

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 853**

51 Int. Cl.:  
**C08F 210/06** (2006.01)  
**C08F 4/646** (2006.01)  
**C08F 4/654** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08759884 .3**  
96 Fecha de presentación: **21.05.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2152768**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

54 Título: **Copolímero de polipropileno**

30 Prioridad:  
**22.05.2007 EP 07010183**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.08.2012**

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

72 Inventor/es:  
**REICHEL, Kristin;**  
**BERNREITNER, Klaus y**  
**RAUCH, Martin**

74 Agente/Representante:  
**Mir Plaja, Mireia**

ES 2 385 853 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Copolímero de polipropileno

5 La presente invención se refiere a una nueva clase de copolímeros de propileno y a su fabricación.

Los copolímeros de propileno bien conocidos en el mercado se caracterizan por una resistencia al impacto mejorada y una menor fragilidad en comparación con los homopolímeros de propileno homólogos. De este modo, los copolímeros de propileno, en particular cuando el comonomero de  $\alpha$ -olefina es etileno, han encontrado aplicaciones generalizadas, por ejemplo, en la producción de películas poliméricas, de artículos producidos mediante moldeo por soplado o moldeo por inyección, de fibras y de tuberías. Entre estas aplicaciones, la más importante es el uso para la producción de películas. Dichas películas se pueden usar para envasado, tal como el envasado de alimentos. En general, para la producción de copolímeros de propileno, el propileno se copolimeriza con una  $\alpha$ -olefina en una reacción de polimerización en suspensión (*slurry*) o de fase gaseosa en presencia de un catalizador adecuado. La cantidad de comonomero, es decir,  $\alpha$ -olefina, normalmente no supera el 10% molar del polímero total.

Los copolímeros de propileno comerciales presentan habitualmente una distribución de comonomeros predeterminada que se puede ajustar ligeramente en un margen limitado variando la temperatura del proceso.

20 En dichos copolímeros de propileno, la  $\alpha$ -olefina está distribuida aleatoriamente, es decir, las unidades de  $\alpha$ -olefina no forman bloques que comprenden únicamente dichas unidades de comonomero, sino que, en su lugar, están distribuidas uniformemente como unidades individuales dentro de los bloques de polipropileno que constituyen esencialmente las cadenas poliméricas. Por otra parte, en dichos copolímeros de propileno, los comonomeros de  $\alpha$ -olefina se concentran en cadenas poliméricas cortas.

25 Se sabe que la distribución de los comonomeros influye en propiedades importantes tales como la transparencia y la tenacidad, es decir, la resistencia al impacto, por ejemplo de una película que comprenda dichos copolímeros de propileno. Se sabe también que la resistencia al impacto se puede incrementar aumentando la cantidad del contenido de comonomeros. No obstante, dicha mejora de la resistencia al impacto se paga con un deterioro de las propiedades del procesado en la medida en la que la adherencia del material se incrementa considerablemente, lo cual conduce a un ensuciamiento del reactor. Por otra parte, también la transparencia se deteriora por las cantidades bastante altas de comonomeros, como etileno. Debe considerarse también que el punto de fusión de copolímeros de propileno conocidos es muy sensible al incremento del contenido de comonomeros, es decir, los niveles altos de comonomero reducen el punto de fusión y/o el punto de cristalización de manera no deseable.

30 Así, hasta el momento, ha resultado imposible proporcionar copolímeros de propileno con un equilibrio mejorado entre las propiedades mecánicas, las propiedades térmicas y las propiedades de procesado. En particular no resultaba posible mejorar simultáneamente la resistencia al impacto de copolímeros de propileno manteniendo constantes las propiedades de fusión de dichos copolímeros de propileno, la transparencia de películas basadas en dichos copolímeros de propileno y las propiedades de procesado de dichas películas de copolímeros de propileno.

35 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un copolímero de propileno que presenta un equilibrio mejorado entre las propiedades mecánicas, las propiedades térmicas y las propiedades de procesado. Es en particular un objetivo de la invención mejorar la tenacidad de materiales basados en dicho copolímero de propileno manteniendo la transparencia en un nivel alto. Más particularmente, se busca un copolímero de propileno con una tenacidad mejorada, que presente propiedades de procesado excelentes, es decir, que el copolímero sea menos adherente en comparación con los copolímeros de propileno que constituyen el estado de la técnica y que no provoque un ensuciamiento del reactor. Por otra parte, el contenido de comonomeros preferentemente influirá solo de manera reducida en las propiedades de fusión del copolímero de propileno.

40 El hallazgo de la presente invención es que la fracción, soluble en xileno, del copolímero de propileno debe presentar una viscosidad intrínseca bastante alta. Otro hallazgo de la presente invención es que la curva de distribución de la longitud media de la cadena isotáctica del copolímero de propileno presenta por lo menos dos máximos diferenciados, es decir, las unidades de comonomero no están distribuidas de manera equitativa entre las cadenas individuales del copolímero de propileno.

45 En una primera realización de la presente invención, se proporciona un copolímero de propileno que comprende unidades monoméricas de propileno y por lo menos otra  $\alpha$ -olefina como comonomero, en donde

- 60
- (a) la relación de pesos del comonomero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonomero / (comonomero + propileno)) es por lo menos del 2,0% en peso,
  - (b) dicho copolímero de propileno comprende una fracción que tiene un espesor laminar de más de 9,0 nm,
  - (c) dicha fracción con un espesor laminar de más de 9,0 nm tiene una entalpía de fusión [J/g] mayor que

- (d) cada fracción con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm, y dichas fracciones se determinan mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).

Por consiguiente, el copolímero de propileno según la primera realización se puede definir también por un copolímero de propileno que comprende unidades monoméricas de propileno y por lo menos otra  $\alpha$ -olefina como comonómero, en donde

- (a) la relación de pesos del comonómero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero / (comonómero + propileno)) es por lo menos del 2,0% en peso,  
 (b) dicho copolímero de propileno comprende una fracción que tiene un espesor laminar de más de 9,0 nm,  
 (c) dicha fracción con un espesor laminar de más de 9,0 nm tiene una entalpía de fusión [J/g] mayor que cada fracción con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm,  
 (d) dichas fracciones se determinan mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST), en donde el copolímero de propileno

- (i) se funde a 225 °C durante 5 minutos,  
 (ii) a continuación se enfría con 80 °C/minuto a 145 °C,  
 (iii) se mantiene durante 2 horas a 145 °C,  
 (iv) a continuación se enfría con 80 °C/minuto a 135 °C  
 (v) se mantiene durante 2 horas a 135 °C,  
 (vi) a continuación se enfría con 80 °C/minuto a 125 °C  
 (vii) se mantiene durante 2 horas a 125 °C,  
 (viii) a continuación se enfría con 80 °C/minuto a 115 °C  
 (ix) se mantiene durante 2 horas a 115 °C,  
 (x) a continuación se enfría con 80 °C/minuto a 105 °C  
 (xi) se mantiene durante 2 horas a 105 °C,  
 (xii) a continuación se enfría hasta -10 °C, es decir se enfría a -10 °C con velocidad de enfriamiento máxima por medio de una unidad de compresión-refrigeración  
 (xiii) a continuación se calienta a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto hasta 200 °C obteniendo una curva de fusión de dicho copolímero de propileno enfriado

- (c) el mínimo absoluto y los mínimos relativos de dicha curva de fusión se convierten en el espesor laminar de acuerdo con la ecuación de Thomson-Gibbs (Ec. 1)

$$T_m = T_0 \left( 1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_0 \cdot L} \right) \quad (1)$$

en donde  
 $T_0 = 457 \text{ K}$ ,  
 $\Delta H_0 = 184 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ,  
 $\sigma = 0,0496 \text{ J/m}^2$   
 $T_m$  es la temperatura medida (K) y  
 $L$  es el espesor laminar (nm), y  
 en donde

- (i) el mínimo absoluto indica el espesor laminar de la fracción que tiene un espesor laminar mayor que 9,0 nm y  
 (ii) los mínimos relativos indican el espesor laminar de las fracciones que tienen un espesor laminar por debajo de 9,0 nm, y  
 (f) la entalpía de fusión [J/g] de cada fracción se define por medio del área por encima de cada mínimo de la curva de fusión.

El método de medición exacto de la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST), en particular la determinación de la entalpía de fusión [J/g], se ofrece en la sección de ejemplos.

Sorprendentemente, se ha observado que copolímeros de propileno con dichas características presentan propiedades superiores en comparación con los copolímeros de propileno conocidos en la técnica. Especialmente los copolímeros de propileno de la presente invención tienen un comportamiento superior de resistencia al impacto y de fragilidad en comparación con copolímeros de propileno disponibles comercialmente (véanse las Figuras 17 y 18). Por otra parte, los copolímeros de propileno mantienen, en un intervalo amplio de contenido de comonómeros, en un nivel elevado su transparencia en términos de turbidez (Figura 20). Además, el contenido de comonómeros influye menos en la

temperatura de fusión y cristalización de los copolímeros de propileno de la invención, y las mismas se mantienen en un nivel alto (véanse las Figuras 11 a 14). De este modo, el copolímero de propileno combina la ventaja de una adherencia reducida, es decir, una mejor procesabilidad, y unas propiedades mecánicas potenciadas, por ejemplo, en términos de resistencia al impacto mejorada.

5

El primer requisito según la primera realización de la presente invención es que el copolímero de propileno comprenda, junto a propileno, una cierta cantidad de comonómero que sea una  $\alpha$ -olefina. Las  $\alpha$ -olefinas preferidas se seleccionan del grupo consistente en etileno,  $C_4$   $\alpha$ -olefina,  $C_5$   $\alpha$ -olefina,  $C_6$   $\alpha$ -olefina a  $C_8$   $\alpha$ -olefina, se seleccionan más preferentemente del grupo consistente en etileno, 1-buteno, 1-hepteno, 1-hexeno y 1-octeno, todavía más preferentemente se seleccionan del grupo consistente en etileno y  $C_4$   $\alpha$ -olefina, aun más preferentemente se seleccionan del grupo consistente en etileno y 1-buteno, y de la forma más preferente etileno. El copolímero de propileno puede comprender mezclas de los comonómeros antes mencionados, aunque se prefiere que el copolímero de propileno comprenda solamente una especie de  $\alpha$ -olefina como comonómero. En la realización más preferida, el copolímero de propileno comprende solamente propileno y etileno.

15

La cantidad de comonómero presente en el copolímero de propileno debe ser por lo menos del 2,0% en peso para obtener las propiedades deseadas en particular con respecto a las propiedades mecánicas, como una resistencia al impacto superior. De forma más precisa, la relación de pesos del comonómero (que es una  $\alpha$ -olefina según se ha definido anteriormente) con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)) es por lo menos 2,0% en peso, más preferentemente es por lo menos 3,0% en peso y todavía más preferentemente es por lo menos 5,0% en peso. Por otro lado, el comonómero preferentemente no debería ser demasiado elevado, sino el polímero podría perder su rigidez. Por consiguiente, la relación de pesos del comonómero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)) preferentemente no superará el 30,0% en peso, más preferentemente no superará el 15,0% en peso, todavía más preferentemente no superará el 10,0% en peso y aun más preferentemente no superará el 8,0% en peso. Los intervalos preferidos son entre el 2,0 y el 20,0% en peso, más preferido es entre el 2,0 y el 12,0% en peso, aun más preferido es entre el 2,0 y el 10,0% en peso, todavía más preferido es entre el 3,00 y el 10,0% en peso, aun todavía más preferido es entre el 3,0 y el 8,0% en peso, y el más preferido es entre el 5,0 y el 7,0% en peso. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno según esta invención sea un copolímero de propileno aleatorio. El contenido de comonómeros se puede determinar con espectroscopia infrarroja con FT, según se describe posteriormente en la sección de ejemplos.

20

25

30

Además, el copolímero de propileno según esta invención se especifica adicionalmente por su distribución del espesor laminar. La técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST) proporciona una posibilidad de determinar la distribución del espesor laminar. El método de medición preciso se especifica en la sección de ejemplos (en particular, la definición del espesor laminar de cada fracción y su entalpía de fusión). De este modo, cantidades bastante altas (entalpía de fusión [J/g] bastante alta) de fracciones poliméricas que cristalizan a temperaturas elevadas indican una cantidad bastante alta de láminas gruesas.

35

40

Se ha reconocido que el equilibrio mejorado entre las propiedades mecánicas y de procesado se puede lograr únicamente con una nueva clase de copolímero de propileno que presenta una distribución específica del espesor laminar, es decir, un copolímero de propileno que comprende una fracción con un espesor laminar mayor que 9,0 nm. Más preferentemente, el copolímero de propileno comprende una fracción con un espesor laminar mayor que 9,2 nm, todavía más preferentemente mayor que 9,5 nm. Los intervalos preferidos para dicha fracción son entre 9,0 y 12,0 nm, siendo más preferido entre 9,2 y 11,0 nm.

45

Otro requisito de la fracción antes definida es que represente la fracción más grande de todas las fracciones, en particular en comparación con las fracciones con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm, del copolímero de propileno. Por consiguiente, el copolímero de propileno comprende una fracción con un espesor laminar mayor que 9,0 nm (los otros valores preferidos para el espesor laminar se han proporcionado anteriormente) que presenta una entalpía de fusión [J/g] mayor que cada fracción laminar con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm. Más preferentemente, la fracción con un espesor laminar mayor que 9,0 nm presenta una entalpía de fusión mayor que 20,0 J/g, todavía más preferentemente mayor que 21,0 J/g. En relación con las fracciones por debajo de 9,0 nm, se prefiere que las mismas presenten una entalpía de fusión no mayor que 30,0 J/g. En particular, se prefiere que las fracciones con un espesor laminar en el intervalo de entre 6,5 y 9,0 nm presenten una entalpía de fusión en el intervalo de entre 15,0 y 30,0 J/g.

50

55

El copolímero de propileno según esta invención se define además por la distribución de la longitud de su secuencia isotáctica.

60

La medición de la distribución de la longitud de la secuencia isotáctica se realiza en la presente invención usando la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) (la descripción exacta se proporciona en la parte experimental), que fracciona copolímeros de propileno de acuerdo con las diferencias de solubilidad. Se ha demostrado claramente, para polímeros de propileno, que la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) fracciona el polímero de propileno de acuerdo con las secuencias cristalizables más largas de la

cadena, que se incrementa casi linealmente con la temperatura de elución (P. Ville et al., *Polymer* 42 (2001) 1953-1967). Por lo tanto, cuanto mayor sea la temperatura máxima más largas serán las secuencias isotácticas. Los resultados mostraron además que la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) no fracciona estrictamente polipropileno de acuerdo con la tacticidad sino de acuerdo con las secuencias cristalizables más largas de la cadena. Por tanto, la solubilidad de una cadena polimérica de polipropileno se ve afectada únicamente por la concentración y distribución de defectos estéricos. Hasta el momento, la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) es un método apropiado para caracterizar adicionalmente el copolímero de propileno de la invención.

De este modo, se prefiere que el copolímero de propileno posea una curva de distribución de la longitud media de la cadena isotáctica caracterizada por al menos dos máximos diferenciados, es decir, que las unidades comonoméricas no estén distribuidas equitativamente entre las cadenas individuales del copolímero de propileno. Por consiguiente, se prefiere que la curva de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) del copolímero de propileno de la invención comprenda por lo menos dos máximos locales

- (a) un máximo absoluto por encima de 100 °C, más preferentemente entre 100 y 110 °C, y,  
 (b) un máximo relativo entre 50 y 85 °C, más preferentemente entre 55 y 80 °C, y aun más preferentemente entre 60 y 80 °C.

Más preferentemente, el área por debajo del máximo absoluto de la función de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) está en el intervalo de entre el 50 y 85% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 50 y el 80% en peso y aun más preferentemente en el intervalo de entre el 55 y el 80% en peso. Con respecto al área por debajo del máximo relativo de la función de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) según se ha definido anteriormente, se prefiere que la misma esté en el intervalo de entre el 10 y el 30% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 10 y el 25% en peso.

Por otra parte, se prefiere que el copolímero de propileno tenga solubles en xileno de cierta magnitud, es decir, de por lo menos el 2,0% en peso. Los solubles en xileno son la parte del polímero soluble en xileno frío, determinada mediante disolución en xileno hirviendo y dejando que la parte insoluble cristalice a partir de la solución que se enfría (para el método, consúltese más adelante en la parte experimental). La fracción de solubles en xileno contiene cadenas poliméricas de baja estereo-regularidad y es una indicación de la cantidad de áreas no cristalinas.

Preferentemente, el copolímero de propileno tiene solubles en xileno de más del 3,0% en peso, más preferentemente de más del 4,0% en peso y aun más preferentemente de más del 6,0% en peso. Por otro lado, la cantidad de solubles en xileno no debería ser demasiado elevada puesto que representan un riesgo de contaminación potencial. Por consiguiente, se prefiere que los solubles en xileno no sean mayores que el 40,0% en peso, todavía más preferentemente no mayores que el 35,0% en peso y aun más preferentemente no mayores que el 20,0% en peso. En realizaciones preferidas, los solubles en xileno están en el intervalo de entre el 5,0 y el 40,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 6,0 y el 30,0% en peso y todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 6,0 y el 20,0% en peso, por ejemplo entre el 6,5 y el 10% en peso.

Adicionalmente, se valora que la fracción soluble en xileno del copolímero de propileno de la invención esté caracterizada por una viscosidad intrínseca bastante elevada. Los copolímeros de propileno comunes tienen normalmente fracciones solubles en xileno con una viscosidad intrínseca bastante baja, lo cual se refleja en un aumento de la adherencia, que deriva en un ensuciamiento del reactor.

La viscosidad intrínseca es una medida de la capacidad de un polímero en solución para potenciar la viscosidad de dicha solución. El comportamiento de viscosidad de sustancias macromoleculares en solución es uno de los planteamientos usados más frecuentemente para la caracterización. El número de viscosidad intrínseca se define como el valor límite de la relación viscosidad específica/concentración a concentración cero. Así, resulta necesario hallar la viscosidad a concentraciones diferentes y, a continuación, extrapolar a concentración cero. La variación del número de viscosidad con la concentración depende del tipo de molécula así como del disolvente. En general, la viscosidad intrínseca de sustancias macromoleculares lineales está relacionada con el peso molecular o grado de polimerización. Con macromoléculas, las mediciones del número de viscosidad proporcionan un método para la determinación rápida del peso molecular cuando se ha establecido la relación entre viscosidad y peso molecular. La viscosidad intrínseca en la presente invención se mide de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).

Por consiguiente, el copolímero de propileno según esta invención cumple preferentemente la ecuación (2), más preferentemente la ecuación (2a), aun más preferentemente la ecuación (2b), todavía más preferentemente la ecuación (2c), aun todavía más preferentemente la ecuación (2d), por ejemplo, la ecuación (2e)

$$\begin{aligned} \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3085 \cdot \text{IV [dl/g]} &> -0,1143 && (2) \\ \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3085 \cdot \text{IV [dl/g]} &> -0,1101 && (2a) \\ \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3085 \cdot \text{IV [dl/g]} &> -0,0501 && (2b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,31 \cdot \text{IV [dl/g]} &> -0,05 && (2c) \\ \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3 \cdot \text{IV [dl/g]} &> -0,2 && (2d) \\ \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3 \cdot \text{IV [dl/g]} &> -0,1 && (2e) \end{aligned}$$

5 en donde

IV (XS) es la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno del copolímero de polipropileno medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 y

IV es la viscosidad intrínseca del copolímero de polipropileno total, medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1.

