nucleación polimérico o con una cantidad pequeña de polímero nucleado (denominada tecnología de mezcla madre) con el fin de introducir el agente de nucleación polimérico en la mezcla de polímeros. La preparación de una composición de polímero preparada en reactor garantiza la preparación de una mezcla homogénea de los componentes, por ejemplo un agente de nucleación polimérico distribuido de manera homogénea en la composición de polipropileno, incluso a concentraciones altas del agente de nucleación de polímero. Tal como se explicó anteriormente, la composición de polímero preparada en reactor es una realización preferida de la presente invención, aunque mediante la presente invención también se prevén combinaciones mecánicas preparadas, por ejemplo, usando la tecnología de mezcla madre.

También se aplican consideraciones similares con respecto a la preparación de composiciones de polipropileno multimodales incluyendo bimodales, en particular las composiciones que comprenden dos componentes de homopolímero de propilenos diferentes con valores de  $\text{MFR}_2$  diferentes. Aunque tales componentes bimodales o multimodales también pueden prepararse mediante procedimientos de combinación mecánica, se prefiere según la presente invención proporcionar tales composiciones bimodales o multimodales en forma de composiciones preparadas en reactor, lo que significa que el segundo componente (o cualquiera adicional) se prepara en presencia del primer componente (o cualquier componente anterior).

A continuación se explica un procedimiento adecuado para preparar composiciones preparadas en reactor.

El componente de homopolímero de propileno que va a emplearse según la presente invención, en principio puede prepararse mediante cualquier método de polimerización, incluyendo polimerización en fase gaseosa, en suspensión y en disolución. La polimerización en suspensión designa preferiblemente una polimerización en masa. Una polimerización en masa define una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60% en peso del monómero.

Según una realización preferida de la presente invención, la composición de polipropileno comprende dos componentes de homopolímero de propileno diferentes, que difieren preferiblemente en particular con respecto al

- MFR<sub>2</sub>. Tal mezcla de dos componentes de homopolímero de propileno puede producirse preferiblemente según la presente invención en un procedimiento de múltiples fases usando uno o más reactores de polimerización, que pueden ser iguales o diferentes, por ejemplo, al menos una polimerización en suspensión-suspensión, en fase gaseosa-fase gaseosa o cualquier combinación en suspensión y en fase gaseosa. Cada fase puede efectuarse en paralelo o secuencialmente usando métodos de polimerización iguales o diferentes. Ventajosamente, la mezcla de los dos componentes de homopolímero de propileno diferentes mencionada anteriormente se prepara en una secuencia que comprende al menos una polimerización en suspensión y al menos una polimerización en fase gaseosa. De manera adecuada, la polimerización en suspensión es la primera etapa de polimerización, seguida por una polimerización en fase gaseosa. Este orden, sin embargo, también puede revertirse. En el caso de tal reacción de polimerización secuencial, cada componente puede producirse en cualquier orden llevando a cabo la polimerización en cada etapa, excepto la primera etapa, en presencia del componente de polímero formado en la etapa anterior. Preferiblemente, el catalizador usado en la etapa anterior también está presente en la etapa de polimerización posterior. Alternativamente, también es posible añadir cantidades adicionales del catalizador idéntico o de un catalizador diferente en una etapa de polimerización posterior.
- Una posibilidad adecuada de formar un componente de homopolímero de propileno multimodal es una secuencia de polimerización que comprende una primera etapa de polimerización en un reactor de suspensión, preferiblemente un reactor de bucle, seguido por una etapa de polimerización en un reactor de fase gaseosa, en el que el segundo componente de homopolímero de propileno se prepara en presencia del primer componente de homopolímero de propileno ya preparado (preparado en el reactor de suspensión).
- Un procedimiento de múltiples fases preferido es el procedimiento de suspensión-fase gaseosa identificado anteriormente, tal como el desarrollado por Borealis y que se conoce como la tecnología Borstar<sup>®</sup>. En cuanto a esto, se hace referencia a las solicitudes europeas EP 0 887 379 A1 y EP 517 868 A1, incorporadas al presente documento como referencia.
- En el caso de composiciones multimodales, al menos con respecto a la distribución de peso molecular o MFR, la composición comprende un componente de bajo peso molecular (LMW) y un componente de peso molecular superior (HMW). El componente de LMW y el componente de HMW se preparan en etapas diferentes en cualquier orden. De manera preferible, normalmente cuando se usa un catalizador Ziegler-Natta, se produce la fracción de HMW en la primera etapa y se produce la fracción de LMW en la etapa posterior, en presencia de la fracción del HMW.
- En el caso de homopolímero de polipropileno unimodal, el homopolímero es unimodal con respecto a MWD, por lo que el polímero puede polimerizarse por ejemplo en un procedimiento discontinuo de una sola fase o preferiblemente continuo. El procedimiento puede ser un procedimiento en suspensión o en fase gaseosa, preferiblemente en suspensión, tal como en bucle. Alternativamente, el polímero unimodal puede producirse en un procedimiento de múltiples fases usando en cada fase condiciones del procedimiento que dan como resultado propiedades de polímero similares.
- Opcionalmente, los procedimientos unimodales o multimodales pueden comprender además una etapa de prepolimerización anterior a la polimerización de el(los) componente(s) de polímero de propileno mencionados anteriormente de una manera conocida en el campo.
- Un ejemplo de un método de polimerización secuencial adecuado para preparar composiciones multimodales, incluyendo bimodales tal como se explicó a modo de ejemplo anteriormente, es un procedimiento que emplea primero un reactor de suspensión, por ejemplo un reactor de bucle, seguido por una segunda polimerización en un reactor de fase gaseosa. Tal secuencia de reacción proporciona una combinación en reactor de homopolímeros de propileno diferentes para los que pueden ajustarse los valores de MFR<sub>2</sub>, en principio, conocidos por el experto durante las etapas de polimerización secuencial. Por supuesto es posible y también está previsto por la presente invención, llevar a cabo la primera reacción en un reactor de fase gaseosa mientras que la segunda polimerización se lleva a cabo en un reactor de suspensión, por ejemplo un reactor de bucle. El procedimiento tal como se comentó anteriormente, que comprende al menos dos etapas de polimerización, es ventajoso en vista del hecho de que proporciona etapas de reacción que pueden controlarse fácilmente permitiendo la preparación de una combinación en reactor deseada de homopolímeros de propileno. Las etapas de polimerización pueden ajustarse, por ejemplo, seleccionando apropiadamente una alimentación de monómero, una alimentación de hidrógeno, temperatura, presión, tipo y cantidad de catalizador, con el fin de ajustar de manera adecuada las propiedades de los productos de polimerización obtenidos.
- Un procedimiento de este tipo puede llevarse a cabo usando cualquier catalizador adecuado para la preparación de monómeros de propileno, incluyendo un catalizador de sitio único, incluyendo metalocenos y no-metalocenos, y Ziegler-Natta. Preferiblemente, el procedimiento tal como se comentó anteriormente se lleva a cabo usando un catalizador Ziegler-Natta, en particular un catalizador Ziegler-Natta de alto rendimiento (denominado del tipo de cuarta y quinta generación para diferenciarlo de los de bajo rendimiento, denominados catalizadores Ziegler-Natta de segunda generación). Un catalizador Ziegler-Natta adecuado para emplearse según la presente invención comprende un componente de catalizador, un componente de cocatalizador y al menos un donador de electrones (donador de electrones interno y/o externo, preferiblemente al menos un donador externo). Preferiblemente, el

