

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 212**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10005513 .6**
96 Fecha de presentación: **11.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2233525**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2010**

54 Título: **COPOLÍMEROS DE POLIPROPILENO HETEROFÁSICOS DE ALTA FLUIDEZ DE FUSIÓN MEJORADA.**

30 Prioridad:
18.12.2006 EP 06026236

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2012

73 Titular/es:
BOREALIS TECHNOLOGY OY
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:
Malm, Bo;
Tuominen, Olli;
Vestberg, Torvald y
Korhonen, Esa

74 Agente: **Temño Ceniceros, Ignacio**

ES 2 373 212 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

Copolímeros de polipropileno heterofásicos de alta fluidez de fusión mejorada

5 La presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásica con una combinación mejorada de procesabilidad, rigidez y rendimiento en el ensayo de caída. Estas composiciones pueden emplearse para la producción de artículos moldeados, en particular artículos moldeados por inyección tales como recipientes de plástico de pared delgada. Además, la invención se refiere a un procedimiento para preparar las composiciones de polímero.

10 Las piezas moldeadas por inyección para aplicaciones de envasado de pared delgada, tales como envasado de alimentos y vasos de plástico plantean requisitos específicos con respecto a los materiales poliméricos empleados para producir estos artículos. Resulta de importancia primordial para estas aplicaciones de producción en masa una buena procesabilidad, que generalmente se manifiesta en una alta velocidad de flujo del fundido de las composiciones correspondientes. Por otro lado, los artículos deben proporcionar suficiente rigidez para sostener el contenido tal como productos alimenticios contenidos en los mismos así como tener suficiente rigidez para apilarse. Finalmente, los materiales también deben resistir daños de compresión mecánica, que se producen frecuentemente, por ejemplo, al dejar caer los artículos.

15 Los polímeros basados en polipropileno tienen muchas características, que los hacen adecuados para aplicaciones tales como artículos moldeados, pero también para tuberías, adaptadores y espumas.

Frecuentemente, los productos de polipropileno de alta rigidez se basan en materiales de alto peso molecular, que se nuclean a menudo añadiendo agentes de nucleación, es decir la cristalización comienza a una temperatura mayor y la velocidad de cristalización es alta.

25 Sin embargo, para aumentar la tasa de producción durante la extrusión, se prefiere generalmente un polímero de alta fluidez. Este requisito de procesabilidad puede lograrse mediante composiciones de bajo peso molecular con una baja viscosidad, es decir composiciones de alta velocidad de flujo del fundido (MFR), que no obstante habitualmente tienen menos rigidez.

30 Además, las composiciones que proporcionan rigidez son habitualmente frágiles y por tanto los productos generados a partir de estos materiales presentan una escasa resistencia al impacto y son susceptibles a daños estructurales cuando se dejan caer.

35 Por tanto, un problema general de las composiciones de polipropileno usadas en estas aplicaciones es reconciliar los requisitos opuestos de alta procesabilidad, rigidez e integridad de compresión.

40 Un aspecto de este problema, en el que se ha centrado el estado de la técnica es combinar un material de fase de matriz de polipropileno de alta fluidez de fusión con un material de fase dispersa de copolímero de polipropileno-etileno elastomérico de baja fluidez de fusión (caucho EPR). Estos materiales heterofásicos combinados a menudo presentan una mejor resistencia al impacto debido a las partículas de caucho dispersadas en la fase de matriz de PP. Sin embargo, la desventaja de estas composiciones es una velocidad de flujo del fundido total reducida. Dichos copolímeros heterofásicos se describen en el documento US 2005/0038208. Sin embargo, los ejemplos presentados no cumplen con los requisitos de alta MFR para su procesabilidad. Lograr valores de MFR suficientemente altos de la fase de matriz como para proporcionar la fluidez de fusión objetivo de la composición total es un problema que se encuentra frecuentemente. Por otro lado, también se desea alcanzar un alto contenido en caucho. Además, aunque la invención de Dahn y col. se centra en la resistencia al impacto no considera el rendimiento de compresión de materiales producidos a partir de las composiciones.

50 Otro procedimiento para aumentar la fluidez de fusión de polipropileno heterofásico, que se denomina "reducción de la viscosidad", se describe en el documento EP 1 354 901. En el mismo, las composiciones de poliolefina se funden y se tratan con peróxidos orgánicos, que rompen moléculas de polímeros de cadenas largas, reduciendo así la longitud de cadena y aumentando la MFR. Sin embargo, la reducción de la viscosidad tiene varias desventajas, tales como la inducción de un olor desagradable, así como sacrificios en la rigidez y termoestabilidad. Naturalmente, sería ventajoso lograr estas propiedades en una composición preparada en reactor, sin una fase de tratamiento adicional. Además, esta descripción de patente no menciona propiedades de ensayo de caída ni el aspecto de estabilidad a la compresión de los artículos de copolímero de propileno producidos en general.

60 En el documento EP 0 790 262 se han logrado copolímeros de propileno-etileno de alta MFR. Sin embargo, en este caso tampoco hay ninguna descripción de valores de carga superior o ensayo de caída de las composiciones. No se ha considerado la cuestión de las propiedades de compresión. Además, se encuentran problemas en la dispersión del caucho en la fase de matriz.

Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones basadas en polipropileno para artículos moldeados por inyección que tengan una buena procesabilidad, mientras que al mismo tiempo se logre una resistencia a la compresión superior. Considerando los problemas que se han analizado anteriormente, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición basada en polipropileno que pueda procesarse a temperaturas de fusión y/o presión de fusión inferiores, pero que todavía dé como resultado un material de alta rigidez, y una excelente estabilidad a la compresión, en particular a bajas temperaturas.

La presente invención se basa en el hallazgo de que los objetos anteriores pueden lograrse en una composición de polipropileno con una alta velocidad de flujo del fundido y una absorción de energía de compresión aumentada en la fase de caucho de la composición de polipropileno.

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un copolímero de polipropileno heterofásico.

Este procedimiento comprende las siguientes fases (i) y (ii) en cualquier secuencia:

(i) preparación de la fase de matriz del copolímero heterofásico de la composición de polipropileno, en el que la fase (i) comprende las siguientes etapas:

B2) polimerización de propileno para proporcionar un homopolímero de polipropileno, o la copolimerización de propileno con un comonomero de olefina para dar como resultado un copolímero de polipropileno, realizándose la etapa B2 en al menos un reactor de fase de suspensión, y

B3) la polimerización de propileno para proporcionar un homopolímero de polipropileno, o la copolimerización de propileno con un comonomero de olefina para dar como resultado un copolímero de polipropileno, realizándose la etapa B3 en al menos un reactor de fase gaseosa.