10

Tal como puede observarse a partir de la figura 7, las ecuaciones (2), (2a), (2b), (2c), (2d) y (2e), definen respectivamente de una manera sencilla las ventajas de la invención. Los copolímeros de propileno de la invención tienen una fracción soluble en xileno con una viscosidad intrínseca significativamente superior en comparación con los copolímeros de propileno conocidos que son estado de la técnica. Esta propiedad positiva se alcanza con independencia del contenido de comonómeros presente en el copolímero de propileno de la presente invención.

15

Por otra parte, los valores altos de viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de los copolímeros de propileno de la invención se alcanzan también en un intervalo amplio del índice de fluidez (*melt flow rate*). Esto se pone en evidencia fácilmente a partir de la figura 8. De este modo, se prefiere que el copolímero de propileno de la presente invención cumpla la ecuación (3), más preferentemente la ecuación (3a), aun más preferentemente la ecuación (3b), todavía más preferentemente (3c),

20

$$\begin{aligned} \text{IV (XS) [dl/g]} + 0,0083 \text{ MFR [g/10 min]} &> 0,601 && (3) \\ \text{IV (XS) [dl/g]} + 0,0083 \text{ MFR [g/10 min]} &> 0,621 && (3a) \\ \text{IV (XS) [dl/g]} + 0,0083 \text{ MFR [g/10 min]} &> 0,641 && (3b) \\ \text{IV (XS) [dl/g]} + 0,01 \text{ MFR [g/10 min]} &> 0,64 && (3c) \end{aligned}$$

25

en donde

30

IV (XS) es la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de dicho copolímero de polipropileno, medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, y

MFR es el índice de fluidez medido de acuerdo con la ISO 1133 a 230 °C y 2,16 kg de carga.

35

Adicionalmente, se prefiere que la fracción soluble en xileno del copolímero de propileno de la invención según se define en el presente documento tenga una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,4 dl/g, más preferentemente de por lo menos 0,5 dl/g. Por otra parte, se valora que la viscosidad intrínseca del copolímero de propileno total alcance un cierto valor. Así, se prefiere que la viscosidad intrínseca del copolímero de propileno total sea por lo menos 1,0 dl/g, más preferentemente por lo menos 1,2 dl/g.

40

En una segunda realización de la presente invención, se proporciona un copolímero de propileno que comprende unidades monoméricas de propileno y por lo menos otra  $\alpha$ -olefina como comonómero, en donde

45

(a) la relación de pesos del comonómero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)) es por lo menos del 2,0% en peso, y

(a) la curva de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) de dicho copolímero de propileno comprende por lo menos dos máximos locales

50

- (i) un máximo absoluto por encima de 100 °C, y
- (ii) un máximo relativo entre 50 y 80 °C.

55

Sorprendentemente, se ha observado que los copolímeros de propileno con dichas características presentan propiedades superiores en comparación con los copolímeros de propileno conocidos en la técnica. Especialmente, los copolímeros de propileno de la presente invención presentan un comportamiento superior de resistencia al impacto y de fragilidad en comparación con copolímeros de propileno disponibles comercialmente (véanse las Figuras 17, 18). Por otra parte, los copolímeros de propileno mantienen en un nivel elevado, en un intervalo amplio de contenido de comonómeros, su transparencia en términos de turbidez (Figura 20). Además, el contenido de comonómeros influye menos en la temperatura de fusión y cristalización de los copolímeros de propileno de la invención, y las mismas se mantienen en un nivel alto (véanse las Figuras 11 a 14). De este modo, el copolímero de propileno combina la ventaja de una adherencia reducida, es decir, una mejor procesabilidad, y unas propiedades mecánicas mejoradas, por ejemplo, en términos de resistencia al impacto mejorada.

60

El primer requisito de acuerdo con la segunda realización de la presente invención es que el copolímero de propileno comprenda, junto a propileno, una cierta cantidad de comonómero que sea una  $\alpha$ -olefina. Las  $\alpha$ -olefinas preferidas se

5 seleccionan del grupo consistente en etileno, C<sub>4</sub> α-olefina, C<sub>5</sub> α-olefina y C<sub>6</sub> α-olefina a C<sub>8</sub> α-olefina, se seleccionan más preferentemente del grupo consistente en etileno, 1-buteno, 1-hepteno, 1-hexeno y 1-octeno, todavía más preferentemente se seleccionan del grupo consistente en etileno y C<sub>4</sub> α-olefina, aún más preferentemente se seleccionan del grupo consistente en etileno y 1-buteno, y de la forma más preferente etileno. El copolímero de propileno puede comprender mezclas de los comonomeros antes mencionados, aunque se prefiere que el copolímero de propileno comprenda solamente una especie de α-olefina como comonomero. En la realización más preferida, el copolímero de propileno comprende solamente propileno y etileno.

10 La cantidad de comonomero presente en el copolímero de propileno debe ser por lo menos del 2,0% en peso para obtener las propiedades deseadas en particular con respecto a las propiedades mecánicas, como una resistencia al impacto superior. De forma más precisa, la relación de pesos del comonomero (que es una α-olefina según se ha definido anteriormente) con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonomero/(comonomero + propileno)) es por lo menos 2,0% en peso, más preferentemente es por lo menos 3,0% en peso y todavía más preferentemente es por lo menos 5,0% en peso. Por otro lado, el comonomero preferentemente no debería ser demasiado elevado, sino el polímero podría perder su rigidez. Por consiguiente, la relación de pesos del comonomero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonomero/(comonomero + propileno)) preferentemente no superará el 30,0% en peso, más preferentemente no superará el 15,0% en peso, todavía más preferentemente no superará el 10,0% en peso y aun más preferentemente no superará el 8,0% en peso. Los intervalos preferidos son entre el 2,0 y el 20,0% en peso, más preferido es entre el 2,0 y el 12,0% en peso, aun más preferido es entre el 2,0 y el 10,0% en peso, todavía más preferido es entre el 3,0 y el 10,0% en peso, aún todavía más preferido es entre el 3,0 y el 8,0% en peso, y el más preferido es entre el 5,0 y el 7,0% en peso. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno según esta invención sea un copolímero de propileno aleatorio. El contenido de comonomeros se puede determinar con espectroscopia infrarroja con FT, según se describe posteriormente en la sección de ejemplos.

25 El copolímero de propileno según esta invención se define además preferentemente por la distribución de la longitud de su secuencia isotáctica.

30 La medición de la distribución de la longitud de la secuencia isotáctica se realiza en la presente invención usando la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) (la descripción exacta se proporciona en la parte experimental), que fracciona copolímeros de propileno de acuerdo con las diferencias de solubilidad. Se ha demostrado claramente, para polímeros de propileno, que la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) fracciona el polímero de propileno de acuerdo con las secuencias cristalizables más largas de la cadena, que se incrementa casi linealmente con la temperatura de elución (P. Ville et al., Polymer 42 (2001) 1953-1967). Por lo tanto, cuanto mayor sea la temperatura máxima más largas serán las secuencias isotácticas. Los resultados mostraron además que la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) no fracciona estrictamente polipropileno de acuerdo con la tacticidad sino de acuerdo con las secuencias cristalizables más largas de la cadena. Por tanto, la solubilidad de una cadena polimérica de polipropileno se ve afectada únicamente por la concentración y distribución de defectos estéricos. Hasta el momento, la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) es un método apropiado para caracterizar adicionalmente el copolímero de propileno de la invención.

45 El copolímero de propileno según la presente invención difiere con respecto a copolímeros de propileno conocidos, en su función de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) (véanse las Figuras 4 y 5). El copolímero de propileno de la invención posee una curva de distribución de la longitud media de la cadena isotáctica caracterizada por al menos dos máximos diferenciados, es decir, las unidades comonoméricas no están distribuidas equitativamente entre las cadenas individuales del copolímero de propileno. Por consiguiente, se prefiere que la curva de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) del copolímero de propileno de la invención comprenda por lo menos dos máximos locales

- 50
- (i) un máximo absoluto por encima de 100 °C, más preferentemente entre 100 y 110 °C, y,
  - (ii) un máximo relativo entre 50 y 85 °C, más preferentemente entre 55 y 80 °C, y aún más preferentemente entre 60 y 80 °C.

55 Más preferentemente, el área por debajo del máximo absoluto de la función de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) está en el intervalo de entre el 50 y el 85% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 50 y el 80% en peso y aún más preferentemente en el intervalo de entre el 55 y el 80% en peso. Con respecto al área por debajo del máximo relativo de la función de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) según se ha definido anteriormente, se prefiere que la misma esté en el intervalo de entre el 10 y el 30% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 10 y el 25% en peso.

60 Además, el copolímero de propileno según esta invención se especifica además preferentemente por su distribución del espesor laminar. La técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST) proporciona una posibilidad de determinar la distribución del espesor laminar. El método de medición preciso se especifica en la sección de ejemplos (en particular,

la definición del espesor laminar de cada fracción y su entalpía de fusión). De este modo, cantidades bastante altas (entalpía de fusión [J/g] bastante alta) de fracciones poliméricas que cristalizan a temperaturas elevadas indican una cantidad bastante alta de láminas gruesas.

5 Se ha reconocido que el equilibrio mejorado entre las propiedades mecánicas y de procesado se puede lograr con un copolímero de propileno que presenta una distribución específica del espesor laminar, es decir, un copolímero de propileno que comprende una fracción con un espesor laminar mayor que 9,0 nm. Más preferentemente, el copolímero de propileno comprende una fracción con un espesor laminar mayor que 9,2 nm, todavía más preferentemente mayor que 9,5 nm. Los intervalos preferidos para dicha fracción son entre 9,0 y 12,0 nm, siendo más preferido entre 9,2 y 11,0 nm.

Otro requisito de la fracción antes definida es que represente la fracción más grande de todas las fracciones, en particular en comparación con las fracciones con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm, del copolímero de propileno. Por consiguiente, el copolímero de propileno comprende una fracción con un espesor laminar mayor que 9,0 nm (los otros valores preferidos para el espesor laminar se han proporcionado anteriormente) que presenta una entalpía de fusión [J/g] mayor que cada fracción laminar con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm. Más preferentemente, la fracción con un espesor laminar mayor que 9,0 nm presenta una entalpía de fusión mayor que 20,0 J/g, todavía más preferentemente mayor que 21,0 J/g. En relación con las fracciones por debajo de 9,0 nm, se prefiere que las mismas presenten una entalpía de fusión no mayor que 30,0 J/g. En particular, se prefiere que las fracciones con un espesor laminar en el intervalo de entre 6,5 y 9,0 nm presenten una entalpía de fusión en el intervalo de entre 15,0 y 30,0 J/g.

Por otra parte, se prefiere que el copolímero de propileno tenga solubles en xileno de cierta magnitud, es decir, de por lo menos el 2,0% en peso. Los solubles en xileno son la parte del polímero soluble en xileno frío, determinada mediante disolución en xileno hirviendo y dejando que la parte insoluble cristalice a partir de la solución que se enfría (para el método, consúltese más adelante en la parte experimental). La fracción de solubles en xileno contiene cadenas poliméricas de baja estereo-regularidad y es una indicación de la cantidad de áreas no cristalinas.

Preferentemente, el copolímero de propileno tiene solubles en xileno de más del 6,0% en peso. Por otro lado, la cantidad de solubles en xileno no debería ser demasiado elevada puesto que representan un riesgo de contaminación potencial. Por consiguiente, se prefiere que los solubles en xileno no sean mayores que el 40,0% en peso, todavía más preferentemente no mayores que el 35,0% en peso y aún más preferentemente no mayores que el 20,0% en peso. En realizaciones preferidas, los solubles en xileno están en el intervalo de entre el 5,0 y el 40,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 6,0 y el 30,0% en peso y todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 6,0 y el 20,0% en peso.

Adicionalmente, se valora que la fracción soluble en xileno del copolímero de propileno de la invención esté caracterizada por una viscosidad intrínseca bastante elevada. Los copolímeros de propileno comunes tienen normalmente fracciones solubles en xileno con una viscosidad intrínseca bastante baja, lo cual se refleja en un aumento de la adherencia, que deriva en un ensuciamiento del reactor.

La viscosidad intrínseca es una medida de la capacidad de un polímero en solución para potenciar la viscosidad de dicha solución. El comportamiento de viscosidad de sustancias macromoleculares en solución es uno de los planteamientos usados más frecuentemente para la caracterización. El número de viscosidad intrínseca se define como el valor límite de la relación viscosidad específica/concentración a concentración cero. Así, resulta necesario hallar la viscosidad a concentraciones diferentes y, a continuación, extrapolar a concentración cero. La variación del número de viscosidad con la concentración depende del tipo de molécula así como del disolvente. En general, la viscosidad intrínseca de sustancias macromoleculares lineales está relacionada con el peso molecular o grado de polimerización. Con macromoléculas, las mediciones del número de viscosidad proporcionan un método para la determinación rápida del peso molecular cuando se ha establecido la relación entre viscosidad y peso molecular. La viscosidad intrínseca en la presente invención se mide de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).

Por consiguiente, el copolímero de propileno según esta invención cumple preferentemente la ecuación (2), más preferentemente la ecuación (2a), aún más preferentemente la ecuación (2b), todavía más preferentemente la ecuación (2c), aún todavía más preferentemente la ecuación (2d), por ejemplo, la ecuación (2e)

$$\begin{aligned}
 & \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3085 \cdot \text{IV [dl/g]} > -0,1143 & (2) \\
 & \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3085 \cdot \text{IV [dl/g]} > -0,1101 & (2a) \\
 & \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3085 \cdot \text{IV [dl/g]} > -0,0501 & (2b) \\
 & \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,31 \cdot \text{IV [dl/g]} > -0,05 & (2c) \\
 & \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3 \cdot \text{IV [dl/g]} > -0,2 & (2d) \\
 & \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3 \cdot \text{IV [dl/g]} > -0,1 & (2e)
 \end{aligned}$$

en donde



IV (XS) es la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno del copolímero de polipropileno medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 y

IV es la viscosidad intrínseca del copolímero de polipropileno total, medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1.

5 Tal como puede observarse a partir de la figura 7, las ecuaciones (2), (2a), (2b), (2c), (2d) y (2e), definen respectivamente de una manera sencilla las ventajas de la invención. Los copolímeros de propileno de la invención tienen una fracción soluble en xileno con una viscosidad intrínseca significativamente superior en comparación con los copolímeros de propileno conocidos que son estado de la técnica. Esta propiedad positiva se alcanza con independencia del contenido de comonómeros presente en el copolímero de propileno de la presente invención.

10 Por otra parte, los valores altos de viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de los copolímeros de propileno de la invención se alcanzan también en un intervalo amplio del índice de fluidez (*melt flow rate*). Esto se pone en evidencia fácilmente a partir de la figura 8. De este modo, se prefiere que el copolímero de propileno de la presente invención cumpla la ecuación (3), más preferentemente la ecuación (3a), todavía más preferentemente la ecuación (3b), aún más preferentemente (3c),

$$\begin{aligned} \text{IV (XS) [dl/g] + 0,0083 MFR [g/10 min] > 0,601} & \quad (3) \\ \text{IV (XS) [dl/g] + 0,0083 MFR [g/10 min] > 0,621} & \quad (3a) \\ \text{IV (XS) [dl/g] + 0,0083 MFR [g/10 min] > 0,641} & \quad (3b) \\ \text{IV (XS) [dl/g] + 0,01 MFR [g/10 min] > 0,64} & \quad (3c) \end{aligned}$$

en donde

25 IV (XS) es la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de dicho copolímero de polipropileno, medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, y MFR es el índice de fluidez medido de acuerdo con la ISO 1133 a 230 °C y 2,16 kg de carga.

30 Adicionalmente, se prefiere que la fracción soluble en xileno del copolímero de propileno de la invención según se define en el presente documento tenga una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,4 dl/g, más preferentemente de por lo menos 0,5 dl/g. Por otra parte, se valora que la viscosidad intrínseca del copolímero de propileno total alcance un cierto valor. Así, se prefiere que la viscosidad intrínseca del copolímero de propileno total sea por lo menos 1,0 dl/g, más preferentemente por lo menos 1,2 dl/g.

35 En una tercera realización de la presente invención, se proporciona un copolímero de propileno que comprende unidades monoméricas de propileno y por lo menos otra  $\alpha$ -olefina como comonómero, en donde

- (a) la relación de pesos de la  $\alpha$ -olefina con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)) es por lo menos del 2,0% en peso,
  - 40 (b) dicho copolímero de propileno comprende una fracción soluble en xileno (XS) de por lo menos el 2,0% en peso, y
  - (c) dicho copolímero de polipropileno cumple la ecuación 2
- $$\text{IV (XS) [dl/g] - 0,3085 \cdot IV [dl/g] > -0,1143} \quad (2)$$

45 en donde IV (XS) es la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de dicho copolímero de polipropileno medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 y IV es la viscosidad intrínseca del copolímero de polipropileno total, medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1.

50 Sorprendentemente, se ha observado que copolímeros de propileno con dichas características presentan propiedades superiores en comparación con los copolímeros de propileno conocidos en la técnica. Especialmente los copolímeros de propileno de la presente invención tienen un comportamiento superior de resistencia al impacto y de fragilidad en comparación con copolímeros de propileno disponibles comercialmente (véanse las Figuras 17, 18). Por otra parte, los copolímeros de propileno mantienen, en un intervalo amplio de contenido de comonómeros, en un nivel elevado su transparencia en términos de turbidez (Figura 20). Además, el contenido de comonómeros influye menos en la temperatura de fusión y cristalización de los copolímeros de propileno de la invención, y las mismas se mantienen en un nivel alto (véanse las Figuras 11 a 14). De este modo, el copolímero de propileno combina la ventaja de una adherencia reducida, es decir, una mejor procesabilidad, y unas propiedades mecánicas potenciadas, por ejemplo, en términos de resistencia al impacto mejorada.

El primer requisito según la tercera realización de la presente invención es que el copolímero de propileno comprenda, junto a propileno, una cierta cantidad de comonómero que sea una  $\alpha$ -olefina. Las  $\alpha$ -olefinas preferidas se seleccionan del grupo consistente en etileno, C<sub>4</sub>  $\alpha$ -olefina, C<sub>5</sub>  $\alpha$ -olefina, y C<sub>6</sub>  $\alpha$ -olefina a C<sub>8</sub>  $\alpha$ -olefina, se seleccionan más

preferentemente del grupo consistente en etileno, 1-buteno, 1-hepteno, 1-hexeno y 1-octeno, todavía más preferentemente se seleccionan del grupo consistente en etileno y C<sub>4</sub> α-olefina, aun más preferentemente se seleccionan del grupo consistente en etileno y 1-buteno, y de la forma más preferente etileno. El copolímero de propileno puede comprender mezclas de los comonómeros antes mencionados, aunque se prefiere que el copolímero de propileno comprenda solamente una especie de α-olefina como comonómero. En la realización más preferida, el copolímero de propileno comprende solamente propileno y etileno.