componente de catalizador es un componente de catalizador a base de Ti-Mg y normalmente el cocatalizador es un compuesto a base de Al-alquilo. Los catalizadores adecuados se dan a conocer en particular en los documentos US 5.234.879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843, incorporados al presente documento como referencia.

5 Los donadores externos son los donadores a base de silano conocidos, preferiblemente dicitlopentil-dimetoxi-silano o ciclohexil-metildimetoxi-silano.

Una alternativa para tales procedimientos de múltiples fases, de múltiples reactores es la preparación de un componente de polímero multimodal en un reactor tal como conoce el experto. Con el fin de producir una composición de polímero multimodal, el experto puede controlar en particular la reacción cambiando las condiciones de la polimerización, usando diferentes tipos de catalizador y usando alimentaciones de hidrógeno diferentes.

10 Con respecto al procedimiento en suspensión-fase gaseosa preferido mencionado anteriormente, puede proporcionarse la siguiente información general con respecto a las condiciones del procedimiento.

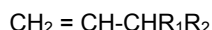
15 La temperatura de desde 40°C hasta 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, en particular entre 70°C y 90°C, con una presión en el intervalo de desde 20 hasta 80 bar, preferiblemente de 30 a 60 bar, con la opción de añadir hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular. El producto de reacción de la polimerización en suspensión, que se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de bucle, se transfiere luego al reactor de fase gaseosa posterior, en el que la temperatura preferiblemente está dentro del intervalo de desde 50°C hasta 130°C, más preferiblemente de 60°C a 100°C, a una presión en el intervalo de desde 5 hasta 50 bar, preferiblemente de 15 a 35 bar, de nuevo con la opción de añadir hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular.

20 El tiempo de residencia puede variar en las zonas del reactor identificadas anteriormente. En realizaciones, el tiempo de residencia en la reacción de suspensión, por ejemplo en el reactor de bucle, está en el intervalo de desde 0,5 hasta 5 horas, por ejemplo de 0,5 hasta 2 horas, mientras que el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa generalmente será de desde 1 hasta 8 horas.

25 En una realización preferida adicional de la presente invención, el agente de nucleación polimérico se introduce en la composición de polipropileno por medio de un catalizador modificado de manera adecuada, es decir el catalizador que va a usarse en catalizar la polimerización de homopolímero de propileno se somete a una polimerización de un monómero adecuado para que el agente de nucleación polimérico produzca primero dicho agente de nucleación polimérico. El catalizador se introduce después junto con el agente de nucleación polimérico obtenido en la etapa de polimerización real del(los) componente(s) de homopolímero de propileno.

30 En una realización particularmente preferida de la presente invención, el homopolímero de propileno se prepara en presencia de tal catalizador modificado para obtener dicha composición de polipropileno preparada en reactor. Con tal catalizador modificado, también es posible llevar a cabo la secuencia de polimerización preferida identificada anteriormente para la preparación de homopolímeros de propileno multimodales, incluyendo bimodales, combinados *in-situ*.