(ii) preparación de la fase dispersa del copolímero heterofásico de la composición de polipropileno, en el que la fase (ii) comprende la siguiente etapa:

B4) copolimerización de propileno con un comonomero de olefina para dar como resultado un copolímero de olefina-propileno, realizándose la etapa B4 en al menos un reactor de fase gaseosa, y en el que:

- a) la etapa de procedimiento B2 se realiza a una temperatura de reactor de entre 70 y 110 °C y
- b) la etapa de procedimiento B3 se realiza a una temperatura de reactor mayor o igual a 90 °C, y
- c) la etapa de procedimiento B4 se realiza a una temperatura de reactor mayor que 75 °C.

En una realización preferida del procedimiento, se produce un polipropileno heterofásico contenido en la composición de polipropileno de la invención en cualquiera de las realizaciones como se ha descrito antes en este documento.

Preferiblemente, las etapas de reacción se realizan en una cascada de reactores conectados en serie entre sí. Opcionalmente, la cascada puede comprender recipientes intermedios, tales como tanques cilíndricos, recipientes de agitación o ciclones entre la descarga y transferencia de los materiales de polimerización desde cualquiera de los reactores.

De acuerdo con una realización preferida, la fase de reacción (i) se realiza en al menos un reactor de fase de suspensión. Preferiblemente, la fase (i) también comprende al menos un reactor de fase gaseosa al que puede transferirse el producto de un primer reactor para continuar la polimerización. La suspensión de la etapa de reacción B2 puede retirarse del reactor mediante cualquier medio conocido. Además, cuando la suspensión de la etapa de reacción B2 se transfiere a la próxima etapa de reacción B3, puede someterse a cualquier tratamiento conocido en la técnica para eliminar una parte o la totalidad de los componentes volátiles de la mezcla de reacción. Preferiblemente, la suspensión de la etapa de reacción B2 se retira de manera continua del reactor y se transfiere directamente al interior del reactor de fase gaseosa de la etapa de reacción B3 sin eliminar componentes volátiles de la mezcla de reacción. Además, preferiblemente la fase de reacción (ii) se realiza en al menos un reactor de fase gaseosa.

Para la presente invención, pueden usarse reactores de fase de suspensión y de fase gaseosa convencionales, que se conocen comúnmente en el campo técnico pertinente. Preferiblemente, los reactores de fase de suspensión se realizan en una disposición de bucle continuo, es decir, los denominados reactores de bucle.

El reactor de polimerización en fase gaseosa comprende preferiblemente uno o más lechos fluidizados verticales. El nitrógeno y los monómeros en el estado gaseoso, así como el catalizador, se alimentan preferiblemente al reactor y

el producto sólido se retira de manera continua o periódica, preferiblemente de manera continua. El calor de reacción se disipa mediante el uso del gas circulante que también sirve para fluidizar el lecho de polímero. No se usan disolventes, eliminando de este modo la necesidad de separar el disolvente, lavar y secar.

- 5 Se prefiere adicionalmente que un reactor de fase de suspensión en la etapa de procedimiento B2 funcione a una temperatura de 75 °C a 110 °C, preferiblemente de 80 a 95 °C, mucho más preferiblemente de 80 a 90 °C.

10 Preferiblemente, un reactor de fase de suspensión en la etapa de procedimiento B2 para preparar un homopolímero o copolímero de polipropileno funciona a una presión de 3000 kPa a 8500 kPa, preferiblemente de 5000 kPa a 6000 kPa, más preferiblemente de 5400 kPa a 5500 kPa. En una realización preferida, se hace funcionar al menos un reactor de fase de suspensión en condiciones supercríticas. Por ejemplo, las condiciones supercríticas pueden incluir una temperatura al menos 92 °C y una presión al menos 4600 kPa.

15 Además, preferiblemente el reactor de fase gaseosa en la etapa de procedimiento B3 funciona a una temperatura de 90 hasta 110 °C, más preferiblemente de 90 °C hasta 100 °C.

En la realización más preferida, la temperatura de reactor de la etapa de procedimiento B3 es mayor o igual a 95 °C.

20 Aún adicionalmente, preferiblemente el reactor de fase gaseosa en la etapa B3 funciona a una presión de 1500 kPa a 4000 kPa, más preferiblemente de 3000 a 3500 kPa.

25 Sorprendentemente, dichas temperaturas de reactor inusualmente altas son posibles para la producción del presente copolímero de polipropileno heterofásico, aumentando de este modo la producción del reactor y permitiendo la generación de una fase de matriz (A) de alta fluidez de fusión con una MFR₂ mayor de 200 g/10 min, incluso con cantidades altas de donador externo y sin perder la rigidez.

30 Además, es posible reducir la relación del alquilo de aluminio/donador en el sistema de catalizador hasta como máximo 50 mol/mol. De esta manera puede lograrse una alta rigidez de la fase de matriz. Preferiblemente, la relación de alquilo de aluminio/donador en el sistema de catalizador es menor que o igual a 20 mol/mol.

Además, preferiblemente el reactor en la etapa de procedimiento B4 funciona a preferiblemente de 80 a 95 °C, más preferiblemente desde 85 hasta 92 °C, incluso más preferiblemente desde 85 hasta 90 °C. En la realización más preferida, la temperatura de reactor en la etapa de procedimiento B4 es mayor o igual a 85 °C.

35 Además, preferiblemente el reactor de fase gaseosa en la etapa B4 funciona a una presión de 1500 kPa a 4000 kPa, más preferiblemente de 2700 kPa a 3300 kPa.

40 Estas altas temperaturas de reactor permiten la producción de partículas de caucho de alto peso molecular, que tienen una alta viscosidad intrínseca. Aunque esto conduciría normalmente a una disminución de la MFR de la composición global, en combinación con las altas temperaturas del reactor en la etapa B3 es posible lograr todavía valores altos de MFR mayores o iguales a 70 g/10 min para las composiciones de copolímero de polipropileno finales. Además, hacer funcionar los reactores a las mayores temperaturas de la invención aumenta la tasa de producción del procedimiento.