La cantidad de comonómero presente en el copolímero de propileno debe ser por lo menos del 2,0% en peso para obtener las propiedades deseadas en particular con respecto a las propiedades mecánicas, como una resistencia al impacto superior. De forma más precisa, la relación de pesos del comonómero (que es una α-olefina según se ha definido anteriormente) con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)) es por lo menos 2,0% en peso, más preferentemente es por lo menos 3,0% en peso y todavía más preferentemente es por lo menos 5,0% en peso. Por otro lado, el comonómero preferentemente no debería ser demasiado elevado, sino el polímero podría perder su rigidez. Por consiguiente, la relación de pesos del comonómero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)) preferentemente no superará el 30,0% en peso, más preferentemente no superará el 15,0% en peso, todavía más preferentemente no superará el 10,0% en peso y aun más preferentemente no superará el 8,0% en peso. Los intervalos preferidos son entre el 2,0 y el 20,0% en peso, más preferido es entre el 2,0 y el 12,0% en peso, aún más preferido es entre el 2,0 y el 10,0% en peso, todavía más preferido es entre el 3,0 y el 10,0% en peso, aún más preferido es entre el 3,0 y el 8,0% en peso, y el más preferido es entre el 5,0 y el 7,0% en peso. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno según esta invención sea un copolímero de propileno aleatorio. El contenido de comonómeros se puede determinar con espectroscopia infrarroja con FT, según se describe posteriormente en la sección de ejemplos.

Por otra parte, se requiere que el copolímero de propileno tenga solubles en xileno de cierta magnitud, es decir, de por lo menos el 2,0% en peso. Los solubles en xileno son la parte del polímero soluble en xileno frío, determinada mediante disolución en xileno hirviendo y dejando que la parte insoluble cristalice a partir de la solución que se enfría (para el método, consúltese más adelante en la parte experimental). La fracción de solubles en xileno contiene cadenas poliméricas de baja estereo-regularidad y es una indicación de la cantidad de áreas no cristalinas.

Preferentemente, el copolímero de propileno tiene solubles en xileno mayores que el 6,0% en peso. Por otro lado, la cantidad de solubles en xileno no debería ser demasiado elevada puesto que los mismos representan un riesgo potencial de contaminación. Por consiguiente, se prefiere que los solubles en xileno no sean mayores que el 40,0% en peso, todavía más preferentemente no mayores que el 35,0% en peso y aun más preferentemente no mayores que el 20,0% en peso. En realizaciones preferidas, los solubles en xileno están en el intervalo de entre el 5,0 y el 40,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 6,0 y el 30,0% en peso y todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 6,0 y el 20,0% en peso.

Tal como se ha mencionado anteriormente, se requiere que la fracción soluble en xileno del copolímero de propileno de la invención esté caracterizada por una viscosidad intrínseca bastante alta. Los copolímeros de propileno comunes tienen normalmente fracciones solubles en xileno con una viscosidad intrínseca bastante baja, lo cual se refleja en un aumento de la adherencia, que deriva en un ensuciamiento del reactor.

La viscosidad intrínseca es una medida de la capacidad de un polímero en solución para potenciar la viscosidad de dicha solución. El comportamiento de viscosidad de sustancias macromoleculares en solución es uno de los planteamientos usados más frecuentemente para la caracterización. El número de viscosidad intrínseca se define como el valor límite de la relación viscosidad específica/concentración a concentración cero. Así, resulta necesario hallar la viscosidad a concentraciones diferentes y, a continuación, extrapolar a concentración cero. La variación del número de viscosidad con la concentración depende del tipo de molécula así como del disolvente. En general, la viscosidad intrínseca de sustancias macromoleculares lineales está relacionada con el peso molecular o grado de polimerización. Con macromoléculas, las mediciones del número de viscosidad proporcionan un método para la determinación rápida del peso molecular cuando se ha establecido la relación entre viscosidad y peso molecular. La viscosidad intrínseca en la presente invención se mide de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).

Por consiguiente, el copolímero de propileno según esta invención cumple la ecuación (2), preferentemente la ecuación (2a), aún más preferentemente la ecuación (2b), todavía más preferentemente la ecuación (2c), aún todavía más preferentemente la ecuación (2d), por ejemplo, la ecuación (2e)

$$\begin{array}{ll}
 \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3085 \cdot \text{IV [dl/g]} > -0,1143 & (2) \\
 \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3085 \cdot \text{IV [dl/g]} > -0,1101 & (2a) \\
 \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3085 \cdot \text{IV [dl/g]} > -0,0501 & (2b) \\
 \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,31 \cdot \text{IV [dl/g]} > -0,05 & (2c) \\
 \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3 \cdot \text{IV [dl/g]} > -0,2 & (2d) \\
 \text{IV (XS) [dl/g]} - 0,3 \cdot \text{IV [dl/g]} > -0,1 & (2e)
 \end{array}$$

en donde

IV (XS) es la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno del copolímero de polipropileno medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 y

IV es la viscosidad intrínseca del copolímero de polipropileno total, medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1.

Tal como puede observarse a partir de la figura 7, las ecuaciones (2), (2a), (2b), (2c), (2d) y (2e), definen respectivamente de una manera sencilla las ventajas de la invención. Los copolímeros de propileno de la invención tienen una fracción soluble en xileno con una viscosidad intrínseca significativamente superior en comparación con los copolímeros de propileno conocidos que son estado de la técnica. Esta propiedad positiva se alcanza con independencia del contenido de comonomeros presente en el copolímero de propileno de la presente invención.

Por otra parte, los valores altos de viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de los copolímeros de propileno de la invención se alcanzan también en un intervalo amplio del índice de fluidez (*melt flow rate*). Esto se pone en evidencia fácilmente a partir de la figura 8. De este modo, se prefiere que el copolímero de propileno de la presente invención cumpla la ecuación (3), más preferentemente la ecuación (3a), todavía más preferentemente la ecuación (3b), aún más preferentemente (3c),

$$IV \text{ (XS) [dl/g]} + 0,0083 \text{ MFR [g/10 min]} > 0,601 \quad (3)$$

$$IV \text{ (XS) [dl/g]} + 0,0083 \text{ MFR [g/10 min]} > 0,621 \quad (3a)$$

$$IV \text{ (XS) [dl/g]} + 0,0083 \text{ MFR [g/10 min]} > 0,641 \quad (3b)$$

$$IV \text{ (XS) [dl/g]} + 0,01 \text{ MFR [g/10 min]} > 0,64 \quad (3c)$$

en donde

IV (XS) es la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de dicho copolímero de polipropileno, medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, y

MFR es el índice de fluidez medido de acuerdo con la ISO 1133 a 230 °C y 2,16 kg de carga.

Adicionalmente, se prefiere que la fracción soluble en xileno del copolímero de propileno de la invención según se define en el presente documento tenga una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,4 dl/g, más preferentemente de por lo menos 0,5 dl/g. Por otra parte, se valora que la viscosidad intrínseca del copolímero de propileno total alcance un cierto valor. Así, se prefiere que la viscosidad intrínseca del copolímero de propileno total sea por lo menos 1,0 dl/g, más preferentemente por lo menos 1,2 dl/g.

Además, el copolímero de propileno según esta invención se especifica adicionalmente de forma preferente por su distribución del espesor laminar. La técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST) proporciona una posibilidad de determinar la distribución del espesor laminar. El método de medición preciso se especifica en la sección de ejemplos (en particular, la definición del espesor laminar de cada fracción y su entalpía de fusión). De este modo, cantidades bastante altas (entalpía de fusión [J/g] bastante alta) de fracciones poliméricas que cristalizan a temperaturas elevadas indican una cantidad bastante alta de láminas gruesas.

Se ha reconocido que el equilibrio mejorado entre las propiedades mecánicas y de procesado se puede lograr con un copolímero de propileno que presenta una distribución específica del espesor laminar, es decir, un copolímero de propileno que comprende una fracción con un espesor laminar mayor que 9,0 nm. Más preferentemente, el copolímero de propileno comprende una fracción con un espesor laminar mayor que 9,2 nm, todavía más preferentemente mayor que 9,5 nm. Los intervalos preferidos para dicha fracción son entre 9,0 y 12,0 nm, siendo más preferido entre 9,2 y 11,0 nm.

Otro requisito de la fracción antes definida es que represente la fracción más grande de todas las fracciones, en particular en comparación con las fracciones con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm, del copolímero de propileno. Por consiguiente, el copolímero de propileno comprende una fracción con un espesor laminar mayor que 9,0 nm (los otros valores preferidos para el espesor laminar se han proporcionado anteriormente) que presenta una entalpía de fusión [J/g] mayor que cada fracción laminar con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm. Más preferentemente, la fracción con un espesor laminar mayor que 9,0 nm presenta una entalpía de fusión mayor que 20,0 J/g, todavía más preferentemente mayor que 21,0 J/g. En relación con las fracciones por debajo de 9,0 nm, se prefiere que las mismas presenten una entalpía de fusión no mayor que 30,0 J/g. En particular, se prefiere que las fracciones con un espesor laminar en el intervalo de entre 6,5 y 9,0 nm presenten una entalpía de fusión en el intervalo de entre 15,0 y 30,0 J/g.

El copolímero de propileno según esta invención se define además preferentemente por la distribución de la longitud de su secuencia isotáctica.

La medición de la distribución de la longitud de la secuencia isotáctica se realiza en la presente invención usando la

técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) (la descripción exacta se proporciona en la parte experimental), que fracciona copolímeros de propileno de acuerdo con las diferencias de solubilidad. Se ha demostrado claramente, para polímeros de propileno, que la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) fracciona el polímero de propileno de acuerdo con las secuencias cristalizables más largas de la cadena, que se incrementa casi linealmente con la temperatura de elución (P. Ville et al., *Polymer* 42 (2001) 1953-1967). Por lo tanto, cuanto mayor sea la temperatura máxima más largas serán las secuencias isotácticas. Los resultados mostraron además que la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) no fracciona estrictamente polipropileno de acuerdo con la tacticidad sino de acuerdo con las secuencias cristalizables más largas de la cadena. Por tanto, la solubilidad de una cadena polimérica de polipropileno se ve afectada únicamente por la concentración y distribución de defectos estéricos. Hasta el momento, la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) es un método apropiado para caracterizar adicionalmente el copolímero de propileno de la invención.

De este modo, se prefiere que el copolímero de propileno posea una curva de distribución de la longitud media de la cadena isotáctica caracterizada por al menos dos máximos diferenciados, es decir, que las unidades comonoméricas no estén distribuidas equitativamente entre las cadenas individuales del copolímero de propileno. Por consiguiente, se prefiere que la curva de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) del copolímero de propileno de la invención comprenda por lo menos dos máximos locales

- (i) un máximo absoluto por encima de 100 °C, más preferentemente entre 100 y 110 °C, y,
- (ii) un máximo relativo entre 50 y 85 °C, más preferentemente entre 55 y 80 °C, y aún más preferentemente entre 60 y 80 °C.

Más preferentemente, el área por debajo del máximo absoluto de la función de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) está en el intervalo de entre el 50 y el 85% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 50 y el 80% en peso y aún más preferentemente en el intervalo de entre el 55 y el 80% en peso. Con respecto al área por debajo del máximo relativo de la función de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) según se ha definido anteriormente, se prefiere que la misma esté en el intervalo de entre el 10 y el 30% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 10 y el 25% en peso.

En una cuarta realización de la presente invención, se proporciona un copolímero de propileno que comprende unidades monoméricas de propileno y por lo menos otra  $\alpha$ -olefina como comonomero, en donde

- (a) la relación de pesos de la  $\alpha$ -olefina con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonomero/(comonomero + propileno)) es por lo menos del 2,0% en peso,
- (b) dicho copolímero de propileno comprende una fracción soluble en xileno (XS) de por lo menos el 2,0% en peso, y
- (c) dicho copolímero de polipropileno cumple la ecuación 3

$$IV(XS) [dl/g] + 0,0083 MFR [g/10 minutos] > 0,601 \quad (3)$$

en donde

IV (XS) es la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de dicho copolímero de polipropileno medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 y MFR es el índice de fluidez medido de acuerdo con la ISO 1133 a 230 °C y 2,16 kg de carga.

Sorprendentemente, se ha observado que copolímeros de propileno con dichas características presentan propiedades superiores en comparación con los copolímeros de propileno conocidos en la técnica. Especialmente los copolímeros de propileno de la presente invención tienen un comportamiento superior de resistencia al impacto y de fragilidad en comparación con copolímeros de propileno disponibles comercialmente (véanse las Figuras 17, 18). Por otra parte, los copolímeros de propileno mantienen, en un intervalo amplio de contenido de comonomeros, en un nivel elevado su transparencia en términos de turbidez (Figura 20). Además, el contenido de comonomeros influye menos en la temperatura de fusión y cristalización de los copolímeros de propileno de la invención, y las mismas se mantienen en un nivel alto (véanse las Figuras 11 a 14). De este modo, el copolímero de propileno combina la ventaja de una adherencia reducida, es decir, una mejor procesabilidad, y unas propiedades mecánicas potenciadas, por ejemplo, en términos de resistencia al impacto mejorada.

El primer requisito según la cuarta realización de la presente invención es que el copolímero de propileno comprenda, junto a propileno, una cierta cantidad de comonomero que sea una  $\alpha$ -olefina. Las  $\alpha$ -olefinas preferidas se seleccionan del grupo consistente en etileno,  $C_4$   $\alpha$ -olefina,  $C_5$   $\alpha$ -olefina, y  $C_6$   $\alpha$ -olefina a  $C_8$   $\alpha$ -olefina, se seleccionan más preferentemente del grupo consistente en etileno, 1-buteno, 1-hepteno, 1-hexeno y 1-octeno, todavía más preferentemente se seleccionan del grupo consistente en etileno y  $C_4$   $\alpha$ -olefina, aun más preferentemente se seleccionan del grupo consistente en etileno y 1-buteno, y de la forma más preferente etileno. El copolímero de

propileno puede comprender mezclas de los comonómeros antes mencionados, aunque se prefiere que el copolímero de propileno comprenda solamente una especie de  $\alpha$ -olefina como comonómero. En la realización más preferida, el copolímero de propileno comprende solamente propileno y etileno.

5 La cantidad de comonómero presente en el copolímero de propileno debe ser por lo menos del 2,0% en peso para obtener las propiedades deseadas en particular con respecto a las propiedades mecánicas, como una resistencia al impacto superior. De forma más precisa, la relación de pesos del comonómero (que es una  $\alpha$ -olefina según se ha definido anteriormente) con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)) es por lo menos 2,0% en peso, más preferentemente es por lo menos 3,0%  
 10 en peso y todavía más preferentemente es por lo menos 5,0% en peso. Por otro lado, el comonómero preferentemente no debería ser demasiado elevado, sino el polímero podría perder su rigidez. Por consiguiente, la relación de pesos del comonómero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)) preferentemente no superará el 30,0% en peso, más preferentemente no superará el 15,0% en peso, todavía más preferentemente no superará el 10,0% en peso y aun más preferentemente no superará el 8,0%  
 15 en peso. Los intervalos preferidos son entre el 2,0 y el 20,0% en peso, más preferido es entre el 2,0 y el 12,0% en peso, aún más preferido es entre el 2,0 y el 10,0% en peso, todavía más preferido es entre el 3,0 y el 10,0% en peso, aún todavía más preferido es entre el 3,0 y el 8,0% en peso, y el más preferido es entre el 5,0 y el 7,0% en peso. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno según esta invención sea un copolímero de propileno aleatorio. El contenido de comonómeros se puede determinar con espectroscopia infrarroja con FT, según se describe posteriormente en la sección de ejemplos.

Por otra parte, se requiere que el copolímero de propileno tenga solubles en xileno de cierta magnitud, es decir, de por lo menos el 2,0% en peso. Los solubles en xileno son la parte del polímero soluble en xileno frío, determinada mediante disolución en xileno hirviendo y dejando que la parte insoluble cristalice a partir de la solución que se enfría (para el método, consúltese más adelante en la parte experimental). La fracción de solubles en xileno contiene cadenas poliméricas de baja estereo-regularidad y es una indicación de la cantidad de áreas no cristalinas.

Preferentemente, el copolímero de propileno tiene solubles en xileno mayores que el 6,0% en peso. Por otro lado, la cantidad de solubles en xileno no debería ser demasiado elevada puesto que los mismos representan un riesgo potencial de contaminación. Por consiguiente, se prefiere que los solubles en xileno no sean mayores que el 40,0% en peso, todavía más preferentemente no mayores que el 35,0% en peso y aun más preferentemente no mayores que el 20,0% en peso. En realizaciones preferidas, los solubles en xileno están en el intervalo de entre el 5,0 y el 40,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 6,0 y el 30,0% en peso y todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 6,0 y el 20,0% en peso.

Tal como se ha mencionado anteriormente, se requiere que la fracción soluble en xileno del copolímero de propileno de la invención esté caracterizada por una viscosidad intrínseca bastante alta. Los copolímeros de propileno comunes tienen normalmente fracciones solubles en xileno con una viscosidad intrínseca bastante baja, lo cual se refleja en un aumento de la adherencia, que deriva en un ensuciamiento del reactor.

La viscosidad intrínseca es una medida de la capacidad de un polímero en solución para potenciar la viscosidad de dicha solución. El comportamiento de viscosidad de sustancias macromoleculares en solución es uno de los planteamientos usados más frecuentemente para la caracterización. El número de viscosidad intrínseca se define como el valor límite de la relación viscosidad específica/concentración a concentración cero. Así, resulta necesario hallar la viscosidad a concentraciones diferentes y, a continuación, extrapolar a concentración cero. La variación del número de viscosidad con la concentración depende del tipo de molécula así como del disolvente. En general, la viscosidad intrínseca de sustancias macromoleculares lineales está relacionada con el peso molecular o grado de polimerización. Con macromoléculas, las mediciones del número de viscosidad proporcionan un método para la determinación rápida del peso molecular cuando se ha establecido la relación entre viscosidad y peso molecular. La viscosidad intrínseca en la presente invención se mide de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).

Por otra parte, los copolímeros de propileno de la invención no solamente presentarán una fracción soluble en xileno con valores de viscosidad intrínseca bastante altos sino que dichos copolímeros de propileno de la invención se pondrán obtener también en un intervalo amplio del índice de fluidez. Así, tal como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de propileno de la presente invención cumple la ecuación (3), más preferentemente la ecuación (3a), todavía más preferentemente la ecuación (3b), aún más preferentemente la ecuación (3c)

$$\begin{aligned}
 & \text{IV (XS) [dl/g] + 0,0083 MFR [g/10 min] > 0,601} && (3) \\
 & \text{IV (XS) [dl/g] + 0,0083 MFR [g/10 min] > 0,621} && (3a) \\
 & \text{IV (XS) [dl/g] + 0,0083 MFR [g/10 min] > 0,641} && (3b) \\
 & \text{IV (XS) [dl/g] + 0,01 MFR [g/10 min] > 0,64} && (3c)
 \end{aligned}$$

en donde

IV (XS) es la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de dicho copolímero de polipropileno, medida de

acuerdo con la DIN ISO 1628/1, y

MFR es el índice de fluidez medido de acuerdo con la ISO 1133 a 230 °C y 2,16 kg de carga.