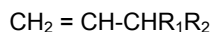
35 Una composición de polipropileno preferida según la presente invención por consiguiente puede obtenerse mediante la preparación de un homopolímero de propileno en presencia de un catalizador modificado, en el que el catalizador modificado puede obtenerse polimerizando un compuesto de vinilo que tiene la fórmula



40 en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son tal como se ha definido anteriormente en el presente documento, en una razón en peso del compuesto de vinilo con respecto al catalizador de polimerización de dos o más, en presencia de dicho catalizador, hasta que la concentración del compuesto de vinilo sin reaccionar sea inferior a aproximadamente el 0,5% en peso, preferiblemente inferior al 0,1% en peso.

45 En lo que respecta a la modificación del catalizador se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y particularmente WO 00/68315, incorporadas al presente documento como referencia con respecto a las condiciones de reacción en lo que respecta a la modificación del catalizador así como con respecto a la reacción de polimerización.

En cuanto a esto, la presente invención proporciona además un catalizador, adecuado para la preparación de composiciones de polipropileno, pudiéndose obtener el catalizador de polimerización polimerizando un compuesto de vinilo de fórmula



50 en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son tal como se ha definido en el presente documento, en una razón en peso del compuesto de vinilo con respecto al catalizador de polimerización que asciende a 2 o más, en presencia de dicho catalizador, hasta que la concentración del compuesto de vinilo sin reaccionar sea inferior a aproximadamente el 0,5% en peso, preferiblemente inferior al 0,1% en peso.

Las realizaciones preferidas tal como se ha descrito anteriormente en la presente solicitud con respecto al

compuesto de vinilo también se aplican con respecto al catalizador de polimerización de la presente invención y a la composición de polipropileno preferida según la presente invención.

La razón en peso del compuesto de vinilo con respecto al catalizador de polimerización en la etapa de modificación del catalizador de polimerización preferiblemente es de 3 o más, en particular de 3,5 a 50, preferiblemente de 4,0 a 40, tal como de 5,0 a 15, y en realizaciones el límite inferior para la razón es 7, preferiblemente 10, más preferiblemente más de 10, tal como 10,5 u 11.

Las condiciones generales para la modificación del catalizador, catalizador adecuado, cocatalizador, donadores, medios líquidos y parámetros del procedimiento se dan a conocer también en el documento WO 00/68315, incorporado al presente documento como referencia con respecto a la modificación del catalizador de polimerización. En la presente invención preferiblemente, se usa una razón aumentada de VCH:catalizador. Los medios adecuados para la etapa de modificación incluyen, además de aceites, también disolventes orgánicos inertes alifáticos con baja viscosidad, tal como pentano y heptano. Además, pueden usarse cantidades pequeñas de hidrógeno durante la modificación.

Los componentes de catalizador adecuados para el catalizador de la presente invención son todos los tipos de catalizadores conocidos para la preparación de los polímeros de propileno, incluyendo catalizador de único sitio, incluyendo metalocenos y no-metalocenos, y Ziegler-Natta. Los preferidos en el presente documento son los catalizadores Ziegler-Natta, en particular un catalizador Ziegler-Natta de alto rendimiento (denominado del tipo de cuarta y quinta generación para diferenciarlo de los de bajo rendimiento, denominados catalizadores Ziegler-Natta de segunda generación). Un catalizador Ziegler-Natta adecuado para emplearse según la presente invención comprende un componente de catalizador, un componente de cocatalizador y al menos un donador de electrones (donador de electrones interno y/o externo, preferiblemente al menos un donador externo). Preferiblemente, el componente de catalizador es un componente de catalizador a base de Ti-Mg y normalmente el cocatalizador es un componente a base de Al-alquilo. Los catalizadores adecuados se dan a conocer en particular en los documentos US 5.234.879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843, incorporados al presente documento como referencia. Ejemplos adecuados adicionales son los catalizadores tal como se emplean en los ejemplos mostrados en la presente solicitud, que comprenden un componente metálico a base de Ti, un cocatalizador a base de Al y un donador a base de silano.

Los donadores externos preferidos son los donadores a base de silano conocidos, preferiblemente dicitlopentil-dimetoxi-silano o ciclohexil-metildimetoxi-silano.

Tal como ya se comentó anteriormente, la presente invención proporciona una composición de polipropileno mejorada que incluye al menos un componente de homopolímero de propileno y un agente de nucleación polimérico, con propiedades ópticas mejoradas, en particular valores de turbidez mejorados. En realizaciones, la presente invención proporciona composiciones de polipropileno tal como se definieron anteriormente que tienen una turbidez, medida en la forma de una pieza de prueba moldeada por inyección que tiene un espesor de 2 mm, inferior al 60%, en realizaciones del 50% e incluso inferior al 40%.

Con la disminución del MFR, la transparencia normalmente puede aumentarse adicionalmente. Por tanto, en otra realización, preferible para películas y/o para termoformación, la mezcla de A) y B) tiene un  $MFR_2 \leq 8$  g/10 min. y una turbidez inferior al 55%.

Todavía en una realización adicional, preferible para películas y/o para termoformación, la mezcla de A) y B) tiene un  $MFR_2 \leq 4$  g/10 min. y una turbidez inferior al 45%.