45 Preferiblemente, la relación de comonómeros (CR) entre el etileno y el propileno en el reactor de la etapa de procedimiento B4 es mayor de 500 mol/kmol, más preferiblemente mayor o igual a 600 mol/kmol, incluso más preferiblemente mayor o igual a 750 mol/kmol, mucho más preferiblemente mayor o igual a 900 mol/kmol. Estas condiciones de comonómeros generan copolímeros ricos en etileno que producen partículas de caucho estables y grandes en la fase de matriz, como se ha descrito anteriormente.

50 Se prefiere adicionalmente que la relación de hidrógeno con respecto a comonómero en el reactor de la etapa de procedimiento B4 sea menor que o igual de 300 mol/kmol, más preferiblemente menor que o igual a 180 mol/kmol. Debido a las mayores tasas de producción en el reactor de caucho B4 y la reducción consecuente en la viscosidad del polímero de la fase dispersa, la alimentación de hidrógeno puede reducirse para mantener una viscosidad intrínseca constante del copolímero de caucho producido en este reactor, véanse los ejemplos comparativos.

Preferiblemente, el comonómero de olefina del copolímero de polipropileno producido en cualquiera de las etapas de procedimiento es etileno o un alfa-olefina C₄ a C₁₀, tal como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno o 3-metil-1-penteno, o cualquier combinación de éstos.

60 En una realización, se eligen las condiciones de reacción, lo que da como resultado la producción de un copolímero de polipropileno unimodal. Sin embargo, dentro de la presente invención, también es posible efectuar la polimerización del copolímero en condiciones que dan como resultado un polímero multimodal, por ejemplo bimodal.

Esto se logra preferiblemente usando una configuración en serie con uno o más reactores de fase de suspensión y/o gaseosa.

5 Preferiblemente, la fase de proceso (ii) también comprende, después de la etapa B4, una etapa adicional B5 que comprende copolimerizar propileno con un comonomero de olefina para dar como resultado un copolímero de olefina-propileno. En la configuración en serie con la etapa B4, esta disposición puede proporcionar una composición bimodal, como se ha descrito anteriormente. Por lo tanto, el caucho de la fase dispersa producido en la fase (ii) puede ser preferiblemente de naturaleza multimodal, preferiblemente bimodal.

10 Preferiblemente, el procedimiento para la preparación del copolímero de polipropileno heterofásico comprende adicionalmente, antes que las otras etapas, una etapa de prepolimerización (B1) que comprende polimerizar propileno para proporcionar un homopolímero de polipropileno o copolimerizar propileno con un comonomero de olefina para dar como resultado un copolímero de polipropileno.

15 Preferiblemente, la temperatura en la etapa de procedimiento B1 es de entre 10 °C y 50 °C. Más preferiblemente, la temperatura de reactor en la etapa de procedimiento B1 es de entre 28 °C y 40 °C.

20 Además, preferiblemente las etapas de procedimiento B1 y/o B5 se realizan en al menos un reactor de fase de suspensión y/o al menos un reactor de fase gaseosa.

Se prefiere que las etapas de procedimiento se lleven a cabo en el siguiente orden: opcionalmente B1, B2, B3, B4 y opcionalmente B5.

25 Para mejorar adicionalmente el equilibrio entre la procesabilidad y las propiedades mecánicas de la composición de polímero, puede elegirse una división específica entre la etapa de procedimiento B2 y la etapa de procedimiento B3. La división indica la relación en peso de los diferentes componentes poliméricos preparados en las etapas de reacción. Preferiblemente, la división entre la etapa de procedimiento B2 y la etapa de procedimiento B3, independientemente de su secuencia, es de 95:5 hasta 30:70, más preferiblemente desde 80:20 hasta 40:60, e incluso más preferiblemente desde 70:30 hasta 50:50.

30 El procedimiento comprende preferiblemente un catalizador para la preparación del copolímero de polipropileno. Este catalizador puede ser cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno, que preferiblemente puede catalizar la polimerización y copolimerización de propileno y comonomeros a una presión de 500 a 10000 kPa, en particular de 2500 a 8000 kPa, y a una temperatura de 40 a 110 °C, en particular de 60 a 110 °C. Preferiblemente, el catalizador comprende a un catalizador de tipo Ziegler-Natta de alto rendimiento, que puede usarse a las altas temperaturas de polimerización de 80 °C o más. Catalizadores preferidos adicionales son catalizadores de metalloceno.

40 Además, se prefiere usar catalizadores que pueden soportar las altas temperaturas que prevalecen en el reactor de fase de suspensión. Los catalizadores de Ziegler-Natta convencionales para la polimerización isotáctica de propileno tienen generalmente un límite de temperatura de funcionamiento de aproximadamente 80 °C, por encima de la cual o bien se desactivan o bien pierden su estereoselectividad. Esta baja temperatura de polimerización puede limitar la eficacia de eliminación de calor del reactor (de bucle) de fase de suspensión.

45 Preferiblemente, el catalizador de Ziegler-Natta usado en la presente invención comprende un componente de procatalizador (a), un componente de cocatalizador (b) y un donador de electrones externo (c).

50 En una realización preferida, el componente de procatalizador (a) del sistema de catalizador comprende principalmente magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones interno. Los donadores de electrones internos controlan las propiedades estereoespecíficas y/o mejoran la actividad del sistema de catalizador. Se conocen en la técnica varios donadores de electrones incluyendo éteres, ésteres, polisilanos, polisiloxanos y alcoxisilanos.

55 El componente de procatalizador (a) comprende preferiblemente un compuesto de metal de transición. El compuesto de metal de transición se selecciona más preferiblemente del grupo que consiste en compuestos de titanio que tienen un estado de oxidación de 3 ó 4, compuestos de vanadio, compuestos de zirconio, compuestos de cobalto, compuestos de níquel, compuestos de tungsteno y compuestos de metales de tierras raras, de los cuales se prefieren particularmente tricloruro de titanio y tetracloruro de titanio.

60 Un catalizador preferido para usarse de acuerdo la invención se da a conocer en el documento EP 591 224, que presenta un procedimiento para preparar una composición de procatalizador a partir de dicloruro de magnesio, un compuesto de titanio, un alcohol inferior y un éster del ácido ftálico que contiene al menos cinco átomos de carbono. De acuerdo con el documento EP 591 224, se realiza una reacción de transesterificación a una temperatura elevada

entre el alcohol inferior y el éster del ácido ftálico, por lo que los grupos éster del alcohol inferior y el éster ftálico cambian de lugar.