5 Adicionalmente, se valora que el copolímero de propileno según esta invención cumpla preferentemente la ecuación (2), más preferentemente la ecuación (2a), aun más preferentemente la ecuación (2b), todavía más preferentemente la ecuación (2c), aun todavía más preferentemente la ecuación (2d), por ejemplo, la ecuación (2e)

	IV (XS) [dl/g] - 0,3085 · IV [dl/g] > -0,1143	(2)
	IV (XS) [dl/g] - 0,3085 · IV [dl/g] > -0,1101	(2a)
10	IV (XS) [dl/g] - 0,3085 · IV [dl/g] > -0,0501	(2b)
	IV (XS) [dl/g] - 0,31 · IV [dl/g] > -0,05	(2c)
	IV (XS) [dl/g] - 0,3 · IV [dl/g] > -0,2	(2d)
	IV (XS) [dl/g] - 0,3 · IV [dl/g] > -0,1	(2e)

15 en donde

IV (XS) es la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno del copolímero de polipropileno medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 y

IV es la viscosidad intrínseca del copolímero de polipropileno total, medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1.

20

Tal como puede observarse a partir de la figura 7, las ecuaciones (2), (2a), (2b), (2c), (2d) y (2e), definen respectivamente de una manera sencilla las ventajas de la invención. Los copolímeros de propileno de la invención tienen una fracción soluble en xileno con una viscosidad intrínseca significativamente superior en comparación con los copolímeros de propileno conocidos que son estado de la técnica. Esta propiedad positiva se alcanza con independencia del contenido de comonomeros presente en el copolímero de propileno de la presente invención.

25

Adicionalmente, se prefiere que la fracción soluble en xileno del copolímero de propileno de la invención según se define en el presente documento tenga una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,4 dl/g, más preferentemente de por lo menos 0,5 dl/g. Por otra parte, se valora que la viscosidad intrínseca del copolímero de propileno total alcance un cierto valor. Así, se prefiere que la viscosidad intrínseca del copolímero de propileno total sea por lo menos 1,0 dl/g, más preferentemente por lo menos 1,2 dl/g.

30

Además, el copolímero de propileno según esta invención se especifica adicionalmente de forma preferente por su distribución del espesor laminar. La técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST) proporciona una posibilidad de determinar la distribución del espesor laminar. El método de medición preciso se especifica en la sección de ejemplos (en particular, la definición del espesor laminar de cada fracción y su entalpía de fusión). De este modo, cantidades bastante altas (entalpía de fusión [J/g] bastante alta) de fracciones poliméricas que cristalizan a temperaturas elevadas indican una cantidad bastante alta de láminas gruesas.

35

Se ha reconocido que el equilibrio mejorado entre las propiedades mecánicas y de procesado se puede lograr con un copolímero de propileno que presenta una distribución específica del espesor laminar, es decir, un copolímero de propileno que comprende una fracción con un espesor laminar mayor que 9,0 nm. Más preferentemente, el copolímero de propileno comprende una fracción con un espesor laminar mayor que 9,2 nm, todavía más preferentemente mayor que 9,5 nm. Los intervalos preferidos para dicha fracción son entre 9,0 y 12,0 nm, siendo más preferido entre 9,2 y 11,0 nm.

40

Otro requisito de la fracción antes definida es que represente la fracción más grande de todas las fracciones, en particular en comparación con las fracciones con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm, del copolímero de propileno. Por consiguiente, el copolímero de propileno comprende una fracción con un espesor laminar mayor que 9,0 nm (los otros valores preferidos para el espesor laminar se han proporcionado anteriormente) que presenta una entalpía de fusión [J/g] mayor que cada fracción laminar con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm. Más preferentemente, la fracción con un espesor laminar mayor que 9,0 nm presenta una entalpía de fusión mayor que 20,0 J/g, todavía más preferentemente mayor que 21,0 J/g. En relación con las fracciones por debajo de 9,0 nm, se prefiere que las mismas presenten una entalpía de fusión no mayor que 30,0 J/g. En particular, se prefiere que las fracciones con un espesor laminar en el intervalo de entre 6,5 y 9,0 nm presenten una entalpía de fusión en el intervalo de entre 15,0 y 30,0 J/g.

50

El copolímero de propileno según esta invención se define además de forma preferente por la distribución de la longitud de su secuencia isotáctica.

60

La medición de la distribución de la longitud de la secuencia isotáctica se realiza en la presente invención usando la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) (la descripción exacta se proporciona en la parte experimental), que fracciona copolímeros de propileno de acuerdo con las diferencias de solubilidad. Se ha demostrado claramente, para polímeros de propileno, que la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) fracciona el polímero de propileno de acuerdo con las secuencias cristalizables más largas de la

- cadena, que se incrementa casi linealmente con la temperatura de elución (P. Ville et al., *Polymer* 42 (2001) 1953-1967). Por lo tanto, cuanto mayor sea la temperatura máxima más largas serán las secuencias isotácticas. Los resultados mostraron además que la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) no fracciona estrictamente polipropileno de acuerdo con la tacticidad sino de acuerdo con las secuencias cristalizables más largas de la cadena. Por tanto, la solubilidad de una cadena polimérica de polipropileno se ve afectada únicamente por la concentración y distribución de defectos estéricos. Hasta el momento, la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) es un método apropiado para caracterizar adicionalmente el copolímero de propileno de la invención.
- De este modo, se prefiere que el copolímero de propileno posea una curva de distribución de la longitud media de la cadena isotáctica caracterizada por al menos dos máximos diferenciados, es decir, que las unidades comonoméricas no estén distribuidas equitativamente entre las cadenas individuales del copolímero de propileno. Por consiguiente, se prefiere que la curva de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) del copolímero de propileno de la invención comprenda por lo menos dos máximos locales
- (i) un máximo absoluto por encima de 100 °C, más preferentemente entre 100 y 110 °C, y,
  - (ii) un máximo relativo entre 50 y 85 °C, más preferentemente entre 55 y 80 °C, y aún más preferentemente entre 60 y 80 °C.
- Más preferentemente, el área por debajo del máximo absoluto de la función de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) está en el intervalo de entre el 50 y 85% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 50 y el 80 y aún más preferentemente en el intervalo de entre el 55 y el 80% en peso. Con respecto al área por debajo del máximo relativo de la función de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) según se ha definido anteriormente, se prefiere que la misma esté en el intervalo de entre el 10 y el 30% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 10 y el 25% en peso.
- Las características adicionales que se mencionan más adelante se aplican a todas las realizaciones antes descritas, es decir, la primera, segunda, tercera y cuarta realización que se han definido anteriormente.
- Preferentemente, el copolímero de propileno no es una cera. Por consiguiente, el copolímero de propileno no se degrada, por ejemplo calentando el polímero por encima de 300 °C.
- Tal como se ha mencionado anteriormente, la ventaja de la presente invención se puede alcanzar en un intervalo amplio del peso molecular. Por consiguiente, el índice de fluidez (MFR) del copolímero de propileno puede variar sobre un amplio espectro. El índice de fluidez (MFR) depende principalmente del peso molecular medio. Esto es debido al hecho de que las moléculas largas confieren al material una menor tendencia al flujo que las moléculas cortas. Un aumento del peso molecular significa una reducción del valor de MFR. El índice de fluidez (MFR) se mide en g/10 minutos del polímero descargado a través de una matriz definida bajo unas condiciones especificadas de temperatura y presión y la medición de la viscosidad del polímero en la que, a su vez, para cada tipo de polímero, influye principalmente su peso molecular aunque también su grado de ramificación. El índice de fluidez medido bajo una carga de 2,16 kg a 230 °C (ISO 1133) se indica como MFR<sub>2</sub>. Por consiguiente, se prefiere que, en la presente invención, el terpolímero tenga un MFR<sub>2</sub> en un intervalo de entre 0,1 y 500 g/10 min, más preferentemente entre 0,5 y 100 g/10 min, todavía más preferentemente entre 1,0 y 80,0 g/10 min.
- La distribución de pesos moleculares (MWD) se expresa como la relación del peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn). El peso molecular medio en número (Mn) es un peso molecular medio de un polímero expresado como el primer momento de una representación del número de moléculas en cada intervalo de pesos moleculares con respecto al peso molecular. En efecto, este es el peso molecular total de todas las moléculas dividido por el número de moléculas. A su vez, el peso molecular medio en peso (Mw) es el primer momento de una representación del peso de polímero en cada intervalo de pesos moleculares con respecto al peso molecular.
- El peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en peso (Mw) así como la distribución de pesos moleculares (MWD) se determinan mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) usando un instrumento Water Alliance GPCV 2000 con un viscosímetro en línea. La temperatura del horno es 140 °C. Como disolvente se usa triclorobenceno (ISO 16014).
- Se prefiere que el copolímero de propileno de la presente invención tenga un peso molecular promedio en peso (Mw) de entre 10.000 y 2.000.000 g/mol, más preferentemente entre 20.000 y 1.500.000 g/mol. Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno según esta invención tenga un peso molecular promedio en peso (Mw) mayor que 50.000 g/mol, por ejemplo, 60.000 g/mol. Por consiguiente, se valora que el copolímero de propileno según esta invención tenga un Mw de entre 55.000 y 2.000.000 g/mol, más preferentemente de entre 60.000 y 1.500.000 g/mol.
- El peso molecular promedio en número (Mn) del copolímero de propileno está preferentemente en el intervalo de entre 5.000 y 750.000 g/mol, más preferentemente entre 10.000 y 750.000 g/mol.

En la medida en la que una distribución de pesos moleculares (MWD) amplia hace que mejore la procesabilidad del polipropileno, la distribución de pesos moleculares (MWD) es preferentemente de hasta 20,0, más preferentemente de hasta 10,0, todavía más preferentemente de hasta 8,0.

5

Por otra parte, se desea preferentemente que el copolímero de propileno tenga un punto de fusión ( $T_m$ ) y una temperatura de cristalización ( $T_{\text{crist}}$ ) bastante altos.

De este modo, el copolímero de propileno cumple preferentemente la ecuación (4), más preferentemente la ecuación (4a), todavía más preferentemente la ecuación (4b), aun más preferentemente la ecuación (4c)

$$\begin{aligned} T_m [\text{°C}] + 5,29 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &< 178,5 & (4) \\ T_m [\text{°C}] + 5,00 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &< 178,5 & (4a) \\ T_m [\text{°C}] + 4,50 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &< 178,5 & (4b) \\ T_m [\text{°C}] + 4,5 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &< 178,5 & (4c) \end{aligned}$$

15

en caso de que el contenido de comonómeros sea igual a o esté por debajo del 5,09% en peso (5,1% en peso para la ecuación (4c)), o

20

el copolímero de propileno cumple preferentemente la ecuación (5), más preferentemente la ecuación (5a), todavía más preferentemente la ecuación (5b), aun más preferentemente la ecuación (5c),

$$\begin{aligned} T_m [\text{°C}] + 5,29 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &> 178,5 & (5) \\ T_m [\text{°C}] + 5,00 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &> 178,5 & (5a) \\ T_m [\text{°C}] + 4,50 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &> 178,5 & (5b) \\ T_m [\text{°C}] + 4,5 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &> 178,5 & (5c) \end{aligned}$$

25

en caso de que el contenido de comonómeros sea mayor que el 5,09% en peso (5,1% en peso para la ecuación (5c)), en donde

$T_m$  es la temperatura de fusión y comonómero es la relación de pesos del comonómero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)).

30

En particular se prefiere que el punto de fusión del copolímero de propileno sea por lo menos de 147 °C ( $T_m$ ), más preferentemente por lo menos 155 °C.

35

De manera alternativa o adicional, se prefiere que el copolímero de propileno cumpla preferentemente la ecuación (6), más preferentemente la ecuación (6a), todavía más preferentemente la ecuación (6b), aun más preferentemente la ecuación (6c)

$$\begin{aligned} T_{\text{crist}} [\text{°C}] + 7,29 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &< 139,5 & (6) \\ T_{\text{crist}} [\text{°C}] + 7,00 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &< 139,5 & (6a) \\ T_{\text{crist}} [\text{°C}] + 6,50 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &< 139,5 & (6b) \\ T_{\text{crist}} [\text{°C}] + 6,5 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &< 139,5 & (6c) \end{aligned}$$

40

en el caso de que el contenido de comonómeros sea igual a o esté por debajo de 5,03% en peso (5,0% en peso para la ecuación (6c)), o

que el copolímero de propileno cumpla preferentemente la ecuación 7, más preferentemente la ecuación (7a), todavía más preferentemente la ecuación (7b), aun más preferentemente la ecuación (7c)

$$\begin{aligned} T_{\text{crist}} [\text{°C}] + 7,2857 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &> 139,5 & (7) \\ T_{\text{crist}} [\text{°C}] + 7,00 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &> 139,5 & (7a) \\ T_{\text{crist}} [\text{°C}] + 6,50 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &> 139,5 & (7b) \\ T_{\text{crist}} [\text{°C}] + 6,5 \cdot \text{comonómero} [\% \text{ en peso}] &> 139,5 & (7c) \end{aligned}$$

45

en caso de que el contenido de comonómeros sea mayor que el 5,03% en peso (5,0% en peso para la ecuación (7c)), en donde

$T_{\text{crist}}$  es la temperatura de cristalización y comonómero es la relación de pesos del comonómero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)).

60

En particular se prefiere que la temperatura de cristalización ( $T_{\text{crist}}$ ) sea por lo menos de 95 °C.

Adicionalmente, se valora que el copolímero de propileno de la invención presente unas buenas propiedades ópticas. De este modo, se prefiere que el copolímero de propileno presente una turbidez no mayor que 40, todavía más



preferentemente no mayor que 35, medida de acuerdo con la ASTM D 1003-92.

Preferentemente, el copolímero de propileno antes definido se obtiene en presencia de un dador externo específico. Se ha reconocido que las propiedades mejoradas del copolímero de propileno de la presente invención se pueden lograr en particular en caso de que el copolímero de propileno se produzca en presencia de un silano etoxi-sustituido como dador externo.

Preferentemente, el dador externo presenta la fórmula III



en donde

R' y R'' son residuos de hidrocarburos idénticos o diferentes,

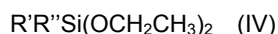
z es 2 ó 3, preferentemente 2

m es 0 ó 1

n es 0 ó 1

con la condición de que  $n + m + z = 4$ .

Preferentemente R' y R'' se seleccionan independientemente del grupo consistente en un grupo hidrocarburo alifático lineal, un grupo hidrocarburo alifático ramificado, un grupo hidrocarburo alifático cíclico y un grupo aromático. En particular se prefiere que R' y R'' se seleccionen independientemente del grupo consistente en metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert-butilo, tert-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo. En una realización preferida, el dador externo tiene la fórmula IV



en donde

R' y R'' son residuos de hidrocarburos idénticos o diferentes,

con la condición de que

(a) R' es un grupo hidrocarburo alifático ramificado o grupo hidrocarburo alifático cíclico, seleccionado preferentemente del grupo consistente en iso-propilo, iso-pentilo, tert-butilo, tert-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo, y

(b) R'' se selecciona del grupo consistente en un grupo hidrocarburo alifático lineal, un grupo hidrocarburo alifático ramificado y un grupo hidrocarburo alifático cíclico, seleccionándose preferentemente del grupo consistente en metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert-butilo, tert-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Por consiguiente, se prefiere que el dador externo se seleccione del grupo consistente en diisopropildietoxisilano (DIPDES), ciclohexilmetildietoxisilano (CHMDES) y dicitopentadienildietoxisilano (DCPDES). El dador externo más preferido es diisopropildietoxisilano (DIPDES).

Todavía más preferentemente, el copolímero de propileno de la invención se debe producir en presencia de un sistema catalizador específico basado en Ziegler-Natta. Así, el copolímero de propileno nuevo de la presente invención se obtiene en particular con el siguiente sistema catalizador y el proceso según se define a continuación. Puesto que las selección del sistema catalizador puede jugar un papel decisivo a la hora de personalizar copolímeros de propileno, en particular cuando se producen los copolímeros que se han mencionado anteriormente, la presente invención se refiere también al siguiente sistema catalizador.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un sistema catalizador que comprende

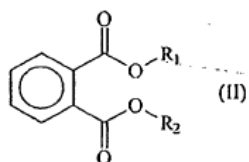
(a) una composición de procatalizador que comprende

(i) un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclatura de Química Inorgánica, 1989),

(ii)  $MgCl_2$  y

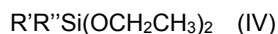
(iii) un dador interno, en donde

(iv) dicho dador interno comprende un dialquifalato de fórmula (II)



en donde  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente un  $C_1$  ó  $C_2$  alquilo, es decir metilo o etilo, preferentemente  $R_1$  y  $R_2$  son los mismos residuos de  $C_1$  ó  $C_2$  alquilo, es decir metilo o etilo,

5 y  
(b) un dador externo que es un silano etoxi-sustituido, preferentemente el dador externo tiene la fórmula IV



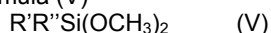
en donde

$R'$  y  $R''$  son residuos de hidrocarburos idénticos o diferentes.

10

Preferentemente, el sistema catalizador de la invención según se ha definido en el párrafo anterior no comprende

(a) dadores externos que presentan la fórmula (V)



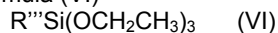
en donde

$R'$  y  $R''$  son residuos de hidrocarburos idénticos o diferentes

15

y/o

(b) dadores externos que presentan la fórmula (VI)



en donde

$R'''$  es un residuo de hidrocarburo.

20

Por consiguiente, en una realización preferida, el sistema catalizador de la presente invención no comprende propiltriétoxosilano, viniltriétoxosilano y betafenilmetildietoxosilano.

25

En particular se valora que el sistema catalizador de la invención según se define en la presente invención comprenda, como dador externo, únicamente el dador externo que presenta la fórmula (IV) según se ha definido anteriormente y de forma más detallada posteriormente. Por consiguiente, se prefiere que el sistema catalizador según esta invención esté exento de cualesquiera dadores externos adicionales y contenga solamente un derivado de alquil-dietoxosilano, en particular el derivado de alquil-dietoxosilano de fórmula (IV) que se ha definido en la presente invención.

30

Sorprendentemente, se ha observado que, con el nuevo sistema catalizador que presenta las propiedades antes definidas, se pueden producir copolímeros de propileno que tienen un comportamiento superior de resistencia al impacto y de fragilidad en comparación con copolímeros de propileno comercialmente disponibles (véanse las Figuras 17 y 18). Por otra parte, los copolímeros de propileno producidos con el nuevo sistema catalizador mantienen en un nivel alto, sobre un intervalo amplio de contenido de comonomeros, su transparencia en términos de turbidez (Figura 20). Además, el contenido de comonomeros influye menos en la temperatura de fusión y de cristalización de los copolímeros de propileno obtenidos con el nuevo sistema catalizador, y las mismas se mantienen en un nivel alto (véanse las Figuras 11 a 14). Así, el nuevo sistema catalizador permite producir copolímeros de propileno que combinan la ventaja de una adherencia reducida, es decir, una mejor procesabilidad, y propiedades mecánicas potenciadas, por ejemplo, en términos de una resistencia al impacto mejorada. Dichos copolímeros de propileno, hasta el momento, no se han podido producir con sistemas catalizadores conocidos en la técnica (véanse también las Figuras 21 a 25). Lo que se puede observar en particular es que, con el nuevo sistema catalizador, la incorporación del comonomero, en particular de etileno, no conduce a una reducción significativa del punto de fusión, mientras que, con el uso de sistemas catalizadores convencionales, el punto de fusión disminuye con la cantidad de etileno insertada (de 152 °C en el 5% en peso de  $C_2$  a 144 °C en el 6,5% en peso de  $C_2$ ). Por otra parte se reconoce adicionalmente que, con el nuevo sistema catalizador, la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de los copolímeros de propileno se sitúa en un nivel muy bajo, no superando los 0,6 dl/min hasta el 6% en peso de  $C_2$ .