Para las dos realizaciones expuestas anteriormente se prefiere adicionalmente cuando la cantidad del agente de nucleación polimérico, preferiblemente PVCH, asciende a más de 45, más preferiblemente a más de 50 ppm, y en realizaciones a más de 100 ppm, tal como desde 200 hasta 800 ppm.

La invención permite proporcionar una composición de polipropileno con alta cristalinidad (debido a una alta isotacticidad) y una buena procesabilidad (por ejemplo rendimiento) junto con una alta transparencia. Este equilibrio de propiedades muy factibles no es obvio en vista de la técnica anterior.

Además inesperadamente, la cantidad del agente de nucleación polimérico puede variarse para ajustar la transparencia de la composición de polipropileno de la invención sin ningún cambio marcado en las propiedades de rigidez del polímero.

En realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, el componente de homopolímero de propileno se prepara usando un catalizador modificado que ya comprende el agente de nucleación polimérico, mediante el cual se puede lograr distribuciones del agente de nucleación polimérico muy uniformes en la composición de polipropileno, de modo que, relativamente son suficientes cantidades pequeñas del agente de nucleación con el fin de lograr los valores de turbidez deseados.

La composición de polipropileno según la presente invención también puede comprender componente(s) de polímero adicional(es), por ejemplo componente(s) de propileno, incluyendo copolímeros de propileno, en particular

copolímeros con etileno y también composiciones de propileno heterofásico, en el que el homopolímero de propileno definido anteriormente está comprendido en una denominada fase de matriz en la que un copolímero de propileno elastomérico y un comonomero, preferiblemente al menos etileno está disperso como una fase dispersada (caucho).

5 Preferiblemente, no está presente ninguna fase dispersa del copolímero de etileno elastomérico en la composición de polipropileno.

10 La composición de polipropileno según la presente invención puede usarse para la fabricación de artículos extruidos y moldeados, por ejemplo artículos producidos mediante moldeo por inyección, moldeo por compresión, termoformación, moldeo por soplado o espumación. La composición de polipropileno según la presente invención es muy adecuada para la preparación de películas y láminas. Dicha composición también puede usarse para la fabricación de tazas, cubos, botellas, recipientes, cajas, piezas de automóviles, electrodomésticos, tapas, cierres y cubiertas así como para la preparación de tuberías, tubos, cables etc. En particular, las composiciones de polipropileno según la presente invención son adecuadas para aplicaciones de lámina y películas.

15 La composición de polipropileno según la presente invención puede proporcionarse en la forma de polvo, pelusa, esferas y gránulos. En particular, cuando la composición de polipropileno según la presente invención se proporciona en forma de una composición preparada en reactor, el producto habitualmente está presente en forma de polvo, pelusa o esferas. Estas composiciones pueden combinarse, componerse y granularse adicionalmente antes de la aplicación final usando componentes adicionales convencionales, tales como aditivos, productos de relleno y agentes de refuerzo. Aditivos adecuados incluyen antioxidantes, eliminadores de impurezas, agentes antiestáticos, retardadores de la llama, estabilizadores de calor y luz, lubricantes, agentes de nucleación, agentes de clarificación, pigmentos y otros agentes colorantes, incluyendo negro de carbón. También pueden usarse productos de relleno tales como talco, mica y wolastonita.

20 Además las propiedades de la composición de polipropileno de la presente invención pueden modificarse adicionalmente, por ejemplo sometiendo la composición preparada en reactor a etapas de procesamiento adicionales, antes o tras la composición tal como se explicó a modo de ejemplo anteriormente, tal como modificación química tras la preparación en reactor del MFR<sub>2</sub> del polímero (reducción de la viscosidad) usando por ejemplo peróxidos para aumentar el MFR<sub>2</sub>.

#### **Definiciones y métodos de determinación en las reivindicaciones, la descripción anterior y los ejemplos a continuación**

30 Las fracciones solubles de xileno (XS, % en peso): análisis según el método conocido: se disuelven 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C con agitación. Tras 30 ± 2 minutos se dejó enfriar la disolución durante 15 minutos a temperatura ambiente y luego se dejó sedimentar durante 30 minutos a 25 ± 0,5°C. Se filtró y evaporó la disolución en flujo de nitrógeno y se secó el residuo a vacío a 90°C hasta que se alcanzó un peso constante.

$XS\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$ , en la que

$m_0$  = cantidad de polímero inicial (g)

35  $m_1$  = peso del residuo (g)

$v_0$  = volumen inicial (ml)

$v_1$  = volumen de la muestra analizada (ml)

El MFR<sub>2</sub> se mide según la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga).

40 Mw, Mn, MWD: La determinación del peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn) y la distribución de peso molecular (MWD = Mw/Mn) mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC): Mw, Mn y MWD (Mw/Mn) se determinaron con un dispositivo Millipore Waters ALC/GPC que funciona a 135°C y equipado con dos lechos mixtos y una columna TSK-gel de 10<sup>7</sup> Å (TOSOHAAS 16S) y un detector de tipo refractómetro diferencial. El disolvente 1,2,4-triclorobenceno se aplicó a una velocidad de flujo de 1 ml/min. Las columnas se calibraron con patrones de poliestireno de distribución estrecha del peso molecular y estrecha y amplia de polipropilenos. También se hace referencia a la norma ISO 16014.