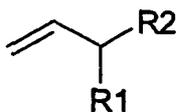
5 Preferiblemente, puede usarse dicloruro de magnesio como tal o puede combinarse con sílice, por ejemplo absorbiendo la sílice con una disolución o suspensión que contiene dicloruro de magnesio. El alcohol inferior usado puede ser preferiblemente metanol o etanol, particularmente etanol.

10 El compuesto de titanio usado en la preparación del procatalizador es preferiblemente un compuesto de titanio orgánico o inorgánico en el estado de oxidación de 3 ó 4. También pueden mezclarse otros compuestos de metal de transición, tales como compuestos de vanadio, de zirconio, de cromo, de molibdeno y de tungsteno con el compuesto de titanio. El compuesto de titanio es habitualmente un haluro o un oxihaluro, un haluro organometálico, o un compuesto puramente organometálico en el que solamente los ligandos orgánicos se han unido al metal de transición. Se prefieren particularmente los haluros de titanio, especialmente tetracloruro de titanio.

15 El grupo alcoxilo del éster del ácido ftálico empleado comprende al menos cinco átomos de carbono, preferiblemente al menos ocho átomos de carbono. Por tanto, el éster puede ser, por ejemplo, ftalato de propilhexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de di-isodecilo y ftalato de ditridecilo. La proporción molar de éster del ácido ftálico y haluro de magnesio es preferiblemente de aproximadamente 0,2:1.

20 La transesterificación puede realizarse, por ejemplo, seleccionando un par de éster del ácido ftálico - un alcohol inferior, que de manera espontánea o mediante la ayuda de un catalizador, que no daña la composición de procatalizador, transesterifica el catalizador a una temperatura elevada. Se prefiere realizar la transesterificación a una temperatura de 110 °C a 115 °C, preferiblemente de 120 °C a 140 °C.

25 En una realización preferida, el sistema de catalizador de Ziegler-Natta puede modificarse polimerizando un compuesto de vinilo en presencia del catalizador, compuesto de vinilo que tiene la fórmula:

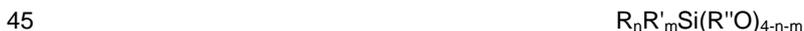


30 en la que R_1 y R_2 forman juntos un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 ó 6 miembros, o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se usa para la preparación de la composición de polímero. El compuesto de vinilo polimerizado puede actuar como agente de nucleación. Se proporcionan detalles adicionales sobre esta modificación en el documento EP 1 028 985.

35 Además, el catalizador que se ha preparado mediante el procedimiento anterior se emplea preferiblemente junto con un cocatalizador organometálico (b). El compuesto de organoaluminio se selecciona preferiblemente entre grupo que consiste en trialkilaluminio, cloruro de dialquilaluminio, sesquicloruro de alquilaluminio y trietilaluminio (TEAL). El más preferido es trietilaluminio (TEAL).

40 Preferiblemente la relación de alquilo de aluminio/titanio en el catalizador es de entre 150 y 250 mol/mol. Se prefiere adicionalmente que la relación de cocatalizador con respecto a donador de electrones externo (b)/(c) sea menor que o igual a 50 mol/mol, más preferiblemente menor que o igual a 20 mol/mol.

Además, el catalizador preparado mediante el método anterior se emplea preferiblemente junto con un donador externo (c). Generalmente, el donador externo tiene la fórmula



en la que R y R' pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo lineal, ramificado o cíclico, alifático o aromático, R'' es metilo o etilo, n es un número entero de 0 a 3, m es un número entero de 0 a 3 y $n+m$ es de 1 a 3.

50 En particular, el donador externo se selecciona del grupo que consiste en ciclohexilmetilmetoxisilano (CHMMS), diisopropildimetoxisilano, di-isobutildimetoxisilano, y di-t-butildimetoxisilano, y dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS). El más preferido es dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS).

55 De acuerdo con la invención, dichos catalizadores se introducen solamente preferiblemente dentro del primer reactor. Los componentes del catalizador pueden suministrarse al interior del reactor de manera separada o simultánea. Como alternativa, los componentes del sistema de catalizador pueden ponerse en contacto previo antes del reactor. Dicho contacto previo también puede incluir una fase de prepolimerización de catalizador antes de

alimentarse al interior del reactor de polimerización apropiado. En la fase de prepolimerización, los componentes de catalizador entran en contacto preferiblemente durante un periodo corto con un monómero antes de suministrarse al reactor.

- 5 Particularmente se prefiere que el catalizador sea un catalizador nucleado. Preferiblemente, el catalizador se nuclea con vinilciclohexano polimérico (VCH).

10 El sistema catalítico descrito anteriormente se usa preferiblemente para la preparación del homopolímero y/o copolímero de polipropileno en la fase (i). Preferiblemente, el sistema catalítico descrito anteriormente también se usa para la preparación del copolímero elastomérico en la fase (ii).

15 En una realización preferida, se prepara en primer lugar el homopolímero o copolímero aleatorio de polipropileno de la fase (i), y el copolímero elastomérico se prepara en una fase final (ii). Preferiblemente, el copolímero de caucho elastomérico se prepara en un reactor de fase gaseosa. Opcionalmente, pueden usarse dos o más reactores de fase gaseosa. El uno o más reactores de fase gaseosa para la preparación del elastómero pueden tener una configuración en serie con los reactores usados para la preparación del homopolímero y/o copolímero al azar de la fase (i). Cuando se usa una configuración de reactores de este tipo, se produce el copolímero elastomérico en presencia de la matriz de homopolímero/copolímero al azar y se dispersa en la misma. Como alternativa, el copolímero elastomérico puede prepararse por separado y mezclarse con la matriz a base de polipropileno en una fase posterior.

20 En general, las condiciones para la preparación del copolímero elastomérico están dentro de los límites de las condiciones convencionales para la producción de caucho de etileno-propileno (EPM). Se describen condiciones típicas, por ejemplo, en Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, segunda edición, vol. 6, pág. 545-558.

25 Además de los componentes que se han analizado anteriormente, la composición de polímero puede comprender adyuvantes convencionales, tales como aditivos, cargas y agentes de refuerzo o modificadores de impacto adicionales.

30 Los siguientes son aditivos opcionales: agentes de nucleación, estabilizadores de procesamiento y frente al calor, pigmentos y otros agentes colorantes incluyendo negro de carbón. Dependiendo del tipo de aditivo, éstos pueden añadirse en una cantidad del 0,001 al 10% en peso, basado en el peso de la composición de polímero.