45

Como primer requisito, el sistema catalizador debe comprender una composición de procatalizador que comprende un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla periódica (IUPAC, Nomenclatura de Química Inorgánica, 1989), cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ) y un dador interno.

50

El compuesto de metal de transición se selecciona preferentemente del grupo consistente en compuesto de titanio que tiene un grado de oxidación de 3 ó 4, compuesto de vanadio, compuesto de cromo, compuesto de circonio, compuesto de hafnio y compuestos de metales de las tierras raras, seleccionándose más preferentemente del grupo consistente en compuesto de titanio, compuesto de circonio y compuesto de hafnio, y de la forma más preferente el metal de transición es compuesto de titanio. Por otra parte, los compuestos de metal de transición son en particular haluros de metales de transición, tales como cloruros de metales de transición. Se prefieren particularmente el tricloruro de titanio y el tetracloruro de titanio.

55

60

Por otra parte, tal como se ha mencionado anteriormente, la composición de procatalizador debe comprender un dador interno, el cual es químicamente diferente al dador externo del sistema catalítico, es decir, el dador interno debe comprender un dialquiltalato de fórmula (II), en donde  $R_1$  y  $R_2$  se pueden seleccionar independientemente de un  $C_1$  a  $C_4$  alquilo, preferentemente  $R_1$  y  $R_2$  son iguales, es decir, definen el mismo residuo de  $C_1$  a  $C_4$  alquilo. El dador interno

se define por el hecho de que el mismo se incluye en la mezcla del compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla periódica (IUPAC, Nomenclatura de Química Inorgánica, 1989) y  $MgCl_2$  (preferentemente en presencia de un alcohol), reaccionando así en la composición de procatalizador, mientras que el dador externo se adiciona (opcionalmente junto con el cocatalizador) a la mezcla de los monómeros y la composición de procatalizador en el proceso de polimerización. Preferentemente, el dador interno comprende un n-dialquilftalato de fórmula (II), en donde  $R_1$  y  $R_2$  se pueden seleccionar independientemente de un  $C_1$  a  $C_4$  alquilo, preferentemente  $R_1$  y  $R_2$  son iguales, es decir, definen el mismo residuo de  $C_1$  a  $C_4$ . Todavía más preferentemente, el dador interno comprende n-dialquilftalato de fórmula (II), en donde  $R_1$  y  $R_2$  se pueden seleccionar independientemente de un  $C_1$  y  $C_2$  alquilo, preferentemente  $R_1$  y  $R_2$  son iguales, es decir, definen el mismo residuo de  $C_1$  ó  $C_2$  alquilo. Todavía más preferentemente, el dador interno comprende dietilftalato.

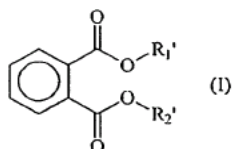
Evidentemente, la composición de procatalizador definida anteriormente y que se define de forma adicional posteriormente es una composición de procatalizador con soporte, sólida.

Por otra parte, se prefiere que la composición de procatalizador contenga no más de un 1,5% en peso del metal de transición, preferentemente titanio. Todavía más preferentemente, la composición de procatalizador contiene entre un 1,7 y un 2,5% en peso del metal de transición, preferentemente titanio. Adicionalmente, se valora que la relación molar de dador interno/Mg de la composición de procatalizador esté entre 0,03 y 0,08, todavía más preferentemente entre 0,04 y 0,06, y/o su contenido de dador esté entre el 4 y el 15% en peso, todavía más preferentemente entre el 6 y el 12% en peso, y aun más preferentemente entre el 6 y el 10% en peso.

Además, se prefiere que el dador interno sea el resultado de una transesterificación de un dialquilftalato de fórmula (I) con un alcohol. En particular se prefiere que la composición de procatalizador sea una composición de procatalizador según se produce en las solicitudes de patente WO 92/196351 (FI 88047), WO 92/19658 (FI 88048) y EP 0 491 566 A2 (FI 86886).

Por consiguiente, se prefiere que la composición de procatalizador se prepare juntando

- (a) un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla periódica (IUPAC, Nomenclatura de Química Inorgánica, 1989), en particular un compuesto de metal de transición según se ha definido anteriormente, preferentemente un compuesto de titanio, más preferentemente haluro de titanio como  $TiCl_4$ ,
- (b)  $MgCl_2$ ,
- (c) un  $C_1$  a  $C_4$  alcohol, preferentemente un  $C_1$  a  $C_2$  alcohol, como metanol o etanol, de la forma más preferente etanol y
- (d) un dialquilftalato de fórmula (I),



en donde  $R_1'$  y  $R_2'$  tienen más átomos de carbono que dicho alcohol, preferentemente son de forma independiente por lo menos un  $C_5$  alquilo, por ejemplo por lo menos un  $C_8$  alquilo, más preferentemente  $R_1'$  y  $R_2'$  son iguales y son por lo menos un  $C_5$  alquilo por ejemplo por lo menos un  $C_8$  alquilo,

o preferentemente un n-dialquilftalato de fórmula (I) en donde  $R_1'$  y  $R_2'$  tienen más átomos de carbono que dicho alcohol, preferentemente son de manera independiente por lo menos un  $C_5$  n-alquilo, por ejemplo por lo menos un  $C_8$  n-alquilo, más preferentemente  $R_1'$  y  $R_2'$  son iguales y son por lo menos un  $C_5$  n-alquilo, por ejemplo por lo menos un  $C_8$  n-alquilo

o más preferentemente dioctilftalato, por ejemplo di-iso-octilftalato o dietilhexilftalato, aun más preferentemente dietilhexilftalato,

en donde

se ha llevado a cabo una transesterificación entre dicho alcohol y dicho dialquilftalato de fórmula (I) bajo condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, a una temperatura entre 130 y 150 °C.

Entre otros, el dialquilftalato preferido de fórmula (I), para el proceso anterior y que se describe de forma adicional posteriormente, para la fabricación de la composición de procatalizador se selecciona del grupo consistente en propilhexilftalato (PrHP), dioctilftalato (DOP), di-iso-decilftalato (DIDP), diundecilftalato, dietilhexilftalato y ditridecilftalato

(DTDP). El dialquifalato más preferido es dioctilfalato (DOP), por ejemplo di-iso-octilfalato o dietilhexilfalato, en particular dietilhexilfalato.

5 Preferentemente, por lo menos el 80% en peso, más preferentemente por lo menos el 90% en peso, del dialquifalato de fórmula (I), se transesterifica en el dialquifalato de fórmula (II) que se ha definido anteriormente.

Se prefiere particularmente que la composición de procatalizador se prepare

- 10 (a) poniendo en contacto un aducto solidificado o cristalizado por pulverización, de la fórmula  $MgCl_2 \cdot nEtOH$ , en donde n es 1 a 6, con  $TiCl_4$  para formar un vehículo titanizado,
- (b) adicionando a dicho vehículo titanizado
- 15 a. un dialquifalato de fórmula (I), siendo independientemente  $R_1'$  y  $R_2'$  por lo menos un  $C_5$  alquilo, por ejemplo por lo menos un  $C_8$  alquilo,
- o preferentemente
- b. un dialquifalato de fórmula (I), siendo iguales  $R_1'$  y  $R_2'$  y siendo por lo menos un  $C_5$  alquilo, por ejemplo, por lo menos un  $C_8$  alquilo
- 20 o más preferentemente
- c. un dialquifalato de fórmula (I) seleccionado del grupo consistente en propilhexilfalato (PrHP), dioctilfalato (DOP), di-iso-decilfalato (DIDP), y ditridecilfalato (DTDP), aun más preferentemente el dialquifalato de fórmula (I) es dioctilfalato (DOP), por ejemplo di-iso-octilfalato o dietilhexilfalato, en particular dietilhexilfalato,
- 25 para formar un primer producto
- (c) sometiendo dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, a una temperatura entre 130 y 150 °C de tal manera que dicho etanol se transesterifique con dichos grupos éster de dicho dialquifalato de fórmula (I) para formar preferentemente por lo menos un 80% molar, más preferentemente un 90% molar, de la forma más preferente un 95% molar de un dialquifalato de fórmula (II), siendo  $R_1$  y  $R_2$   $-CH_2CH_3$ , y
- 35 (d) recuperando dicho producto de transesterificación como la composición de procatalizador.

Como requisito adicional, el dador externo se debe seleccionar cuidadosamente. Se ha reconocido que las propiedades mejoradas del copolímero de propileno de la presente invención únicamente se pueden alcanzar en caso de que la composición de procatalizador según se ha definido anteriormente se trate con un silano etoxi-sustituido como dador externo.

40

Preferentemente, el dador externo presenta la fórmula III



45

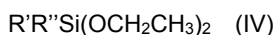
en donde

$R'$  y  $R''$  son residuos de hidrocarburos idénticos o diferentes,  
 z es 2 ó 3, preferentemente 2  
 m es 0 ó 1,  
 n es 0 ó 1,  
 con la condición de que  $n + m + z = 4$ .

50

Preferentemente,  $R'$  y  $R''$  se seleccionan independientemente del grupo consistente en un grupo hidrocarburo alifático lineal, un grupo hidrocarburo alifático ramificado, un grupo hidrocarburo alifático cíclico y un grupo aromático. En particular se prefiere que  $R'$  y  $R''$  se seleccionen independientemente del grupo consistente en metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert-butilo, tert-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo. En una realización preferida, el dador externo tiene la fórmula IV

55



60

en donde

$R'$  y  $R''$  son residuos de hidrocarburos idénticos o diferentes,

con la condición de que

- 5 (a) R' sea un grupo hidrocarburo alifático ramificado o grupo hidrocarburo alifático cíclico, seleccionado preferentemente del grupo consistente en iso-propilo, iso-pentilo, tert-butilo, tert-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo, y
- 10 (b) R'' se selecciona del grupo consistente en un grupo hidrocarburo alifático lineal, un grupo hidrocarburo alifático ramificado y un grupo hidrocarburo alifático cíclico, seleccionado preferentemente del grupo consistente en metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert-butilo, tert-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

15 Por consiguiente, se prefiere que el dador externo se seleccione del grupo consistente en di-iso-propildietoxisilano (DIPDES), ciclohexilmetildietoxisilano (CHMDES) y dicitropentadienildietoxisilano (DCPDES). El dador externo más preferido es di-iso-propildietoxisilano (DIPDES).

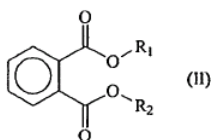
Por otra parte, el sistema catalizador puede comprender un cocatalizador. Son cocatalizadores preferidos los compuestos de organoaluminio. Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo consistente en trialquilaluminio, por ejemplo trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

20 Se logran resultados especialmente buenos con un sistema catalizador que comprende

- (a) una composición de procatalizador que se produce según se define en las solicitudes de patente WO 92/196351 (FI 88047), WO 92/19658 (FI 88048) y EP 0 491 566 A2 (FI 86886)
- 25 (b) un dador externo que es un silano etoxi-sustituido y
- (c) opcionalmente un cocatalizador.

De este modo, se prefiere que el sistema catalizador comprenda

- 30 (a) una composición de procatalizador que comprenda titanio, magnesio, cloro y dador interno, en donde dicho dador interno comprende
- (i) un dialquifftalato de fórmula (II),



40 en donde R1 y R2 se seleccionan independientemente de un C<sub>1</sub> ó C<sub>2</sub> alquilo, preferentemente R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales, es decir, definen el mismo residuo de C<sub>1</sub> ó C<sub>2</sub> alquilo,

o preferentemente

- 45 (ii) un n-dialquifftalato de fórmula (II), en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se pueden seleccionar independiente de un C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> n-alquilo, preferentemente R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales, es decir, definen el mismo residuo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> n-alquilo

o más preferentemente

- 50 (iii) un n-dialquifftalato de fórmula (II), en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se pueden seleccionar independientemente de un C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> alquilo, preferentemente R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales, es decir, tienen el mismo residuo de C<sub>1</sub> ó C<sub>2</sub> alquilo,

o todavía más preferentemente

- (iv) dietilftalato

- 60 (b) un dador externo

- (i) según se define mediante la fórmula III,

en donde R' y R'' preferentemente se seleccionan de manera independiente del grupo consistente en un grupo hidrocarburo alifático lineal, un grupo hidrocarburo alifático

ramificado, un grupo hidrocarburo alifático cíclico y un grupo aromático, más preferentemente se seleccionan de manera independiente del grupo consistente en metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert-butilo, tert-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo,

5

o más preferentemente

(ii) según se define mediante la fórmula IV (y la definición de R' y R'' de la misma)

10

o todavía más preferentemente

(iii) que se selecciona del grupo consistente en di-iso-propildietoxisilano (DIPDES), ciclohexilmetildietoxisilano (CHMDES) y dicitlopentadienildietoxisilano (DCPDES)

15

o aun más preferentemente

(iv) que es di-iso-propildietoxisilano (DIPDES),

y

20

(c) opcionalmente un cocatalizador seleccionado del grupo consistente en trialkilaluminio, por ejemplo trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquil aluminio sesquicloruro de alquil aluminio.

El sistema catalizador según se ha definido en el párrafo anterior comprende en particular, como dador externo, únicamente el dador externo que se ha definido bajo el punto (b). Por consiguiente, se prefiere que el sistema catalizador según esta invención esté exento de cualesquiera dadores externos adicionales y que contenga solamente un derivado de alquil-dietoxisilano, en particular el derivado de alquil-dietoxisilano que se ha definido en el punto (b) del párrafo anterior.

25

Por otra parte, la presente invención se refiere a la fabricación del sistema catalizador en el que, en la primera etapa, se produce la composición de procatalizador, y posteriormente, en una segunda etapa, se adiciona el dador externo y opcionalmente el cocatalizador. La composición de procatalizador se produce preferentemente según se define en las solicitudes de patente WO 92/196351 (FI 88047), WO 92/19658 (FI 88048) y EP 0 491 566 A2 (FI 86886). Por consiguiente, en particular se prefiere que la composición de procatalizador se produzca tal como se ha definido anteriormente.

30

35

El copolímero de propileno según se define en la presente invención anteriormente se produce de manera preferente en presencia de un sistema catalizador tal como el definido previamente. Así, la polimerización puede ser una polimerización, de un proceso de una sola fase o de múltiples fases, de propileno y comonómero, tal como una polimerización en masa, una polimerización de fase gaseosa, una polimerización en suspensión (*slurry*), una polimerización en solución o combinaciones de las mismas que usen el sistema catalizador antes definido. Preferentemente, el proceso comprende también una prepolimerización con un sistema catalizador de la presente invención. Preferentemente, el copolímero de propileno se produce en reactores de bucle o en una combinación de reactor de bucle y de fase gaseosa. Dichos procesos son bien conocidos para los expertos en la materia.

40

45

Un reactor de suspensión (*slurry*) designa cualquier reactor, tal como un reactor de bucle o un reactor de tanque agitado, continuo o discontinuo simple, que funcione en masa o en suspensión (*slurry*), y en el cual el polímero se constituye en forma de partículas. "Masa" significa una polimerización en medio de reacción que comprende por lo menos un 60% en peso de monómero. Según una realización preferida, el reactor de suspensión (*slurry*) comprende un reactor de bucle en masa. Esta alternativa resulta particularmente adecuada para producir copolímero de propileno bimodal. Llevando a cabo la polimerización en los diferentes reactores de polimerización en presencia de cantidades diferentes de hidrógeno, el MWD del producto se puede ampliar y sus propiedades mecánicas y su procesabilidad se pueden mejorar. También es posible usar varios reactores de cada tipo, por ejemplo, un reactor de bucle y dos o tres reactores de fase gaseosa, o dos bucles y un reactor de fase gaseosa, en serie.

50

55

"Reactor de fase gaseosa" significa cualquier reactor de lecho fluido o mezclado mecánicamente. Preferentemente, el reactor de fase gaseosa comprende un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de por lo menos 0,2 m/segundo.

60

La realización particularmente preferida de la invención comprende llevar a cabo la polimerización en un proceso que comprende reactores de bucle y de fase gaseosa en una cascada donde el reactor de bucle funciona en propileno líquido y con temperaturas de polimerización elevadas. La segunda etapa de polimerización se realiza en reactor(es) de fase gaseosa con el fin de ampliar la distribución de masa molar del copolímero de propileno.

Considerando la información detallada de esta descripción, se prefieren especialmente las siguientes realizaciones:

- [0001]** Copolímero de propileno que comprende unidades monoméricas de propileno y por lo menos otra  $\alpha$ -olefina como comonómero, en donde
- 5 (a) la relación de pesos del comonómero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)) es por lo menos del 2,0% en peso,
- (b) dicho copolímero de propileno comprende una fracción que tiene un espesor laminar de más de 9,0 nm,
- 10 (c) dicha fracción con un espesor laminar de más de 9,0 nm tiene una entalpía de fusión [J/g] mayor que cada fracción con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm, y
- (d) dichas fracciones se determinan mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).
- [0002]** Un copolímero de polipropileno que comprende unidades monoméricas de propileno y por lo menos otra  $\alpha$ -olefina como comonómero, en donde
- 15 (a) la relación de pesos del comonómero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)) es por lo menos del 2,0% en peso, y
- (a) la curva de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) de dicho copolímero de propileno comprende por lo menos dos máximos locales
- 20 (v) un máximo absoluto por encima de 100 °C, y
- (vi) un máximo relativo entre 50 y 80 °C.
- [0003]** Un copolímero de propileno que comprende unidades monoméricas de propileno y por lo menos otra  $\alpha$ -olefina como comonómero, en donde
- 25 (a) la relación de pesos del comonómero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)) es por lo menos del 2,0% en peso,
- (b) dicho copolímero de propileno comprende una fracción soluble en xileno (XS) de por lo menos el 2,0% en peso, y
- 30 (c) dicho copolímero de polipropileno cumple la ecuación 2
- $$IV(XS) [dl/g] - 0,3085 \cdot IV [dl/g] > -0,1143 \quad (2)$$
- en donde
- IV (XS) es la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de dicho copolímero de polipropileno medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 y
- 35 IV es la viscosidad intrínseca del copolímero de polipropileno total, medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1.
- [0004]** Un copolímero de propileno que comprende unidades monoméricas de propileno y por lo menos otra  $\alpha$ -olefina como comonómero, en donde
- 40 (a) la relación de pesos del comonómero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)) es por lo menos del 2,0% en peso,
- (b) dicho copolímero de propileno comprende una fracción soluble en xileno (XS) de por lo menos el 2,0% en peso, y
- 45 (c) dicho copolímero de polipropileno cumple la ecuación 3
- $$IV(XS) [dl/g] + 0,0083 MFR [g/10 minutos] > 0,601 \quad (3)$$
- en donde
- IV (XS) es la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de dicho copolímero de polipropileno medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 y
- 50 MFR es el índice de fluidez medido de acuerdo con la ISO 1133 a 230 °C y 2,16 kg de carga.
- [0005]** Un copolímero de propileno según el punto **[0001]**, en donde
- (a) la función de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) de dicho copolímero de propileno comprende por lo menos dos máximos locales
- 55 (v) un máximo absoluto por encima de 100 °C, y
- (vi) un máximo relativo entre 50 y 80 °C,
- y/o
- (b) dicho copolímero de propileno
- (i) comprende una fracción soluble en xileno (XS) de por lo menos el 2,0% en peso, y
- 60 (ii) dicho copolímero de propileno cumple adicionalmente la ecuación 2 y/o 3.
- [0006]** Un copolímero de polipropileno según el punto **[0002]**, en donde
- (a) dicho copolímero de propileno comprende
- (i) una fracción que tiene un espesor laminar de más de 9,0 nm,