45 La temperatura de fusión, la temperatura de cristalización y el grado de cristalinidad se miden con un dispositivo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 3 ± 0,5 mg. Las temperaturas de fusión y cristalización se obtienen durante barridos de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min. entre 30°C y 225°C. Las temperaturas de cristalización y fusión se tomaron como los picos de endotermas y exotermas. El grado de cristalinidad se calcula mediante comparación con el calor o fusión de un polipropileno perfectamente cristalino, es decir 209 J/g.

50 El módulo de flexión se mide según la norma ISO 178 (a temperatura ambiente, si no se menciona otra cosa), usando muestras de prueba moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4

mm). En el caso de pruebas a escala de laboratorio de los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 y 2, el módulo de flexión se midió según la norma ISO 178 anterior (a temperatura ambiente), excepto en que las muestras que se moldearon por inyección hasta dar lugar a placas (60x60x2 mm) y se cortaron barras de prueba (60x10x2 mm) para la medición a partir de las placas en la dirección del flujo.

- 5 El impacto de Charpy con entalla se mide según la norma ISO 179 (a temperatura ambiente, 23°C si no se menciona otra cosa) usando muestras de prueba moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

- 10 La resistencia a la tracción, incluyendo el esfuerzo de tracción en límite de elasticidad y deformación en límite de elasticidad, se mide según la norma ISO 572-2 (velocidad de cruceta 50 mm/min.). El módulo de tracción se mide según la norma ISO 572-2 (velocidad de cruceta 1 mm/min.).

La turbidez y la transparencia se determinan a partir de muestras de placas moldeadas por inyección de 2 mm según la norma ASTM D 1003.

- 15 Reología: las mediciones reológicas dinámicas se llevaron a cabo con el dispositivo Rheometrics RDA-II QC en muestras moldeadas por compresión en atmósfera de nitrógeno a 200°C usando una placa de 25 mm de diámetro y geometría de placa. Los experimentos de cizalla oscilatoria se realizaron dentro del intervalo viscoelástico lineal de deformación a frecuencias de desde 0,01 hasta 500 rad/s. (norma ISO 6721-1)

A menos que se establezca lo contrario más adelante, se prepararon las muestras moldeadas por inyección (muestras de prueba) en las siguientes condiciones: temperatura de boquilla y cilindro de 200°C y temperatura de superficie del molde de 38-40°C cuando se moldearon por inyección las muestras.

- 20 Los valores del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdida ( $G''$ ), módulo complejo ( $G^*$ ) y viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) se obtuvieron como una función de la frecuencia ( $\omega$ ).

La viscosidad de cizalla cero ( $\eta_0$ ) se calculó usando la fluidez compleja definida como el recíproco de la viscosidad compleja. Su parte real e imaginaria por tanto, se definen por

$$f'(\omega) = \eta'(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2] \text{ y}$$

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

A partir de las siguientes ecuaciones

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

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

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

- 30 El índice de polidispersidad, PI, se calcula a partir de punto de cruce de  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$ .

Existe una correlación lineal entre  $f'$  y  $f''$  con valor de ordenada cero de  $1/\eta_0$  (Heino *et al.*<sup>1</sup>)

Esto es válido para polipropileno a bajas frecuencias y se usan los cinco primeros puntos (5 puntos/década) en el cálculo de  $\eta_0$ .

- 35 Los índices de elasticidad ( $G'$ ) y los índices de pseudoplasticidad (SHI), que se correlacionan con MWD y son independientes de MW, se calcularon según Heino<sup>1,2</sup>) (a continuación).

El SHI se calcula dividiendo la viscosidad de cizalla cero por un valor de viscosidad compleja, obtenida a cierto valor de esfuerzo de cizalla constante,  $G^*$ . La abreviatura, SHI (0/50), es la razón entre la viscosidad de cizalla cero y la viscosidad de esfuerzo de cizalla de 50.000 Pa.

- 40 1) Rheological characterization of polyethylene fractions. Heino, E.L.; Lehtinen, A; Tanner, J.; Seppälä, J. Neste Oy, Porvoo, Finlandia. Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11º (1992), 1 360-362

2) The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene. Heino, Eeva-Leena. Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia. Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

#### Ejemplo 1

- 45 Todos los materiales de partida estaban esencialmente libres de agua y aire y todas las adiciones de material a los reactores y las diferentes etapas se realizaron en condiciones inertes.

Se añaden 200 ml de aceite de Ondina 68 a un reactor de vidrio de 1 litro y se calentaron hasta 85°C y se mantuvieron ahí durante dos horas mientras que se purgaba con nitrógeno. Mientras se mantenían aproximadamente 0,5 bar de presión de nitrógeno en el reactor, se disminuyó la temperatura hasta 15°C y se añadieron 7,3 ml de trietilaluminio (100 %), 1,6 ml de dicitlopentil-dimetoxi-silano y 15,1 g de catalizador Ziegler Natta estereoespecífico y sumamente activo (catalizador de ZN). La razón molar de Al/Ti y Al/Do fue 8,0. El catalizador de ZN se preparó según la patente finlandesa N.º 88047, y tenía un contenido en Ti del 2,1% en peso. Se añadieron 53 g de vinilciclohexano (VCH) (correspondiente a una razón en peso de VCH/catalizador de 3,5) durante 29 minutos. Se aumentó la temperatura hasta 85°C y se mantuvieron ahí durante 20 horas. Se añadieron 25 ml de cera White Protopet calentada (85°C) y purgada con nitrógeno. Finalmente el reactor se enfrió hasta aproximadamente 30°C y se tomaron muestras del catalizador modificado con VCH para realizar pruebas de polimerización y para determinar el contenido de VCH sin reaccionar con cromatografía de gases.