35 En una realización preferida, la composición de polímero incluye del 0,05 al 3% en peso basado en el peso de la composición de polímero, de uno o más agentes de nucleación alfa, tales como talco, compuestos de vinilo polimerizados tales como polivinilciclohexano, dibencilidensorbitol, benzoato sódico y di(alquilbenciliden)sorbitol o mezclas de los mismos. El agente de nucleación alfa se añade habitualmente en cantidades pequeñas del 0,0001 al 1% en peso, más preferiblemente del 0,001 al 0,7% en peso. Puesto que el talco puede actuar tanto como un agente de nucleación como una carga, puede añadirse en mayores cantidades. Cuando se añade como agente de nucleación, el talco se añade preferiblemente en una cantidad del 0,05 al 3% en peso, más preferiblemente del 0,1 al 2% en peso, lo más preferiblemente menor que el 1% en peso, basado en el peso de la composición de polímero. Detalles adicionales con respecto a estos agentes de nucleación pueden encontrarse, por ejemplo, en el documento WO 99/24479 y el documento WO 99/24501.

45 Aditivos adicionalmente preferidos que pueden añadirse a las composiciones inventivas incluyen: antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes antideslizantes, estabilizadores UV, eliminadores de ácidos. También pueden añadirse cargas a las composiciones. Puede usarse cualquier carga conocida en la técnica, dependiendo de las propiedades deseadas. La mica y el talco son ejemplos de cargas convencionalmente usadas.

50 En las realizaciones preferidas, los aditivos se añaden al copolímero de propileno heterofásico, que se recoge del reactor final de la serie de reactores, para generar la composición de polipropileno de la invención. Preferiblemente, estos aditivos se mezclan en el interior de la composición antes de, o durante, el procedimiento de extrusión en un procedimiento de combinación de una etapa. Alternativamente, puede formularse una mezcla madre, en la que el copolímero de propileno heterofásico se mezcla en primer lugar únicamente con algunos de los aditivos.

55 Para mezclar, puede usarse un aparato de combinación o mezclado convencional, por ejemplo una mezcladora Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una co-amasadora del diseño de Buss o una extrusora de doble husillo. La extrusora de doble husillo puede ser co-giratoria o contra-giratoria, preferiblemente co-giratoria. Preferiblemente, la composición se preparará combinando los aditivos junto con el material polimérico a una temperatura que es lo suficientemente alta como para ablandar y plastificar el polímero. Las temperaturas y presiones usadas en el funcionamiento de la extrusora se conocen en la técnica. Normalmente la temperatura puede seleccionarse del intervalo de 150 a 350 °C. La presión usada para la extrusión es preferiblemente de 50 a 500 bares. Los materiales de polímero recuperados de la extrusora tienen habitualmente forma de gránulos. Entonces preferiblemente se

procesan adicionalmente estos gránulos, por ejemplo mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos de las composiciones inventivas.

5 Las composiciones de la presente invención se usan preferiblemente para la producción de artículos moldeados, preferiblemente artículos moldeados por inyección. Incluso se prefiere más el uso para la producción de artículos de envasado y recipientes de pared delgada, preferiblemente vasos de plástico u otros artículos domésticos.

10 La invención actual también proporciona artículos que comprenden la composición de polipropileno inventiva. Preferiblemente, estos artículos se producen mediante moldeo por inyección.

15 Sorprendentemente, se descubrió que las composiciones de polipropileno inventivas presentan estabilidad a la compresión mejorada. Estos efectos se manifiestan en una resistencia mejorada de los artículos producidos a partir de estos polímeros frente a efectos de compresión del ensayo de caída y carga superior, en comparación con productos del estado de la técnica. Las mediciones del ensayo de caída y carga superior se realizan usando vasos de pared delgada de las composiciones inventivas.

20 Por lo tanto, en una realización preferida, la fuerza de carga superior en el valor de colapso, de acuerdo con la norma ASTM 2659-95, de un vaso de pared delgada de la composición de polipropileno es al menos 235 N, preferiblemente al menos 265 N.

Además, preferiblemente el valor del ensayo de altura de caída F50 a TA de un vaso de pared delgada lleno con agua de 850 ml de la composición de polipropileno, de acuerdo con la norma ASTM-D 2463-95, es al menos 4,0 m, preferiblemente al menos 4,5 m, incluso más preferiblemente al menos 5 m.

25 Además, preferiblemente el valor del ensayo de altura de caída F50 a 0 °C de un vaso de pared delgada lleno con agua de 850 ml de la composición de polipropileno, de acuerdo con la norma ASTM-D 2463-95, es al menos 1,3 m, más preferiblemente al menos 2,9 m.

30 Se prefiere adicionalmente que el valor del ensayo de altura de caída F50 a 0 °C de un vaso de pared delgada de 850 ml lleno con 200 ml de agua, de acuerdo con la norma ASTM-D 2463-95, sea al menos 4,0 m, más preferiblemente al menos 4,5 m, incluso más preferiblemente al menos 5 m.

35 Aunque los ensayos de compresión muestran una mejora sobre las composiciones del estado de la técnica, la rigidez de las composiciones de copolímero de polipropileno inventivas también debe mantenerse a un nivel alto. Para tener un material de alta rigidez, la composición de polímero tiene preferiblemente un módulo de tracción, tal como se mide mediante la norma ISO 572-2, al menos 1300 MPa. En realizaciones preferidas adicionales, la composición de polímero de la presente invención tiene un módulo de tracción al menos 1350 MPa, incluso más preferiblemente de 1500 MPa.

40 Además, la resistencia al impacto de la composición de polímero de la presente invención a TA está preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 6,0 kJ/m², como se mide según el ensayo de impacto de Charpy con entalla de acuerdo con la norma ISO 179/1eA.

45 Además, el impacto por caída de peso a 0 °C, de acuerdo con la norma ASTM 6603 de la composición de polipropileno es de 4 a 20 J.

La presente invención se ilustrará ahora adicionalmente a modo de ejemplos y por referencia a las siguientes figuras:

50 Figura 1a y 1b: Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM de los laterales de un vaso de pared delgada para un copolímero de caucho de bajo contenido en etileno (ejemplo comparativo C1) a la izquierda y para el copolímero de caucho de alto contenido en etileno (ejemplo 2) a la derecha. La barra de escala es de 10 μm de longitud. Las partículas de caucho dispersadas en la fase de matriz, indicadas como puntos negros, son más grandes en el ejemplo inventivo a la derecha.