- (ii) dicha fracción tiene una entalpía de fusión [J/g] mayor que cada fracción con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm,  
 (vii) dichas fracciones se determinan mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST), y
- 5 y/o  
 (b) dicho copolímero de propileno  
 (i) comprende una fracción soluble en xileno (XS) de por lo menos el 2,0% en peso, y  
 (ii) dicho copolímero de propileno cumple adicionalmente la ecuación 2 y/ó 3.
- 10 **[0007]** Un copolímero de polipropileno según el punto **[0003]**, en donde  
 (a) dicho copolímero de propileno comprende  
 (i) una fracción que tiene un espesor laminar de más de 9,0 nm,  
 (ii) dicha fracción tiene una entalpía de fusión [J/g] mayor que cada fracción con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm,  
 (vii) dichas fracciones se determinan mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST), y
- 15 y/o  
 (b) la función de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) de dicho copolímero de propileno comprende por lo menos dos máximos locales  
 (i) un máximo absoluto por encima de 100 °C, y  
 (ii) un máximo relativo entre 50 y 80 °C,
- 20 y/o  
 (c) dicho copolímero de propileno cumple adicionalmente la ecuación 3.
- 25 **[0008]** Un copolímero de polipropileno según el punto **[0004]**, en donde  
 (a) dicho copolímero de propileno comprende  
 (i) una fracción que tiene un espesor laminar de más de 9,0 nm,  
 (ii) dicha fracción tiene una entalpía de fusión [J/g] mayor que cada fracción con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm,  
 (vii) dichas fracciones se determinan mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST), y
- 30 y/o  
 (b) la función de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) de dicho copolímero de propileno comprende por lo menos dos máximos locales  
 (ii) un máximo absoluto por encima de 100 °C, y  
 (ii) un máximo relativo entre 50 y 80 °C,
- 35 y/o  
 (c) dicho copolímero de propileno cumple adicionalmente la ecuación 2.
- 40 **[0009]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0008]**, en donde la  $\alpha$ -olefina es etileno.
- [0010]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0009]**, en donde la relación de pesos de la  $\alpha$ -olefina con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno ( $\alpha$ -olefina/( $\alpha$ -olefina+propileno)) está en el intervalo de entre el 2,0 y el 10,0% en peso.
- [0011]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0010]**, en donde la fracción soluble en xileno (XS) está en el intervalo de entre el 2,0 y el 20,0% en peso.
- 50 **[0012]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0011]**, en donde la fracción que presenta un espesor laminar mayor que 9,0 nm tiene una entalpía de fusión mayor que 20 J/g.
- [0013]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0012]**, en donde cada fracción que presenta un espesor laminar por debajo de 9,0 nm tiene una entalpía de fusión no mayor que 30 J/g.
- 55 **[0014]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0013]**, en donde cada fracción que presenta un espesor laminar en el intervalo de entre 6,5 y 9,0 nm tiene una entalpía de fusión en el intervalo de entre 15 y 30 J/g.
- 60 **[0015]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0014]**, en donde el área por debajo del máximo absoluto de la función de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) está en el intervalo de entre el 50 y el 85% en peso.
- [0016]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0015]**, en donde el



área por debajo del máximo relativo entre 50 y 80 °C de la curva de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) está en el intervalo de entre el 10 y el 30% en peso.

5 **[0017]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0016]**, en donde el máximo absoluto de la curva de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) está en el intervalo de más de 100 a 110 °C.

10 **[0018]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0017]**, en donde dicho copolímero de polipropileno cumple la ecuación 2a

$$IV (XS) [dl/g] - 0,3085 \cdot IV [dl/g] > -0,1101 \quad (2a).$$

15 **[0019]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0018]**, en donde dicho copolímero de polipropileno cumple la ecuación 3a

$$IV (XS) [dl/g] + 0,0083 MFR > 0,601 \quad (3a).$$

20 **[0020]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0019]**, en donde el copolímero de polipropileno total tiene una viscosidad intrínseca, medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, de por lo menos 1,1 dl/g.

25 **[0021]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0020]**, en donde la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de dicho copolímero de polipropileno tiene una viscosidad intrínseca, medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, de por lo menos 0,4 dl/g.

30 **[0022]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0021]**, en donde dicho copolímero de polipropileno tiene un índice de fluidez (MFR) medido de acuerdo con la ISO 1133 a 230 °C y con carga de 2,16 kg, en el intervalo de entre 0,1 y 500 g/10 minutos.

35 **[0023]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0022]**, en donde

(i) dicho copolímero de polipropileno cumple la ecuación 4

$$T_m [°C] + 5,29 \cdot \text{comonomero} [\% \text{ en peso}] < 178,5 \quad (4)$$

en caso de que el contenido de comonomeros sea igual a o esté por debajo del 5,09% en peso, o

(ii) dicho copolímero de polipropileno cumple la ecuación 5

$$T_m [°C] + 5,29 \cdot \text{comonomero} [\% \text{ en peso}] > 178,5 \quad (5)$$

en caso de que el contenido de comonomeros sea mayor que el 5,09% en peso,

en donde

$T_m$  es la temperatura de fusión y

“comonomero” es la relación de pesos del comonomero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonomero/(comonomero + propileno)).

50 **[0024]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0023]**, en donde

(i) dicho copolímero de polipropileno cumple la ecuación 6

$$T_{\text{crist}} [°C] + 7,29 \cdot \text{comonomero} [\% \text{ en peso}] < 139,5 \quad (6)$$

en caso de que el contenido de comonomeros sea igual a o esté por debajo del 5,03% en peso, o

(ii) dicho copolímero de polipropileno cumple la ecuación 7

$$T_{\text{crist}} [°C] + 7,2857 \cdot \text{comonomero} [\% \text{ en peso}] > 139,5 \quad (7)$$

en caso de que el contenido de comonomeros sea mayor que el 5,03% en peso,

en donde

$T_{\text{crist}}$  es la temperatura de cristalización y

5 "comonomero" es la relación de pesos del comonomero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonomero/(comonomero + propileno)).

10 **[0025]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0024]**, en donde dicho copolímero de polipropileno presenta una turbidez por debajo del 35%, medida de acuerdo con la ASTM D1003-92.

15 **[0026]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0025]**, en donde dicho copolímero de polipropileno se ha producido en presencia de un silano etoxi-sustituido como dador externo, preferentemente en presencia de un dador externo seleccionado del grupo consistente en isopropildietoxisilano (DIPDES), ciclohexilmetildietoxisilano (CHMDES) y dicitopentadienildietoxisilano (DCPDES).

20 **[0027]** Un copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0026]**, en donde dicho copolímero de polipropileno se ha producido en presencia de un sistema catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30.

25 **[0028]** Sistema catalizador que comprende  
 (a) una composición de procatalizador que comprende  
 (i) un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclatura de Química Inorgánica, 1989),  
 (ii)  $\text{MgCl}_2$  y  
 (iii) un dador interno, en donde  
 (iv) dicho dador interno comprende un dialquilftalato de fórmula (II)



en donde  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente un  $C_1$  ó  $C_2$  alquilo,

40 y  
 (b) un dador externo que tiene la fórmula IV  

$$R'R''\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 \quad (\text{IV})$$

en donde  
 $R'$  y  $R''$  son residuos de hidrocarburos idénticos o diferentes.

45 **[0029]** Sistema catalizador según el párrafo **[0028]**, en donde el dador externo se selecciona del grupo consistente en diisopropildietoxisilano (DIPDES), ciclohexilmetildietoxisilano (CHMDES) y dicitopentadienildietoxisilano (DCPDES).

**[0030]** Sistema catalizador según el párrafo **[0028]** ó **[0029]**, en donde el dialquilftalato de fórmula (II) es un n-dialquilftalato de fórmula (II).

50 **[0031]** Uso del dador silano etoxi-sustituido para la fabricación de un copolímero de polipropileno.

**[0032]** Uso según el párrafo **[0031]**, en donde el dador se selecciona del grupo consistente en diisopropildietoxisilano (DIPDES), ciclohexilmetildietoxisilano (CHMDES) y dicitopentadienildietoxisilano (DCPDES).

55 **[0033]** Uso según el párrafo **[0031]** ó **[0032]**, en donde el copolímero de polipropileno es un copolímero según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0027]**.

60 **[0034]** Proceso del copolímero de polipropileno según uno cualquiera de los párrafos anteriores **[0001]** a **[0027]**, en donde dicho copolímero de polipropileno se ha producido en presencia de un dador tal como se define en el párrafo **[0031]** ó párrafo **[0032]**.

La presente invención se describirá a continuación de forma más detallada por medio de los ejemplos que se proporcionan seguidamente.

## Ejemplos

### 1. Definiciones/métodos de medición

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

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

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

15 El **contenido de comonómeros** se mide con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con <sup>13</sup>C-NMR. Cuando se mide el contenido de etileno en polipropileno, se prepara por prensado en caliente una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 μm). Se midió el área del pico de absorción de -CH<sub>2</sub>- (800-650 cm<sup>-1</sup>) con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El método se calibró con datos de contenido de etileno medidos por <sup>13</sup>C-NMR.

20 La **Temperatura de fusión T<sub>m</sub>**, la **temperatura de cristalización T<sub>c</sub>**, y el **grado de cristalinidad** se miden con calorimetría diferencial de barrido (DSC) en Mettler TA820 sobre muestras de entre 5 y 10 mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10 °C/min entre 30 °C y 225 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos endotérmicos y exotérmicos. Se midieron también la entalpía de fusión y cristalización (**H<sub>m</sub>** y **H<sub>c</sub>**) con el método DSC según la ISO 11357-3.

La **turbidez** se determina por ASTM D1003-92.

30 La **viscosidad intrínseca** se mide de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).

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

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

$m_0$  = cantidad de polímero inicial (g)

$m_1$  = peso de residuo (g)

$v_0$  = volumen inicial (ml)

$v_1$  = volumen de muestra analizada (ml)

40 **Técnica de Segregación Isotérmica por Pasos (SIST):** La cristalización isotérmica para el análisis SIST se realizó en un DSC TA820 Mettler sobre muestras de 3±0,5 mg a temperaturas decrecientes entre 200 °C y 105 °C. Las muestras se fundieron a 225 °C durante 5 minutos,

45 a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 145 °C

se mantuvieron durante 2 horas a 145 °C,

a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 135 °C

se mantuvieron durante 2 horas a 135 °C,

a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 125 °C

se mantuvieron durante 2 horas a 125 °C,

50 a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 115 °C

se mantuvieron durante 2 horas a 115 °C,

a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 105 °C

se mantuvieron durante 2 horas a 105 °C,

55 a continuación se enfriaron a -10 °C con una velocidad de enfriamiento máxima por medio de una unidad de compresión-refrigeración.

La curva de fusión se obtiene calentando la muestra enfriada a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto hasta 200 °C. Todas las mediciones se realizaron en una atmósfera de nitrógeno.

60 Los mínimos de la curva de fusión (flujo de calor (endotérmico) descendente en función de la temperatura; véanse las figuras 3 y 4), es decir, el mínimo absoluto y los otros mínimos relativos (incluyen también hombros), se convierten en el espesor laminar respectivo de acuerdo con la ecuación de Thomson-Gibbs (Ec. 1)

$$T_m = T_0 \left( 1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_0 \cdot L} \right) \quad (1)$$

en donde  $T_0=457$  K,  $\Delta H_0=184 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup>,  $\sigma=0,0496$  J/m<sup>2</sup>, L es el espesor laminar y  $T_m$  es la temperatura medida (K). Dichos espesores laminares obtenidos definen las fracciones de cada muestra polimérica (compárese con la tabla 4).

La entalpía de fusión [J/g] de cada fracción de la muestra polimérica según se ha definido anteriormente se obtiene de la manera siguiente:

En general, la entalpía de fusión se calcula a partir del cociente del volumen del flujo de calor y el peso inicial de la muestra. El volumen del flujo de calor se registra en función de la temperatura, es decir, la curva de fusión (véanse las figuras 3 y 4). El área por encima de cada mínimo (incluye también hombros) de la curva de fusión representa su entalpía de fusión. Los límites de integración para cada área a calcular se definen con máximos relativos (incluye también hombros) y con los puntos de intersección de la línea de base con la curva de fusión, en las proximidades directas de cada mínimo de la curva de fusión. Los máximos, los mínimos, y los hombros de la curva de fusión así como las áreas se determinan tal como se sabe a partir de curvas de DSC.

Por consiguiente, los máximos relativos se pueden interpretar matemáticamente, es decir, un punto  $x^*$  es un máximo relativo de una función  $f$  si existe algún  $\varepsilon > 0$  tal que  $f(x^*) \geq f(x)$  para todo  $x$  con  $|x - x^*| < \varepsilon$ . Además, en caso de hombros, la primera derivada de la función (la curva de fusión medida) debe conducir a un máximo relativo en el máximo relativo de dicha función. Se excluyen aquellos puntos de inflexión que están situados entre dos extremos relativos.

El **módulo de flexión** se mide de acuerdo con la ISO 178

La **resistencia al impacto Charpy** se mide de acuerdo con la ISO 179 a 23 °C y la ISO 179-2 en el intervalo de temperaturas de entre 0 y 20 °C.

#### **Fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF):**

La distribución de la composición química se determinó mediante Fraccionamiento por Elución con Aumento de la Temperatura, analítico (a-TREF) según se describe en *Temperature rising elution fractionation of linear polyolefins*; Polymer 1995, 36 (8), 1639-1654, de J.B.P. Soares, A. E. Hamielec, y *Fractionation*, en: *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Nueva York, págs. 75 a 131, Vol. 10, 2001, de Soares, J.B.P. La separación del polímero en el a-TREF se produce de acuerdo con la cristalinidad. Los perfiles de TREF se generaron usando un instrumento CRYSTAF-TREF 200+ fabricado por PolymerChar S.A. (Valencia, España). El procedimiento experimental, según se describe en *Optimization of run parameters of temperature-rising elution fractionation with the aid of a factorial design experiment*, Polymer Testing 2006, 25 (7), 896-903, de N. Aust, M. Gahleitner, K. Reichelt, B. Raninger, fue el siguiente: en la etapa de disolución, la muestra polimérica se disolvió en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, 2 a 4 mg/mL, estabilizado con 300 mg/L de 2,6-Di tert butil-4-metil-fenol) en uno de los recipientes a una concentración de 4 mg/mL a 160 °C durante 90 minutos. A continuación, la muestra se cargó en la columna de TREF (7,8 mm de diámetro interno, 15 cm de longitud, rellena con granalla de acero inoxidable como soporte inerte), y se mantuvo a 110 °C durante 30 minutos para su estabilización. La muestra polimérica se cristalizó y precipitó sobre el soporte dentro de la columna de TREF mediante una reducción lenta de la temperatura a 30 °C bajo una velocidad de enfriamiento constante (0,1 °C/minuto). La temperatura de la columna se mantuvo a 30 °C durante 25 minutos para su estabilización, antes de que se iniciase la etapa de elución. En la etapa de elución, un disolvente (TCB) fluyó a través de la columna con un caudal constante de 0,5 mL/minuto mientras la temperatura en la columna se mantenía primero durante 10 minutos a 30 °C para medir la fracción soluble restante, seguido por un incremento lento de la temperatura a 130 °C a una velocidad de calentamiento constante (0,5 °C/minuto). La concentración del polímero en elución se midió durante la etapa de elución completa con un detector de infrarrojos (midiendo la absorción de C-H a una longitud de onda de 3,5 micras) y se registró junto con la temperatura en el horno de la columna en función del tiempo.

La señal de la concentración se representó en función de la temperatura de elución (perfil de TREF). Por comodidad, bajo condiciones isotérmicas (30 °C, 10 minutos), la fracción soluble medida se añadió a esta representación convirtiendo el tiempo en temperatura con el uso de la velocidad de calentamiento constante de 0,5 °C/minuto. En el software de cálculo de TREF (de Polymer Char, versión 07a) la representación de la concentración (perfil de TREF) se normalizó incluyendo la fracción soluble.

#### **Ejemplos**

**Ejemplo 1:** DIPDES; MFR 10 g/10 minutos; contenido de C2 6,5 % en peso (Invención)

Los polímeros de propileno usados para la presente invención se prepararon de acuerdo con el siguiente procedimiento:

**Materiales de partida:**

- Hexano secado sobre tamiz molecular (3/10A)
- TEAL: 93% de Sigma-Aldrich
- 5 - Dador: diisopropildietoxisilano de Wacker Chemie (la fabricación del dador se describe en el documento DE 38 21 483 A1)
- N<sub>2</sub>: proveedor AGA, calidad 5,0; purificación con catalizador BASF R0311, catalizador G132 (CuO/ZNO/C), tamices moleculares (3/10A) y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- Hidrógeno: proveedor AGA, calidad 6,0
- 10 - Propileno: proveedor Borealis
- Etileno: proveedor Air Liquide 3.5
- El catalizador Polytrack 8502 está disponible comercialmente en Grace.
- Sandostab P-EPQ es un antioxidante y está disponible comercialmente en Clariant
- Millad 3988 es un agente nucleante y está disponible comercialmente en Milliken
- Irganox B215 es una mezcla de antioxidantes, disponible comercialmente en Ciba
- 15 - Calziumstearat S es un neutralizador de ácidos y está disponible comercialmente en Faci.
- Ionol CP es un antioxidante y está disponible comercialmente en Degussa.

Los monómeros usados se purificaron adicionalmente a través del catalizador de BASF R3-11 (Cu), el catalizador GIRDLER (CuO/ZnO) y tamices moleculares de 4 y 10 Å.

**Preparación:**

Se purificó un reactor autoclave de 20 l mediante limpieza mecánica, lavando con hexano y calentando bajo ciclos de vacío/N<sub>2</sub> a 160 °C. Después de realizar pruebas en relación con las fugas con N<sub>2</sub> a 30 bares durante la noche, el reactor se sometió al vacío y se llenó con 5.350 g de propileno por pesaje y 18 nl de H<sub>2</sub> con monitorización de presión desde un cilindro de acero de 50 l. Se activan 35 mg de catalizador Polytrack 8502 durante 10 minutos con una mezcla de trietilaluminio (TEAL; solución en hexano 1 mol/l) y Di-iso-propildietoxisilano como dador (0,3 mol/l en hexano) – en una relación molar de 10 después de un tiempo de contacto de 5 minutos – y 10 ml de hexano en un alimentador de catalizador. La relación molar del TEAL y el Ti del catalizador es 250. Después de la activación, el catalizador se vierte con 250 g de propileno en el reactor agitado con una temperatura de 23 °C. La velocidad de agitación se mantiene a 250 rpm. Después de 6 minutos de prepolimerización a 23 °C, la temperatura se aumenta a 70 °C en aproximadamente 16 minutos. Después de mantener esa temperatura durante 1 hora y alimentar constantemente 1.968 mln/minuto de etileno en el reactor, la polimerización se detiene mediante evaporación (*flashing*) del propileno y enfriando a temperatura ambiente.