Se realizó la polimerización de propileno con el catalizador modificado con VCH en un reactor de 5 litros con agitador. Se mezclaron 0,202 ml de TEA (=250 de razón molar de Al/Ti), 0,034 ml de donador de dicitlopentil-dimetoxi-silano (=10 de razón molar de Al/Do) y 30 ml pentano y se dejó reaccionar durante 5 minutos. Se añadió la mitad de la mezcla al reactor y la otra mitad se mezcló con 184 mg de la mezcla de catalizador/aceite/cera. Tras 10 minutos se añadió la mezcla de catalizador/aceite/cera/TEA/donador de dicitlopentil-dimetoxi-silano/pentano al reactor. Se añadieron 550 mmol de hidrógeno y 1400 gramos de propileno en el reactor y se elevó la temperatura hasta 80°C en el plazo de 20 minutos mientras se mezclaba. Se detuvo la reacción tras 1 hora a 80°C mediante vaporización instantánea del propileno sin reaccionar.

Se estabilizó el polvo de polímero con 1500 ppm de Irganox B215 y 500 ppm de estearato de calcio y se granuló y se moldeó por inyección dando lugar a placas. Se midió la turbidez de las placas y se midió el módulo de flexión en las piezas cortadas a partir de las placas y se realizaron los otros análisis en los gránulos. La turbidez fue del 74,7% y el resto de los resultados se muestran en la tabla 1.

#### Ejemplo 2

La modificación con VCH en este ejemplo se realizó del mismo modo que en el ejemplo 1, pero la cantidad de VCH se aumentó hasta una razón en peso de VCH/catalizador de 5,0. La modificación con VCH se realizó con una razón molar de Al/Ti y Al/Do de 6, 15 mmol de hidrógeno y la temperatura de modificación fue de 65°C. Se realizó la polimerización como en el ejemplo 1. La turbidez fue del 75,2% y el resto de los resultados se observan en la tabla 1.

#### Ejemplo 3

La modificación con VCH en este ejemplo se realizó del mismo modo que en el ejemplo 1, pero la cantidad de VCH se aumentó hasta una razón en peso de VCH/catalizador de 10,0. La modificación con VCH se realizó en pentano con una razón molar de Al/Ti y Al/Do de 6, 15 mmol de hidrógeno y la temperatura de modificación fue de 65°C. La polimerización se realizó como en el ejemplo 1. La turbidez fue del 63,7% y el resto de los resultados se observan en la tabla 1.

#### Ejemplo 4

La modificación con VCH en este ejemplo se realizó del mismo modo que en el ejemplo 1, pero la cantidad de VCH se aumentó hasta una razón en peso de VCH/catalizador de 20,0. La modificación con VCH se realizó en pentano con una razón molar de Al/Ti y Al/Do de 6,5, 8 mmol de hidrógeno y la temperatura de modificación fue de 65°C. La polimerización se realizó como en el ejemplo 1. La turbidez fue del 59,8% y el resto de los resultados se observan en la tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 1

Este ejemplo se realizó según el ejemplo 1, con la excepción de que la razón en peso de VCH/catalizador sólo fue de 0,8, la razón molar de Al/Ti y Al/Do de 3, y temperatura de modificación de 55°C. La polimerización se realizó como en el ejemplo 1. La turbidez fue del 92 % y el resto de los resultados se observan en la tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 2.

Este ejemplo se realizó según el ejemplo 1, con la excepción de que la razón en peso de VCH/catalizador sólo fue de 2,0, la razón molar de Al/Ti y Al/Do de 4,5, y la temperatura de modificación fue de 55°C. La polimerización se realizó como en el ejemplo 1. La turbidez fue del 87,8% y el resto de los resultados se observan en la tabla 1.

Tabla 1:

|                                   |               | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. 4 | Ej. Comp. 1 | Ej. Comp. 2 |
|-----------------------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------------|
| <b>Modificación con VCH</b>       |               |       |       |       |       |             |             |
| VCH/catalizador                   | Razón en peso | 3,5   | 5     | 10    | 20    | 0,8         | 2           |
| <b>Polimerización</b>             |               |       |       |       |       |             |             |
| Cantidad de catalizador (en seco) | mg            | 13,5  | 20,3  | 15,7  | 17,8  | 11,8        | 9,2         |
| Actividad                         | KgPP/g cat.   | 47    | 32    | 32    | 32    | 65          | 82          |
| PoliVHC en el polímero            | ppm           | 74    | 156   | 313   | 625   | 12          | 24          |
| <b>Polímero</b>                   |               |       |       |       |       |             |             |
| MFR <sub>2</sub>                  | g/10 min.     | 12,2  | 14,2  | 12,9  | 12,3  | 13,7        | 18,1        |
| XS                                | % en peso     | 1,2   | 1,3   | 1,1   | 1,2   | 1           | 1,1         |
| Punto de fusión                   | °C            | 166,4 | 166,2 | 167   | 167,3 | 166,4       | 166,2       |
| Punto de cristalización           | °C            | 127,9 | 128,5 | 131,7 | 131,7 | 127,8       | 128,7       |
| Turbidez, 2 mm                    | %             | 74,7  | 75,2  | 63,7  | 59,8  | 92          | 87,8        |
| Módulo de flexión                 | MPa           | 2120  | 1960  | 2140  | 2070  | 2040        | 2090        |