55 Figuras 1c y 1d: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión TEM de los laterales de un vaso de pared delgada para un copolímero de caucho de bajo contenido en etileno (ejemplo comparativo C1) a la izquierda y para el copolímero de caucho de alto contenido en etileno (ejemplo 2) a la derecha; barra de escala = 5 μm. Las manchas más oscuras indicaron las partículas de caucho dispersadas. De nuevo estas partículas son más grandes en el ejemplo inventivo.

60

Procedimientos de medición**Caudal de fusión**

5 A menos que se especifique otra cosa, el caudal de fusión se mide como el MFR₂ de acuerdo con la norma ISO 1133 (230 °C, carga de 2,16 kg) para polipropileno y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por tanto de la procesabilidad, del polímero. Cuando mayor sea el caudal de fusión, menor será la viscosidad del polímero.

10 Carga superior

El ensayo de compresión usado para medir la rigidez de vasos de 850 ml moldeados por inyección se realiza de acuerdo con el ensayo de la norma ASTM 2659-95 en una máquina de tracción Zwick que funciona a una velocidad de 10 mm/min.

15 Dimensiones del vaso: altura 100 mm, diámetro superior 115 mm, diámetro inferior 95 mm, espesor de la pared inferior 0,44 mm, espesor de la pared lateral 0,38 mm.

Ensayo de altura de caída

20 El ensayo de altura de caída se realizó en vasos llenos de agua de 850 ml a 23 °C de acuerdo con la norma ASTM-D 2463-95. Se registró la altura a la que el 50% de los vasos se rompen de una manera frágil, proporcionando de esta manera el valor de F50. El ensayo también se realizó a 0 °C. Finalmente, el ensayo también se repitió a 0 °C para vasos llenos con 200 ml de agua.

25 Productos solubles en xileno y fase amorfa

La fracción soluble en xileno (XS) como se define y se describe en la presente invención se determina como se indica a continuación: se disuelven 2,0 g del polímero en 250 mm de p-xileno a 135 °C en agitación. Después de 30 minutos, la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y después se dejó en reposo durante 30 minutos a 25 ± 0,5 °C. La solución se filtró con papel filtro en dos matraces de 100 mm. La solución del primer recipiente de 100 mm se evaporó en flujo de nitrógeno y el residuo se secó al vacío a 90 °C hasta que se alcanzó un peso constante. Después, puede determinarse la fracción soluble en xileno (porcentaje) como se indica a continuación:

$$35 \quad \%XS = (100 \times m_1 \times v_0)/(m_0 \times v_1),$$

en la que m_0 designa la cantidad de polímero inicial (gramos), m_1 define el peso de residuo (gramos), v_0 define el volumen inicial (mililitros) y v_1 define el volumen de la muestra analizada (mililitros).

40 La solución del segundo matraz de 100 ml se trató con 200 ml de acetona en agitación vigorosa. El precipitado se filtró y se secó en una estufa de vacío a 90 °C. Esta solución puede emplearse para determinar la parte amorfa del polímero (AM) usando la siguiente ecuación:

$$45 \quad \%AM = (100 \times m_1 \times v_0)/(m_0 \times v_1)$$

en la que m_0 designa la cantidad de polímero inicial (gramos), m_1 define el peso de residuo (gramos), v_0 define el volumen inicial (mililitros) y v_1 define el volumen de la muestra analizada (mililitros). La fase dispersa del caucho corresponde a la cantidad de fase amorfa en el polímero heterofásico.

50 Viscosidad intrínseca (VI)

El valor de la viscosidad intrínseca (VI) aumenta con el peso molecular de un polímero. Se midieron los valores de VI, por ejemplo, de la fase amorfa de acuerdo con la norma ISO 1628.

Contenido en comonomero

El contenido en comonomero (porcentaje en peso) se determina de una manera conocida en base a mediciones de FTIR, calibradas con ¹³C-RMN.

60

Temperatura de fusión, temperatura de cristalización

La temperatura de fusión T_f , la temperatura de cristalización T_{cr} y el grado de cristalinidad se miden con un dispositivo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) TA820 de Mettler en muestras de $3 \pm 0,5$ mg. Se obtienen las temperaturas de cristalización y de fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento a 10 °C/min entre 30 °C y 225 °C. Se tomaron las temperaturas de fusión y cristalización como los picos de las endotermias y exotermias. El grado de cristalinidad se calcula por comparación con el calor o fusión de un polipropileno perfectamente cristalino, es decir 209 J/g.

Impacto con entalla de Charpy

El impacto con entalla de Charpy se mide a acuerdo con la norma ISO 179/1eA (temperatura ambiente, si no se menciona otra cosa) y a -20 °C usando una muestra de ensayo moldeada por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 ($80 \times 10 \times 4$ mm).

Ensayo de impacto por caída de peso

El ensayo de impacto por caída de peso se midió de acuerdo con la norma ISO6603-2 a 0 °C en muestras moldeadas por inyección de 2 mm de espesor.

Resistencia a la tracción

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

Tamaños de partícula

Los tamaños de partícula de las partículas de caucho de la fase dispersada en la fase de matriz de la composición heterofásica se determinaron de acuerdo con el siguiente procedimiento:

se tiñeron especímenes de muestra con RuO_4 gaseoso según un procedimiento descrito en: Montezinos, D.; Wells, B.G.; Burns, J.L.: Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1985, 23, 421-452.

se registraron micrográficas electrónicas de transmisión con un instrumento Philips 300

se realizó una evaluación del tamaño de partícula usando el software PC Image 2.2.05 de Foster Findlay Associates (Newcastle upon Tyne, Reino Unido). En primer lugar se produjo una imagen binaria estableciendo un valor umbral. El valor umbral depende de la imagen real, pero fue de aproximadamente 150 para cada una de las imágenes. Luego se usaron las operaciones de filtro Holefill y Open. El número de pases para la función Open también depende de la imagen y fue de $1-3$ para cada una de las imágenes.

Puede encontrarse una descripción exacta de cada función en la bibliografía: Russ JC: The Image Processing Handbook. CRC Press London Tokyo, 1995, 2ª ed.

Ejemplos**Catalizador**

Se preparó un catalizador de TiCl_4 de Ziegler Natta soportado sobre MgCl_2 de alto rendimiento de acuerdo con el ejemplo 1 del documento EP 1 028 985 B1 y se usó en la polimerización. El cocatalizador fue trietilaluminio (TEAL) y el donador externo fue dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS). La relación de Al/Ti fue de 200 mol/mol y la relación de Al/donador fue de 20 mol/mol. El catalizador se suministró al reactor de prepolimerización, con una alimentación de catalizador de $1,5$ a $1,9$ g/h. La temperatura de reactor de prepolimerización fue de 30 °C. Se modificó el catalizador mediante la adición de vinilciclohexano polimérico (VCH).