La cantidad de polvo polimérico fue 1.654 g y el MFR (230 °C, 2,16 kg) del polvo fue 10 g/10 minutos, el contenido de C<sub>2</sub> fue del 6,5% en peso.

Después de verter en el reactor N<sub>2</sub>, el polvo polimérico se transfiere a un recipiente de acero.

100 g de polvo, usados para la caracterización, se estabilizaron con 0,1% en peso de Sandostab P-EPQ y 0,2% en peso de Ionol CP en acetona y se secaron durante la noche en una campana y adicionalmente durante 2 horas a 50 °C al vacío.

Para las pruebas mecánicas, el producto del reactor se peletizó a través de una extrusora TSE16 (PRISM) y se incorporaron como aditivos un 0,15% en peso de Irganox B225 y un 0,05% en peso de estearato de Ca. Todas las muestras se nuclearon con 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol 0,2%.

**Ejemplo 2:** DCPDMS; MFR 9 g/10 minutos; contenido de C<sub>2</sub> 6,5 % en peso (Invención)

Los polímeros de propileno usados para la presente invención se prepararon de acuerdo con el siguiente procedimiento:

**Materiales de partida:**

- Hexano secado sobre tamiz molecular (3/10A)
- TEAL: 93% de Sigma-Aldrich
- 55 - Dador: diisopropildietoxisilano de Wacker Chemie (la fabricación del dador se describe en el documento DE 38 21 483 A1)
- N<sub>2</sub>: proveedor AGA, calidad 5,0; purificación con catalizador BASF R0311, catalizador G132 (CuO/ZNO/C), tamices moleculares (3/10A) y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- Hidrógeno: proveedor AGA, calidad 6,0
- 60 - Propileno: proveedor Borealis
- Etileno: proveedor Air Liquide 3.5
- El catalizador Polytrack 8502 está disponible comercialmente en Grace.
- Sandostab P-EPQ es un antioxidante y está disponible comercialmente en Clariant
- Millad 3988 es un agente nucleante y está disponible comercialmente en Milliken

- Irganox B215 es una mezcla de antioxidantes, disponible comercialmente en Ciba
- Calziumstearat S es un neutralizador de ácidos y está disponible comercialmente en Faci.
- Ionol CP es un antioxidante y está disponible comercialmente en Degussa.

5 Los monómeros usados se purificaron adicionalmente a través del catalizador de BASF R3-11 (Cu), el catalizador GIRDLER (CuO/ZnO) y tamices moleculares de 4 y 10 Å.

#### Preparación:

10 Se purificó un reactor autoclave de 20 l mediante limpieza mecánica, lavando con hexano y calentando bajo ciclos de vacío/N<sub>2</sub> a 160 °C. Después de realizar pruebas en relación con las fugas con N<sub>2</sub> a 30 bares durante la noche, el reactor se sometió al vacío y se llenó con 5.350 g de propileno por pesaje y 88 ml de H<sub>2</sub> con monitorización de presión desde un cilindro de acero de 50 l. Se activan 35 mg de catalizador Polytrack 8502 durante 10 minutos con una mezcla de trietilaluminio (TEAL; solución en hexano 1 mol/l) y Diciclopentildimetoxisilano como dador (0,3 mol/l en hexano) – en una  
15 relación molar de 10 después de un tiempo de contacto de 5 minutos – y 10 ml de hexano en un alimentador de catalizador. La relación molar del TEAL y el Ti del catalizador es 250. Después de la activación, el catalizador se vierte con 250 g de propileno en el reactor agitado con una temperatura de 23 °C. La velocidad de agitación se mantiene a 250 rpm. Después de 6 minutos de prepolimerización a 23 °C, la temperatura se aumenta a 70 °C en aproximadamente 16 minutos. Después de mantener esa temperatura durante 1 hora y alimentar constantemente 3.668 mln/minuto de  
20 etileno en el reactor, la polimerización se detiene mediante evaporación (*flashing*) del propileno y enfriando a temperatura ambiente.

La cantidad de polvo polimérico fue 2.884 g y el MFR (230 °C, 2,16 kg) del polvo fue 9 g/10 minutos, el contenido de C<sub>2</sub> fue del 6,5% en peso.

25 Después de verter en el reactor N<sub>2</sub>, el polvo polimérico se transfiere a un recipiente de acero.

100 g de polvo, usados para la caracterización, se estabilizaron con 0,1% en peso de Sandostab P-EPQ y 0,2% en peso de Ionol CP en acetona y se secaron durante la noche en una campana y adicionalmente durante 2 horas a 50 °C al vacío.

35 Para las pruebas mecánicas, el producto del reactor se peletizó a través de una extrusora TSE16 (PRISM) y se incorporaron como aditivos un 0,15% en peso de Irganox B225 y un 0,05% en peso de estearato de Ca. Todas las muestras se nuclearon con 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbencilideno)sorbitol 0,2%.

**Ejemplo 3:** DIPDES; MFR 11 g/10 minutos; contenido de C<sub>2</sub> 4,5 % en peso (Invención)

Los polímeros de propileno usados para la presente invención se prepararon de acuerdo con el siguiente procedimiento:

#### Materiales de partida:

- 40 - Hexano secado sobre tamiz molecular (3/10A)
- TEAL: 93% de Sigma-Aldrich
- Dador: di-iso-propildietoxisilano de Wacker Chemie (la fabricación del dador se describe en el documento DE 38 21 483 A1)
- 45 - N<sub>2</sub>: proveedor AGA, calidad 5,0; purificación con catalizador BASF R0311, catalizador G132 (CuO/ZNO/C), tamices moleculares (3/10A) y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- Hidrógeno: proveedor AGA, calidad 6,0
- Propileno: proveedor Borealis
- Etileno: proveedor Air Liquide 3.5
- El catalizador Polytrack 8502 está disponible comercialmente en Grace.
- 50 - Sandostab P-EPQ es un antioxidante y está disponible comercialmente en Clariant
- Millad 3988 es un agente nucleante y está disponible comercialmente en Milliken
- Irganox B215 es una mezcla de antioxidantes, disponible comercialmente en Ciba
- Calziumstearat S es un neutralizador de ácidos y está disponible comercialmente en Faci.
- Ionol CP es un antioxidante y está disponible comercialmente en Degussa.

55 Los monómeros usados se purificaron adicionalmente a través del catalizador de BASF R3-11 (Cu), el catalizador GIRDLER (CuO/ZnO) y tamices moleculares de 4 y 10 Å.

#### Preparación:

60 Se purificó un reactor autoclave de 20 l mediante limpieza mecánica, lavando con hexano y calentando bajo ciclos de vacío/N<sub>2</sub> a 160 °C. Después de realizar pruebas en relación con las fugas con N<sub>2</sub> a 30 bares durante la noche, el reactor se sometió al vacío y se llenó con 5.350 g de propileno por pesaje y 16 ml de H<sub>2</sub> con monitorización de presión desde un cilindro de acero de 50 l. Se activan 35 mg de catalizador Polytrack 8502 durante 10 minutos con una mezcla de

5 trietilaluminio (TEAL; solución en hexano 1 mol/l) y Di-iso-propildietoxisilano como dador (0,3 mol/l en hexano) – en una relación molar de 10 después de un tiempo de contacto de 5 minutos – y 10 ml de hexano en un alimentador de catalizador. La relación molar del TEAL y el Ti del catalizador es 250. Después de la activación, el catalizador se vierte con 250 g de propileno en el reactor agitado con una temperatura de 23 °C. La velocidad de agitación se mantiene a 250 rpm. Después de 6 minutos de prepolimerización a 23 °C, la temperatura se aumenta a 70 °C en aproximadamente 16 minutos. Después de mantener esa temperatura durante 1 hora y alimentar constantemente 880 ml/minuto de etileno en el reactor, la polimerización se detiene mediante evaporación (*flashing*) del propileno y enfriando a temperatura ambiente.

10 La cantidad de polvo polimérico fue 1.474 g y el MFR (230 °C, 2,16 kg) del polvo fue 11 g/10 minutos, el contenido de C<sub>2</sub> fue del 4,5% en peso.

Después de verter en el reactor N<sub>2</sub>, el polvo polimérico se transfiere a un recipiente de acero.

15 100 g de polvo, usados para la caracterización, se estabilizaron con 0,1% en peso de Sandostab P-EPQ y 0,2% en peso de Ionol CP en acetona y se secaron durante la noche en una campana y adicionalmente durante 2 horas a 50 °C al vacío.

20 Para las pruebas mecánicas, el producto del reactor se peletizó a través de una extrusora TSE16 (PRISM) y se incorporaron como aditivos un 0,15% en peso de Irganox B225 y un 0,05% en peso de estearato de Ca. Todas las muestras se nuclearon con 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol 0,2%.

**Ejemplo 4:** DCPDMS; MFR 11 g/10 minutos; contenido de C<sub>2</sub> 4,5 % en peso (Comparación)

Los polímeros de propileno usados para la presente invención se prepararon de acuerdo con el siguiente procedimiento:

25

**Materiales de partida:**

- Hexano secado sobre tamiz molecular (3/10A)
- TEAL: 93% de Sigma-Aldrich
- Dador: dicitopentildimetoxisilano DCPDMS de Wacker Chemie (disponible comercialmente)
- 30 - N<sub>2</sub>: proveedor AGA, calidad 5,0; purificación con catalizador BASF R0311, catalizador G132 (CuO/ZNO/C), tamices moleculares (3/10A) y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- Hidrógeno: proveedor AGA, calidad 6,0
- Propileno: proveedor Borealis
- Etileno: proveedor Air Liquide 3.5
- 35 - El catalizador Polytrack 8502 está disponible comercialmente en Grace.
- Sandostab P-EPQ es un antioxidante y está disponible comercialmente en Clariant
- Millad 3988 es un agente nucleante y está disponible comercialmente en Milliken
- Irganox B215 es una mezcla de antioxidantes, disponible comercialmente en Ciba
- Calziumstearat S es un neutralizador de ácidos y está disponible comercialmente en Faci.
- 40 - Ionol CP es un antioxidante y está disponible comercialmente en Degussa.

Los monómeros usados se purificaron adicionalmente a través del catalizador de BASF R3-11 (Cu), el catalizador GIRDLER (CuO/ZnO) y tamices moleculares de 4 y 10 Å.

45 **Preparación:**

Se purificó un reactor autoclave de 20 l mediante limpieza mecánica, lavando con hexano y calentando bajo ciclos de vacío/N<sub>2</sub> a 160 °C. Después de realizar pruebas en relación con las fugas con N<sub>2</sub> a 30 bares durante la noche, el reactor se sometió al vacío y se llenó con 5.350 g de propileno por pesaje y 80 ml de H<sub>2</sub> con monitorización de presión desde un cilindro de acero de 50 l. Se activan 35 mg de catalizador Polytrack 8502 durante 10 minutos con una mezcla de trietilaluminio (TEAL; solución en hexano 1 mol/l) y Dicitopentildimetoxisilano como dador (0,3 mol/l en hexano) – en una relación molar de 10 después de un tiempo de contacto de 5 minutos – y 10 ml de hexano en un alimentador de catalizador. La relación molar del TEAL y el Ti del catalizador es 250. Después de la activación, el catalizador se vierte con 250 g de propileno en el reactor agitado con una temperatura de 23 °C. La velocidad de agitación se mantiene a 250 rpm. Después de 6 minutos de prepolimerización a 23 °C, la temperatura se aumenta a 70 °C en aproximadamente 16 minutos. Después de mantener esa temperatura durante 1 hora y alimentar constantemente 1.612 ml/minuto de etileno en el reactor, la polimerización se detiene mediante evaporación (*flashing*) del propileno y enfriando a temperatura ambiente.

60 La cantidad de polvo polimérico fue 2.313 g y el MFR (230 °C, 2,16 kg) del polvo fue 11 g/10 minutos, el contenido de C<sub>2</sub> fue del 4,5% en peso.

Después de verter en el reactor N<sub>2</sub>, el polvo polimérico se transfiere a un recipiente de acero.

100 g de polvo, usados para la caracterización, se estabilizaron con 0,1% en peso de Sandostab P-EPQ y 0,2% en peso de Ionol CP en acetona y se secaron durante la noche en una campana y adicionalmente durante 2 horas a 50 °C al vacío.

5 Para las pruebas mecánicas, el producto del reactor se peletizó a través de una extrusora TSE16 (PRISM) y se incorporaron como aditivos un 0,15% en peso de Irganox B225 y un 0,05% en peso de estearato de Ca. Todas las muestras se nuclearon con 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol 0,2%.

10 La totalidad del resto de ejemplos proporcionados en las tablas (ejemplos de la invención y de comparación) pueden ser análogos obtenidos cambiando el contenido de hidrógeno y la alimentación de etileno así como el dador externo según la manera conocida.

Los dados usados tienen las siguientes abreviaturas:

15	DIPDES	Di-iso-propidietoxisilano
	DIPDMS	Di-iso-propidimetoxisilano
	DCPDES	Diciclopentildietoxisilano
	DCPDMS	Diciclopentildimetoxisilano
	CHMDES	Ciclohexildietoxisilano
	CHMDMS	Ciclohexildimetoxisilano
20	IPTES	Iso-propiltriethoxisilano

**Tabla 1:** viscosidad intrínseca

	<b>IV</b>	<b>MFR</b>	<b>IV (XS)</b>	
	<b>dl/g</b>	<b>g/10min</b>	<b>dl/g</b>	
DCPDMS	2,6	1,8	0,6	
	2,2	4,9	0,5	
	1,9	7,9	0,4	
	1,8	9,5	0,4	
	1,8	10,7	0,43	
	1,8	12,6	0,3	
	1,7	13,5	0,4	
	1,7	13,5	0,3	
	1,8	13,8	0,4	
	1,7	15,9	0,3	
	1,6	20,4	0,3	
	1,4	34,3	0,2	
	1,4	38,1	0,2	
	DIPDES	4,3	0,2	2,7
		2,3	3,3	1,4
2,1		4,9	1,0	
1,9		10,8	1,2	
1,8		12,4	1,1	
1,8		12,6	0,7	
1,8		13,8	0,8	
1,6		16,1	1,0	
1,7		16,9	0,7	
1,6		17,4	0,9	
1,6		18,5	0,6	
1,6		19,5	0,8	
1,6		23,6	0,6	
1,3	41,0	0,6		
1,3	54,2	0,4		



**Tabla 2:** valores con respecto a las Figuras 11 a 17. 19 y 20

Dador	XS total [% en peso]	Contenido de C2 [% en peso]	Tm [°C]	Tc [°C]	IV (XS) [dl/g]	Turbidez [%]	Módulo de flexión [Mpa]	Impacto a 23°C [kJ/m <sup>2</sup> ]
DCPDMS	5,5	3,5			0,3	26,7	1143	5,6
DCPDMS	6,3	4,5			0,4	24,3	1.022,7	5,8
DCPDMS	7,1	5	152	103	0,4	23,7	952,5	6,3
DCPDMS	8,6		147	96	0,6	21,9	748,5	8,5
DCPDMS	15,0	6,5	144	92	1,1	21,8	520,4	19,7
DIPDES	9,6	3,5			0,7	31,2	935,1	7,7
DIPDES	12,3	4,5			08	26,1	817	8,6
DIPDES	12,4	5	152	103	0,7	23,5	775,5	8,2
DIPDES	15,7	6	149	100	1,1	27,4	573,8	25,4
DIPDES	20	6,5	149	99	1,2	28	515	30,8

5 **Tabla 3:** valores con respecto a la Figura 18

Temperatura [°C]	Resistencia al Impacto Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]	
	DCPDMS	DIPDES
0	8,9	9,9
2	9,7	10,6
4	9,4	11,8
6	9,0	15,5
8	10,7	24,4
10	11,7	24,7
12	13,6	26,6
14	16,3	27,6
16	17,0	27,3
18	17,2	27,8
20	17,6	27,4

10 **Tabla 4:** valores de SIST

Contenido de C2 [% en peso]	Dador	Tm1	ΔHM1	Lc1	Tm2	ΔHM2	Lc2	TM3	ΔHM3	Lc3
		[°C]	[J/g]	[nm]	[°C]	[J/g]	[nm]	[°C]	[J/g]	[nm]
3,5	DCPDMS	153,5	31,5	11,1	141,1	45,1	7,9	127,0	8,0	5,9
5	DCPDMS	152,0	29,0	10,6	139,0	38,0	7,5	126,0	9,2	5,8
6	DCPDMS	145,6	16,7	8,8	137,7	22,3	7,3	128,0	18,0	6,0
6,5	DCPDMS	142,4	12,7	8,1	128,5	26,1	6,1	115,0	8,3	4,9
3,5	DIPDES	154,7	37,2	11,5	147,3	16,0	9,2	139,9	16,3	7,7
5	DIPDES	150,0	32,0	9,9	139,0	29,0	7,5	124,0	9,1	5,6
6	DIPDES	149,8	23,3	9,9	138,1	21,3	7,4	124,8	8,5	5,7
6,5	DIPDES	149,3	21,9	9,7	137,2	19,8	7,2	124,6	9,7	5,7
Contenido de C2 [% en peso]	Dador	Tm4	ΔHM4	Lc4	Tm5	ΔHM5	Lc5			
		[°C]	[J/g]	[nm]	[°C]	[J/g]	[nm]			
3,5	DCPDMS	118,0	5,1	5,1	96,6	9,9	3,9			
5	DCPDMS	115,0	4,9	4,9	101,0	6,3	4,1			
6	DCPDMS	115,7	6,5	5,0	99,3	10,6	4,0			
6,5	DCPDMS	97,5	19,6	3,9						
3,5	DIPDES	115,0	3,2	4,9	91,1	4,3	3,6			
5	DIPDES	114,0	5,3	4,8	99,6	10,9	4,0			
6	DIPDES	114,2	4,8	4,8	97,8	8,4	3,9			
6,5	DIPDES	114,1	6,5	4,8	96,0	15,2	3,8			

**Tabla 5:** Valores para la figura 21

<b>Dador</b>	<b>XS total [% en peso]</b>	<b>IR C2 tot [% molar]</b>	<b>MFR [g/10min 2,1kg]</b>
CHMDES	17,3	7,9	2,4
CHMDES	20,7	8,4	293
IPTES	10,5	6,1	0,7
IPTES	20,3	8,5	87,6
DCPDES	26,0	10,4	0,2
DCPDES	8,4	4	74
DIPDES	13,4	6,4	0,7
DIPDES	27,0	9,6	91,5
CHMDES	10,4	4,9	391
CHMDES	37,3	16,1	1,0
IPTES	8,9	5,1	129
IPTES	36,3	14,6	0,3
DCPDES	15,6	9	45
DCPDES	12,5	6,5	0,7
DIPDES	10,5	4,6	137
DIPDES	33,4	13,6	0,3
CHMDMS	12,3	10,8	0,2
CHMDMS	4,8	3,6	41,7
DCPDMS	10,0	7,8	0,1
DCPDMS	3,5	3,2	16
DIPDMS	6,3	4,6	0,2
DIPDMS	9,1	7,3	31
DIPDMS	6,3	5,5	8
CHMDMS	13,3	8,2	27
CHMDMS	6,5	4,8	0,4
DCPDMS	9,0	8,2	9
DCPDMS	5,2	4,4	0,1
DIPDMS	5,7	4,3	41
DIPDMS	13,0	9,8	0,1
CHMDMS	8,4	6,4	12