**Ejemplos 6 a 8 y ejemplo comparativo 3 (TF)**

Los ejemplos 6 a 8 y el ejemplo comparativo 3 se prepararon en un procedimiento continuo de múltiples fases continuo en escala piloto que comprende un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa en lecho fluidizado tal como sigue:

El catalizador usado fue un catalizador Ziegler-Natta soportado con  $MgCl_2$  transesterificado estereoespecífico sumamente activo, preparado de manera análoga al ejemplo 1. Los catalizadores se caracterizan adicionalmente en la tabla 2. El catalizador se modificó con VCH tal como se dio a conocer en el ejemplo 1, excepto que la razón en peso de VCH:catalizador fue de 10:1 y la modificación se llevo a cabo en pentano. El catalizador para el ejemplo comparativo 3 y 4 se modificó con VCH tal como se dio a conocer en el ejemplo 1, excepto que la razón en peso de VCH:catalizador fue de 1:1. Se usó trietilaluminio como cocatalizador con una razón molar de Al/Ti de 200. El catalizador se prepolimerizó en una manera conocida en presencia de propileno y el cocatalizador en una etapa de prepolimerización separada. Entonces se alimentó propileno e hidrógeno junto con el catalizador prepolimerizado al reactor de bucle que funcionaba como reactor en masa en las condiciones dadas en la tabla 2 (producción de fracción de bucle). Entonces se alimentó la corriente de suspensión de polímero desde el reactor de bucle al interior del reactor de fase gaseosa y se alimentaron más propileno e hidrógeno en el reactor de fase gaseosa (producción de la fracción del reactor de fase gaseosa en presencia de la fracción de bucle para obtener el componente de matriz). En la tabla 2 se facilitan las condiciones de la polimerización en este caso. Estos ejemplos son representativos para las aplicaciones de TF.

Tabla 2

| Muestra             |               | Ejemplo 5                     | Ejemplo 6                     | Ejemplo comp. 3               |
|---------------------|---------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| VCH/catalizador     | razón en peso | 10                            | 10                            | 1                             |
| Donador             |               | Diciclopentil-dimetoxi-silano | Diciclopentil-dimetoxi-silano | Diciclopentil-dimetoxi-silano |
| Razón de Al/donador | mol/mol       | 5,0                           | 7,2                           | 5,0                           |
| <u>Bucle</u>        |               |                               |                               |                               |
| Temperatura         | °C            | 85                            | 80                            | 85                            |
| División            | %             | 44,5                          | 49,4                          | 59                            |

## ES 2 369 263 T3

|                                      |                   |       |       |       |
|--------------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| MFR <sub>2</sub>                     | g/10 min.         | 0,67  | 0,66  | 0,46  |
| XS                                   | %                 | 2,1   | 1,5   | 1,7   |
|                                      |                   |       |       |       |
| <u>GPR</u>                           |                   |       |       |       |
| Temperatura                          | °C                | 85    | 85    | 85    |
| División                             | %                 | 55,5  | 50,6  | 41,0  |
| MFR <sub>2</sub>                     | g/10 min.         | 3,1   | 2,6   | 3,8   |
| XS                                   | %                 | 2,0   | 1,3   | 1,2   |
|                                      |                   |       |       |       |
| <b>Gránulos</b>                      |                   |       |       |       |
| MFR                                  | g/10 min.         | 3,1   | 2,6   | 3,5   |
| Viscosidad cero                      | Pa*s              | 16311 | 12617 | 15777 |
| SHI                                  |                   | 13,8  | 12,3  | 21,4  |
| PI                                   |                   | 5,1   | 4,8   | 6,2   |
| Tm                                   | °C                | 167,0 | 167,2 | 166,6 |
| Crist.                               | %                 | 56,0  | 56,7  | 55,6  |
| Tcr                                  | °C                | 132,1 | 133,3 | 129,6 |
|                                      |                   |       |       |       |
| Módulo de tracción                   | MPa               | 1970  | 1950  | 1950  |
| Esfuerzo en límite de elasticidad    | MPa               | 39,8  | 40    | 39,8  |
| Deformación en límite de elasticidad | %                 | 7,5   | 6,9   | 7,0   |
| Charpy a TA                          | kJ/m <sup>2</sup> | 4,5   | 4,8   | 4,8   |
| Turbidez en placas de 2 mm           | %                 | 42,0  | 39    | 59    |
| Brillo en placas de 2 mm             |                   | 82,0  | 77,6  | 86,2  |
| PVCH                                 | ppm               | 757   | 474   | 42    |
| Formulación                          |                   |       |       |       |
| Irganox B215                         | ppm               | 2000  | 2000  | 2000  |
| SHT                                  | ppm               | 200   | 200   | 200   |

Se prepararon ejemplos adicionales de una manera similar, representando ejemplos de película fundida. En la tabla 3 se facilitan los resultados.