Polimerización

Los ejemplos inventivos y comparativos se prepararon en una serie conectada de reactores de acuerdo con las condiciones resumidas en la tabla 1. Después de una primera etapa de prepolimerización B1, el catalizador se suministró al reactor de suspensión, en el que se inició la polimerización de la fase de matriz del homopolímero de polipropileno. El reactor de bucle de fase de suspensión B2 estuvo seguido a continuación por un reactor de fase gaseosa B3 en serie, en el que se completó la fase de matriz del homopolímero de polipropileno. La temperatura de polimerización en el reactor de bucle de fase de suspensión fue de 80 °C, mientras que la temperatura en el reactor

de fase gaseosa fue de 95 °C. La división entre el reactor de fase de suspensión y gaseosa fue del 60% al 40%, respectivamente. Pudo lograrse una alta MFR₂ de la fase de matriz de entre 200 y 220 g/10 min.

5 Después de la transferencia a un segundo reactor de fase gaseosa, se produjo la fase dispersa de caucho elastomérico mediante copolimerización de propileno con comonomero de etileno. La temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de fase gaseosa varió entre 70 °C y 90 °C, véase la tabla 1 de datos. Estas altas temperaturas condujeron a una disminución de la viscosidad intrínseca de la fase de caucho producida. Por tanto, la alimentación de hidrógeno pudo reducirse para proporcionar una viscosidad intrínseca constante de la fase de caucho de aproximadamente 2,0 dl/g. Los ejemplos inventivos se realizaron a 80 °C y 90 °C.

10 En los ejemplos comparativos, la alimentación de etileno en el reactor B4 se estableció a una relación de etileno/propileno de 480 mol/kmol. Los ejemplos inventivos tuvieron relaciones de etileno/propileno superiores y un contenido en etileno medido superior en la fase dispersa como se muestra en la tabla 1.

15 La tabla 1 también proporciona las propiedades del polímero de la fase dispersa y la fase de matriz producido, así como las propiedades significativas de la composición de copolímero de polipropileno heterofásico producida antes de preparar el compuesto.

20 Después, se estabilizaron los copolímeros de polipropileno heterofásicos y se formularon con los aditivos: 1500 ppm de Irganox B215 (de Ciba), 400 ppm de estearato de Ca, 4000 ppm de GMS90, así como 8000 ppm de talco (véase la tabla 2). Se combinaron las mezclas formuladas y se granularon con una extrusora ZSK 70 de W&P a una temperatura de fusión de 190 hasta 200 °C.

25 La tabla 2 resume las propiedades relevantes de los materiales de referencia comparativos y las composiciones inventivas finales y las muestras de vasos eximidas a partir de estas composiciones. Todos los ejemplos presentaron altos valores de MFR₂ superiores a 65 g/10 min, así como un alto módulo de tracción de 1300 MPa o más. Los valores de Charpy también demuestran que la resistencia al impacto de las composiciones generadas fue buena.

30 Finalmente, se halló un aumento significativo de la estabilidad a la compresión en los ejemplos inventivos con respecto a los ejemplos comparativos. Esto se manifiesta en buenos valores de carga superior y una altura de caída aumentada, especialmente a bajas temperaturas, de muestras de vasos de pared delgada producidas a partir de las composiciones inventivas (véanse en particular, los ejemplos 1 y 2 frente a los ejemplos comparativos C2 y C3).

35 El ejemplo comparativo C4 se generó a partir de un material precursor con una MFR₂ de 45 g/min mediante reducción de la viscosidad, y que tenía un XS del 17% en peso. Este ejemplo muestra que una composición con reducción de la viscosidad de MFR₂ inferior tampoco logrará la alta estabilidad a la compresión de la presente invención.

Tabla 1	Ejemplos comparativos			Ejemplos inventivos		
	C1	C2	C3	1	2	3
B1 Prepolimerización						
Relación Al/Ti (mol/mol)	200	200	200	200	200	200
Relación Al/donador (mol/mol)	20	20	20	20	20	20
Temperatura de prepolim. (°C)	30	30	30	30	30	30
B2 Reactor de fase de suspensión						
Temperatura de reactor de bucle (°C)	80 °C	80 °C	80 °C	80 °C	80 °C	80 °C
Presión (kPa)	5500 kPa	5500 kPa	5500 kPa	5500 kPa	5500 kPa	5500 kPa
Relación H2/C3 (mol/kmol)	30	30	30	30	30	30
División B2/B3 (%)	60	55	60	60	60	50
MFR ₂ (g/10 min)	210	260	250	220	230	270
XS (%)	2,4	1,9	1,5	1,7	1,9	2,0
B3 Reactor de fase gaseosa						
Temperatura de B3 (°C)	95 °C	95 °C	95 °C	95 °C	95 °C	95 °C
Presión (kPa)	3300 kPa	3300 kPa	3300 kPa	3300 kPa	3300 kPa	3300 kPa
Relación H2/C3 (mol/kmol)	150	150	150	150	150	150
División (%)	40	45	40	40	40	50
MFR ₂ de la fase de matriz (g/10 min)	200	210	220	210	220	220
XS de la fase de matriz (%)	2,0	1,2	1,4	1,4	1,5	1,7

B4 Reactor de fase gaseosa						
Temperatura de GPR2 (°C)	70 °C	80 °C	90 °C	80 °C	90 °C	90 °C
Presión (kPa)	3000 kPa	3000 kPa	3000 kPa	3000 kPa	3000 kPa	3000 kPa
Relación C2/C3 (mol/kmol)	480	480	480	940	900	780
Relación H2/C2 (mol/kmol)	320	200	150	200	150	160
Etileno de fase dispersa (% en peso)	37	36,1	36,6	52	54,8	52,5
Viscosidad intrínseca de la fase dispersa (dl/g)	2,1	2,1	1,9	2	2,1	2
Propiedades: copolímero heterofásico						
MFR ₂ (g/10 min)	97	100	100	93	91	70
XS (% en peso)	17,5	16,3	17,2	16,6	17,6	22,9
Fase dispersa (% en peso)	15,2	14,7	15,3	15,1	15,7	21,2
Contenido en etileno (% en peso)	5,5	6	5,6	8,4	9,7	11,8

Tabla 2	Ejemplos comparativos				Ejemplos inventivos		
	C1	C2	C3	C4	1	2	3
Composición de polímero final							
MFR ₂ de los gránulos (g/10 min)	110	103	100	90	94	91	75
DSC							
Tf PP (°C)	165,4	165,2	165,2	163	165,2	165,2	165,1
Tcr (°C)	132,3	132,2	132	125	131,9	132	131,8
Ensayos mecánicos							
Esfuerzo en el límite de elasticidad (MPa)	27,7	26	26,7	23	24,8	24,5	21,9
Deformación en el límite de elasticidad (%)	3,8	3,6	3,7		3,2	3,2	3,1
Módulo de tracción (MPa)	1620	1550	1570	1300	1540	1530	1360
Charpy, con entalla, TA, (kJ/m ²)	3,8	4,2	4	4,5	2,6	2,1	3,3
Charpy, con entalla, -20 °C, (kJ/m ²)	2,1	2,7	2,5	2,9	2	2	2,7
Impacto por caída de peso, 0 °C							
Energía total (J)	13	13	15	11	7	7,5	4
Tipo de fallo	fr/d-fr	fr/d	fr/d		frágil	frágil	fr
Ensayos de aplicación, vaso de 850 ml							
Carga superior (N)	280	270	270	220	270	270	240
Altura de caída, 850 ml/850 ml, TA (m)	3,2	3,9	2,9	3,5	2,8	>5	>5
Altura de caída, 850 ml/850 ml, 0 °C (m)	1,4	<0,8	<0,8	2,8	1,3	3,1	3,3
Altura de caída, 850 ml/200 ml, 0 °C (m)	3,3	3,8	2,8		4,5	>5	>5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un copolímero de polipropileno heterofásico, que comprende las siguientes fases (i) y (ii) en cualquier secuencia:
- 5 (i) preparación de la fase de matriz del copolímero heterofásico de la composición de polipropileno, en el que la fase (i) comprende las siguientes etapas:
- 10 B2) polimerización de propileno para proporcionar un homopolímero de polipropileno, o la copolimerización de propileno con un comonómero de olefina para dar como resultado un copolímero de polipropileno, realizándose la etapa B2 en al menos un reactor de fase de suspensión, y
- B3) la polimerización de propileno para proporcionar un homopolímero de polipropileno, o la copolimerización de propileno con un comonómero de olefina para dar como resultado un copolímero de polipropileno, realizándose la etapa B3 en al menos un reactor de fase gaseosa.
- 15 (ii) preparación de la fase dispersa del copolímero heterofásico de la composición de polipropileno, en el que la fase (ii) comprende la siguiente etapa:
- 20 B4) copolimerización de propileno con un comonómero de olefina para dar como resultado un copolímero de olefina-propileno, realizándose la etapa B4 en al menos un reactor de fase gaseosa, y en el que:
- a) la etapa de procedimiento B2 se realiza a una temperatura de reactor de entre 70 y 110 °C y
- b) la etapa de procedimiento B3 se realiza a una temperatura de reactor mayor o igual a 90 °C, y
- 25 c) la etapa de procedimiento B4 se realiza a una temperatura de reactor mayor que 75 °C, y
- d) la relación de comonómero CR entre la alimentación de etileno y de propileno en el reactor de la etapa de proceso B4 es mayor de 600 mol/kmol.
2. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa B4, la fase (ii) comprende adicionalmente la etapa:
- 30 B5) copolimerización de propileno con un comonómero de olefina para dar como resultado un copolímero de olefina-propileno.
3. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento usa un catalizador Ziegler-Natta que comprende un componente de procatalizador (a), un componente de cocatalizador (b) y un donante de electrones externo (c).
- 35 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento usa un catalizador nucleado.
- 40 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el procedimiento usa un catalizador, que está nucleado con vinil ciclohexano polimérico (VCH).
- 45 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción de hidrógeno con respecto al comonómero en el reactor de la etapa de proceso B4 es menor o igual a 300 mol/kmol.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende adicionalmente, anterior a las otras etapas,
- 50 una etapa de polimerización previa B1) que comprende la polimerización de propileno para proporcionar un homopolímero de polipropileno o la copolimerización de propileno con un comonómero de olefina para dar como resultado un copolímero de polipropileno.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la temperatura en la etapa de proceso B1 está entre 10 °C y 50 °C.
- 55 9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la división entre la etapa de proceso B2 y la etapa de proceso B3, independiente de su secuencia, es de 95:5 a 30:70.
- 60 10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el homopolímero de polipropileno o copolímero aleatorio de la etapa (i) se prepara en primer lugar, y el copolímero elastomérico se prepara en una fase final (ii).

11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las etapas de proceso se realizan en el siguiente orden:

- 5
- opcionalmente B1,
 - B2,
 - B3,
 - B4,
 - opcionalmente B5.

10 12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión de la etapa de reacción B2 se retira de manera continua del reactor y se transfiere directamente al interior del reactor de fase gaseosa de la etapa de reacción B3 sin eliminar componentes volátiles de la mezcla de reacción.

15 13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un reactor de fase de suspensión en la etapa de proceso B2 se hace funcionar en condiciones supercríticas.

14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor o reactores de fase de suspensión es/son reactores de bucle.

20

Fig. 1:

Fig. 1a

Fig. 1b

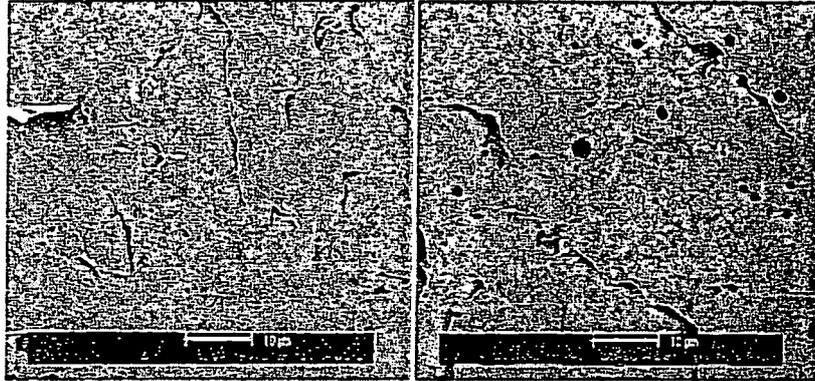


Fig. 1c

Fig. 1d