Tabla 3

| Muestra                              |                   | Ejemplo 7                     | Ejemplo 8                     | Ejemplo 9                     | Ej. Comp. 4                   |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| VCH/catalizador                      | razón en peso     | 10                            | 10                            | 10                            | 1                             |
| Tipo de donador                      |                   | Diciclopentil-dimetoxi-silano | Diciclopentil-dimetoxi-silano | Diciclopentil-dimetoxi-silano | Diciclopentil-dimetoxi-silano |
| Razón de Al/donador                  | mol/mol           | 5                             | 5                             | 4,6                           | 5                             |
| Bucle                                |                   |                               |                               |                               |                               |
| Temperatura                          | °C                | 80                            | 80                            | 85,0                          | 85                            |
| División                             | %                 | 45                            | 44                            | 63                            | 56                            |
| MFR <sub>2</sub>                     | g/10 min.         | 0,61                          | 0,87                          | 8,52                          | 0,58                          |
| XS                                   | %                 | 2,6                           | 2,9                           | 2,2                           | 2,0                           |
| GPR 1                                |                   |                               |                               |                               |                               |
| Temperatura                          | °C                | 95                            | 95                            | 85                            | 95                            |
| División                             | %                 | 56                            | 56                            | 37                            | 44                            |
| MFR <sub>2</sub>                     | g/10 min.         | 6,1                           | 6,7                           | 18,0                          | 6,3                           |
| XS                                   | %                 | 2,1                           | 2                             | 1,0                           | 1,5                           |
| Gránulos                             |                   |                               |                               |                               |                               |
| MFR <sub>2</sub>                     | g/10 min.         | 6,7                           | 8,0                           | 18                            | 6,4                           |
| Viscosidad cero                      | Pa*s              | 10158                         | 6695                          | 1568                          | 9778                          |
| SHI                                  |                   | 20,5                          | 15,2                          | 7,0                           | 29,8                          |
| PI                                   |                   | 6,6                           | 5,7                           | 3,6                           | 7,5                           |
| Tm                                   | °C                | 166,4                         | 166,4                         | 167,1                         | 166,0                         |
| Cristalinidad                        | %                 | 57,5                          | 57,0                          | 58,1                          | 55,9                          |
| Tcr                                  | °C                | 132,1                         | 132,2                         | 133,1                         | 129,4                         |
|                                      |                   |                               |                               |                               |                               |
| Módulo de tracción                   | MPa               | 2030                          | 2000                          | 2070                          | 1990                          |
| Esfuerzo en límite de elasticidad    | MPa               | 40,5                          | 40,4                          | 40,8                          | 40,1                          |
| Deformación en límite de elasticidad | %                 | 7,3                           | 7,6                           | 6,2                           | 7,0                           |
| Charpy a TA                          | kJ/m <sup>2</sup> | 4,0                           | 4,1                           | 3                             | 3,9                           |
| Turbidez en placas de 2 mm           | %                 | 48,0                          | 49,0                          | 64,0                          | 60,0                          |
| Brillo 60°                           |                   | 80,0                          | 83,0                          | 76,9                          | 85,9                          |
| PVCH                                 | ppm               | 772                           | 677                           | 375                           | 44                            |
| Aditivos                             |                   |                               |                               |                               |                               |

## ES 2 369 263 T3

|              |     |      |      |      |      |
|--------------|-----|------|------|------|------|
| Irganox B215 | ppm | 2000 | 2000 | 1500 | 2000 |
| CaSt         | ppm | 400  | 400  | 1000 | 400  |

Los ejemplos adjuntos demuestran claramente que las composiciones de polipropileno según la presente invención muestran valores de turbidez altamente satisfactorios, de modo que se han demostrado las mejoras reivindicadas.

# REIVINDICACIONES

1. Catalizador de polimerización, que puede obtenerse polimerizando un compuesto de vinilo de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CHR}_1\text{R}_2$ , en la que  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$ , junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático opcionalmente sustituido o un sistema de anillo condensado, en el que el anillo o resto de anillo condensado contiene de cuatro a 20 átomos de carbono, preferiblemente un anillo saturado o insaturado o aromático de 5 a 12 miembros o un sistema de anillo condensado o representan independientemente un anillo aromático C4-C20, cicloalcano C4-C20 o alcano C4-C30 lineal o ramificado, en una razón en peso del compuesto de vinilo con respecto al catalizador de polimerización que asciende a 3,5 o más en presencia de dicho catalizador, hasta que la concentración del compuesto de vinilo sin reaccionar sea inferior a aproximadamente el 0,5% en peso.
2. Catalizador según la reivindicación 1, en el que la polimerización del compuesto de vinilo se lleva a cabo en un medio que no disuelve sustancialmente al compuesto de vinilo polimerizado.
3. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el compuesto de vinilo es vinilciclohexano.
4. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la razón en peso del compuesto de vinilo catalizador asciende a desde 3,5 hasta 50.
5. Procedimiento para producir una composición de polipropileno, que comprende la etapa de preparar un homopolímero de propileno usando el catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el homopolímero de propileno se prepara en una cascada de reactores que comprende al menos un reactor de bucle y al menos un reactor de fase gaseosa, en cualquier orden.
7. Uso de la composición de polipropileno tal como se obtiene según el procedimiento de la reivindicación 5 ó 6, para preparar películas o artículos termoformados.