5 **Tabla 6:** valores para las figuras 22 y 23

<b>Dador</b>	<b>MFR [g/10min 2,1kg]</b>	<b>IV<sub>xs</sub> [ml/g]</b>	<b>Contenido de C2 [% molar]</b>
CHMDES	293,5	59,8	8,4
IPTES	0,8	235,9	6,1
IPTES	87,6	81,1	8,5
DCPDES	0,2	367,6	10,4
DCPDES	74,0	40,0	4,0
DIPDES	0,7	240,2	6,4
DIPDES	91,5	89,2	9,6
CHMDES	390,8	57,7	4,9
CHMDES	1,0	310,9	16,1
IPTES	129,0	44,8	5,1
IPTES	0,3	311,5	14,6
DCPDES	45,1	74,4	9,0
DCPDES	0,7	232,1	6,5
DIPDES	136,8	46,8	4,6
DIPDES	0,3	362,3	13,6
CHMDMS	0,2	349,3	10,8
CHMDMS	41,8	34,2	3,6
DCPDMS	0,1	355,8	7,8
DCPDMS	16,0	33,7	3,2
DIPDMS	0,2	216,0	4,6
DIPDMS	30,9	77,4	7,3
DIPDMS	7,9	58,8	5,5
CHMDMS	26,6	144,6	8,2
CHMDMS	0,4	208,7	4,8

Dador	MFR [g/10min 2,1kg]	IV <sub>xs</sub> [ml/g]	Contenido de C2 [% molar]
DCPDMS	9,6	72,3	8,2
DCPDMS	0,1	219,1	4,4
DIPDMS	41,2	35,5	4,3
DIPDMS	0,1	389,4	9,8
CHMDMS	11,3	67,4	6,6

Tabla 7: valores para la figura 24

Dador	IV [ml/g]	IV (XS) [ml/g]	MFR [g/10min 2,1kg]	Contenido de C2 [% molar]
CHMDES	275,6	220,0	2,4	7,9
CHMDES	88,3	59,8	293	8,4
IPTES	359,4	235,9	0,75	6,1
IPTES	114,2	81,1	87,6	8,5
DCPDES	430,9	367,6	0,23	10,4
DCPDES	121,2	40,0	74	4
DIPDES	366,3	240,2	0,69	6,4
DIPDES	119,5	89,2	91,5	9,6
CHMDES	83,9	57,7	391	4,9
CHMDES	308,0	310,9	0,97	16,1
IPTES	107,1	44,8	129	5,1
IPTES	440,1	311,5	0,27	14,6
DCPDES	130,6	74,4	45	9
DCPDES	355,7	232,1	0,68	6,5
DIPDES	105,4	46,8	137	4,6
DIPDES	411,5	362,3	0,3	13,6
CHMDMS	422,7	349,3	0,24	10,8
CHMDMS	137,6	34,2	41,7	3,6
DCPDMS	568,5	355,8	0,08	7,8
DCPDMS	171,3	33,7	16	3,2
DIPDMS	483,1	216,0	0,17	4,6
DIPDMS	145,1	77,4	31	7,3
DIPDMS	193,6	58,8	8	5,5
CHMDMS	155,0	144,6	27	8,2
CHMDMS	390,0	208,7	0,4	4,8
DCPDMS	191,0	72,3	9	8,2
DCPDMS	488,2	219,1	0,14	4,4
DIPDMS	139,6	35,5	41	4,3
DIPDMS	537,7	389,4	0,1	9,8
CHMDMS	180,5	72,4	12	6,4

5

Tabla 8: valores para la figura 25

C2 tot [% molar]	C2 aleatorio [% molar]	C2 en bloque [% molar]	MFR [g/10min 2,1kg]
17,1	7,9	9,2	0,97
12,1	6,4	5,7	293
13,4	6,4	7	0,23
10,4	5,5	4,9	45,1
15,2	7,6	7,6	0,3
12,8	6,8	6	91,5
16,2	8,1	8,1	0,3
10,9	6,1	4,8	87,6
10,6	5,1	5,5	0,24
9,4	4,9	4,5	26,6
10,6	5,1	5,5	0,08
8,9	4,7	4,2	9,5
11,7	5,7	6	0,1
9	4,6	4,4	31

**Tabla 9:** valores para las figuras 5 y 6

<b>Dador</b>	<b>MFR</b> [g/10min 2,1kg]	<b>C2</b> [% en peso]	<b>pico1</b> [°C]	<b>área1</b> [% en peso]	<b>pico2</b> [°C]	<b>área2</b> [% en peso]	<b>pico3</b> [°C]	<b>área3</b> [% en peso]
DCPDMS	10	5	104,2	93,7	0,0	0,0	0,0	0,0
DCPDMS	10	6	99,2	93,3	0,0	0,0	0,0	0,0
DCPDMS	10	6,5	96,0	86,8	0,0	0,0	0,0	0,0
DIPDES	10	5	104,1	78,2	72,3	2,4	67,5	9,5
DIPDES	10	6	103,0	67,5	75,5	16,4	0,0	0,0
DIPDES	10	6,5	100,8	56,0	79,9	0,6	78,9	22,3

## REIVINDICACIONES

1. Copolímero de propileno que comprende unidades monoméricas de propileno y por lo menos otra  $\alpha$ -olefina como comonómero, en donde

- (a) la relación de pesos del comonómero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)) es por lo menos del 2,0% en peso,  
 (b) dicho copolímero de propileno comprende una fracción que tiene un espesor laminar de más de 9,0 nm,  
 (c) dicha fracción con un espesor laminar de más de 9,0 nm tiene una entalpía de fusión [J/g] mayor que cada fracción con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm, y  
 (d) dichas fracciones se determinan mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST), la cual se realizó en un DSC TA820 Mettler sobre muestras de  $3\pm 0,5$  mg a temperaturas decrecientes entre 200 °C y 105 °C.

Las muestras se fundieron a 225 °C durante 5 minutos, a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 145 °C se mantuvieron durante 2 horas a 145 °C, a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 135 °C se mantuvieron durante 2 horas a 135 °C, a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 125 °C se mantuvieron durante 2 horas a 125 °C, a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 115 °C se mantuvieron durante 2 horas a 115 °C, a continuación se refrigeraron con 80 °C/minuto a 105 °C se mantuvieron durante 2 horas a 105 °C, a continuación se enfriaron a -10 °C con una velocidad de enfriamiento máxima por medio de una unidad de compresión-refrigeración.

La curva de fusión se obtiene calentando la muestra enfriada a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto hasta 200 °C. Todas las mediciones se realizaron en una atmósfera de nitrógeno.

Los mínimos de la curva de fusión (flujo de calor (endotérmico) descendente en función de la temperatura; véanse las figuras 3 y 4), es decir, el mínimo absoluto y los otros mínimos relativos (incluyen también hombros), se convierten en el espesor laminar respectivo de acuerdo con la ecuación de Thomson-Gibbs (Ec. 1)

$$T_m = T_0 \left( 1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_0 \cdot L} \right) \quad (1)$$

en donde  $T_0=457$  K,  $\Delta H_0=184 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup>,  $\sigma=0,0496$  J/m<sup>2</sup>, L es el espesor laminar y  $T_m$  es la temperatura medida (K). Dichos espesores laminares obtenidos definen las fracciones de cada muestra polimérica.

2. Copolímero de propileno que comprende unidades monoméricas de propileno y por lo menos otra  $\alpha$ -olefina como comonómero, en donde

- (a) la relación de pesos del comonómero con respecto a la suma de monómeros presentes en dicho copolímero de polipropileno (comonómero/(comonómero + propileno)) es por lo menos del 2,0% en peso, y  
 (b) la curva de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) de dicho copolímero de propileno comprende por lo menos dos máximos locales

- (i) un máximo absoluto por encima de 100 °C, y  
 (ii) un máximo relativo entre 50 y 80 °C,

en donde dicha curva se obtiene mediante fraccionamiento por elución con aumento de temperatura de la manera siguiente:

en la etapa de disolución, la muestra polimérica se disolvió en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, 2 a 4 mg/mL, estabilizado con 300 mg/L de 2,6-Di tert butil-4-metil-fenol) en uno de los recipientes a una concentración de 4 mg/mL a 160 °C durante 90 minutos. A continuación, la muestra se cargó en la columna de TREF (7,8 mm de diámetro interno, 15 cm de longitud, rellena con granalla de acero inoxidable como soporte inerte), y se mantuvo a 110 °C durante 30 minutos para su estabilización. La muestra polimérica se cristalizó y precipitó sobre el soporte dentro de la columna de TREF mediante una reducción lenta de la temperatura a 30 °C bajo una velocidad de enfriamiento constante (0,1 °C/minuto). La temperatura de la columna se mantuvo a 30 °C durante 25 minutos para su estabilización, antes de que se iniciase la etapa de elución. En la etapa de elución, un disolvente (TCB) fluyó a través de la columna con un caudal constante de 0,5 mL/minuto mientras la temperatura

5 en la columna se mantenía primero durante 10 minutos a 30 °C para medir la fracción soluble restante, seguido por un incremento lento de la temperatura a 130 °C a una velocidad de calentamiento constante (0,5 °C/minuto). La concentración del polímero en elución se midió durante la etapa de elución completa con un detector de infrarrojos (midiendo la absorción de C-H a una longitud de onda de 3,5 micras) y se registró junto con la temperatura en el horno de la columna en función del tiempo.

10 La señal de la concentración se representó en función de la temperatura de elución (perfil de TREF). Por comodidad, bajo condiciones isotérmicas (30 °C, 10 minutos), la fracción soluble medida se añadió a esta representación convirtiendo el tiempo en temperatura con el uso de la velocidad de calentamiento constante de 0,5 °C/minuto. En el software de cálculo de TREF (de Polymer Char, versión 07a) la representación de la concentración (perfil de TREF) se normalizó incluyendo la fracción soluble.

15 3. Copolímero de polipropileno según la reivindicación 1, en el que la función de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) de dicho copolímero de propileno comprende por lo menos dos máximos locales

- (i) un máximo absoluto por encima de 100 °C, y
- (ii) un máximo relativo entre 50 y 80 °C,

20 en donde dicha curva se obtiene mediante fraccionamiento por elución con aumento de temperatura según se define en la sección de ejemplos.

25 4. Copolímero de polipropileno según la reivindicación 2, en el que

- (a) una fracción que tiene un espesor laminar de más de 9,0 nm,
- (b) dicha fracción tiene una entalpía de fusión [J/g] mayor que cada fracción con un espesor laminar por debajo de 9,0 nm,
- (c) dichas fracciones se determinan mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST) según se define en la sección de ejemplos.

30 5. Copolímero de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que

- (a) dicho copolímero de propileno comprende una fracción soluble en xileno (XS) de por lo menos el 2,0% en peso, según el método siguiente

35 2,0 g de polímero se disuelven en 250 ml de p-xileno a 135 °C bajo agitación. Después de 30±2 minutos, la solución se deja enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente (21 °C) y a continuación se deja reposar durante 30 minutos a 25±0,5 °C. La solución se filtra y evapora en flujo de nitrógeno y el residuo se seca al vacío a 90 °C hasta que se alcanza un peso constante.

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

$m_0$  = cantidad de polímero inicial (g)

$m_1$  = peso de residuo (g)

$v_0$  = volumen inicial (ml)

$v_1$  = volumen de muestra analizada (ml)

45 6. Copolímero de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho copolímero de polipropileno tiene una temperatura de fusión de por lo menos 147 °C.

50 7. Copolímero de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que

- (a) la fracción que tiene un espesor laminar mayor que 9,0 nm presenta una entalpía de fusión mayor que 20 J/g y opcionalmente no mayor que 30 J/g,

y/o

- (b) cada fracción que tiene un espesor laminar en el intervalo de entre 6,5 y 9,0 nm presenta una entalpía de fusión en el intervalo de entre 15 y 30 J/g.

55 8. Copolímero de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que

- (a) el área por debajo del máximo absoluto de la función de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) está en el intervalo de entre el 50 y el 85% en peso

y/o

- (b) el área por debajo del máximo relativo entre 50 y 80 °C de la curva de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) está en el intervalo de entre el 10 y el 30% en peso

y/o

(c) el máximo absoluto de la curva de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) está en el intervalo de más de 100 a 110 °C.

5 9. Copolímero de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que

(a) el copolímero de polipropileno total tiene una viscosidad intrínseca, medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, de por lo menos 1,1 dl/g

y/o

10 (b) la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de dicho copolímero de polipropileno tiene una viscosidad intrínseca, medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, de por lo menos 0,4 dl/g.

10. Proceso para la preparación de un copolímero de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa un sistema catalizador, comprendiendo dicho sistema catalizador

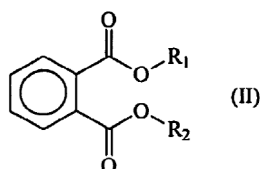
15 (a) una composición de procatalizador que comprende

(i) un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclatura de Química Inorgánica, 1989),

(ii)  $MgCl_2$  y

(iii) un dador interno, en donde

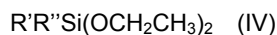
20 (iv) dicho dador interno comprende un dialquifitalato de fórmula (II)



30 en donde  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente un  $C_1$  ó  $C_2$  alquilo,

y

(b) un dador externo que tiene la fórmula IV

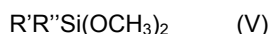


en donde

$R'$  y  $R''$  son residuos de hidrocarburos idénticos o diferentes.

40 11. Proceso según la reivindicación 10, en el que el sistema catalizador no comprende

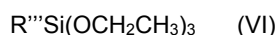
(a) dadores externos que presentan la fórmula (V)



en donde

$R'$  y  $R''$  son residuos de hidrocarburos idénticos o diferentes, y/o

(b) dadores externos que presentan la fórmula (VI)



en donde

$R'''$  es un residuo de hidrocarburo.

55 12. Proceso según la reivindicación 10 u 11, en el que

(a) el dador externo se selecciona del grupo consistente en diisopropildietoxisilano (DIPDES), ciclohexilmetildietoxisilano (CHMDES) y dicitopentadienildietoxisilano (DCPDES)

60 y/o

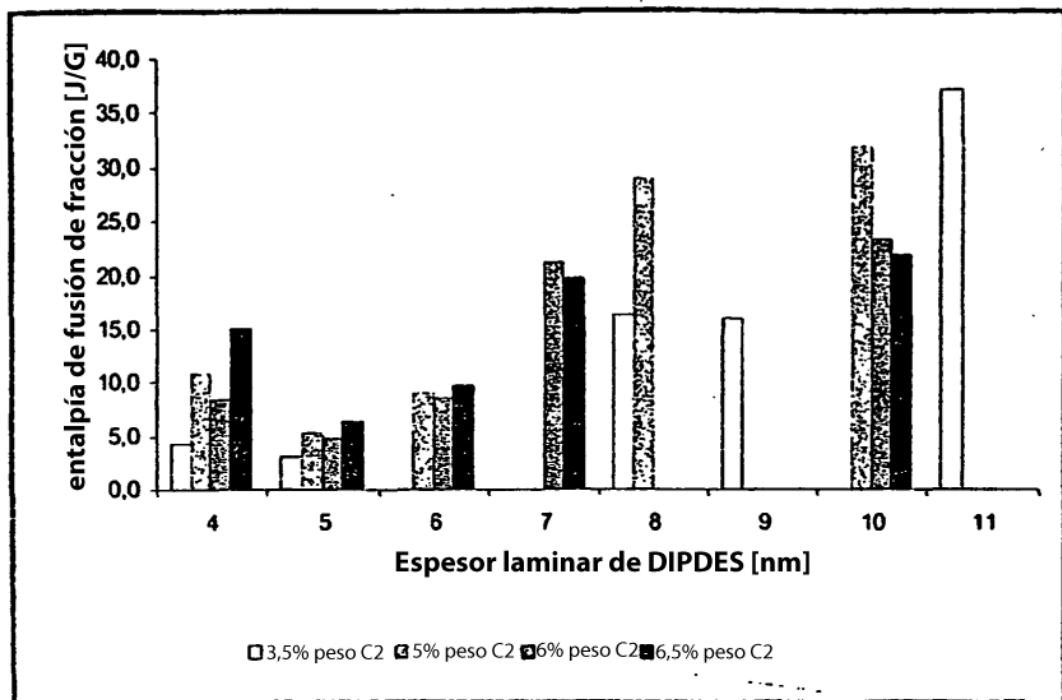
(b) el dialquifitalato de fórmula (II) es un n-dialquifitalato de fórmula (II).

13. Uso del dador silano etoxi-sustituido para la fabricación de un copolímero de polipropileno, en donde el dador se

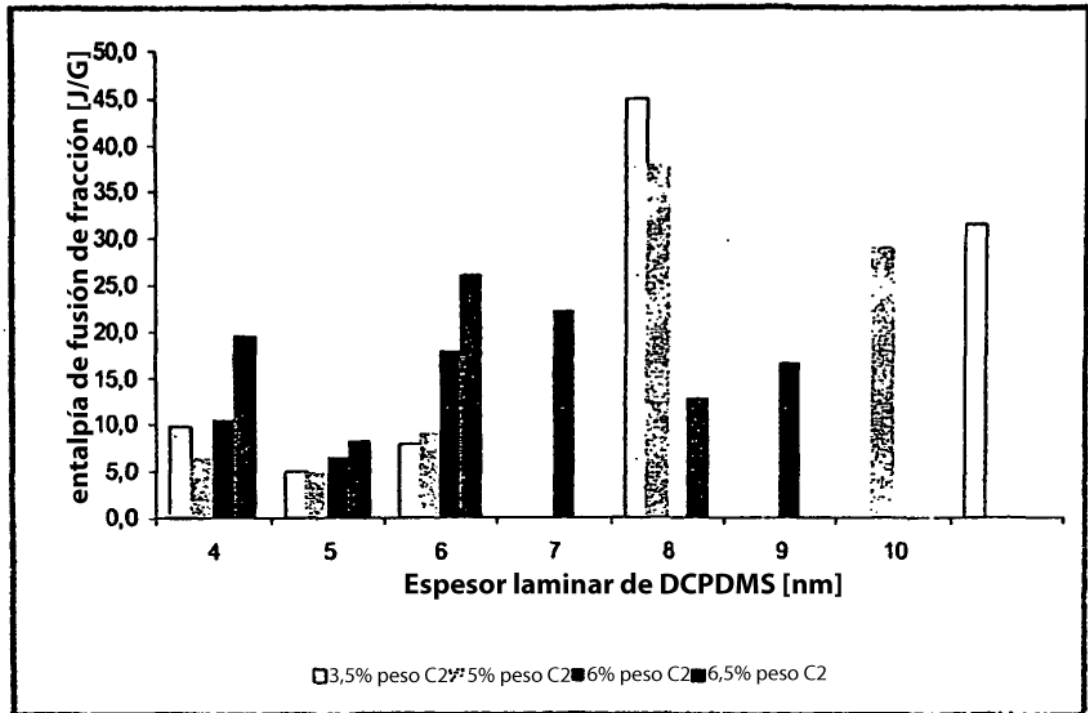
selecciona del grupo consistente en diisopropildietoxisilano (DIPDES), ciclohexilmetildietoxisilano (CHMDES) y dicitopentadienildietoxisilano (DCPDES) y en donde además el copolímero de polipropileno es un copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9.

- 5 14. Proceso para la preparación del copolímero de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9, en el que dicho copolímero de polipropileno se ha producido en presencia de un dador según se define en la reivindicación 13.

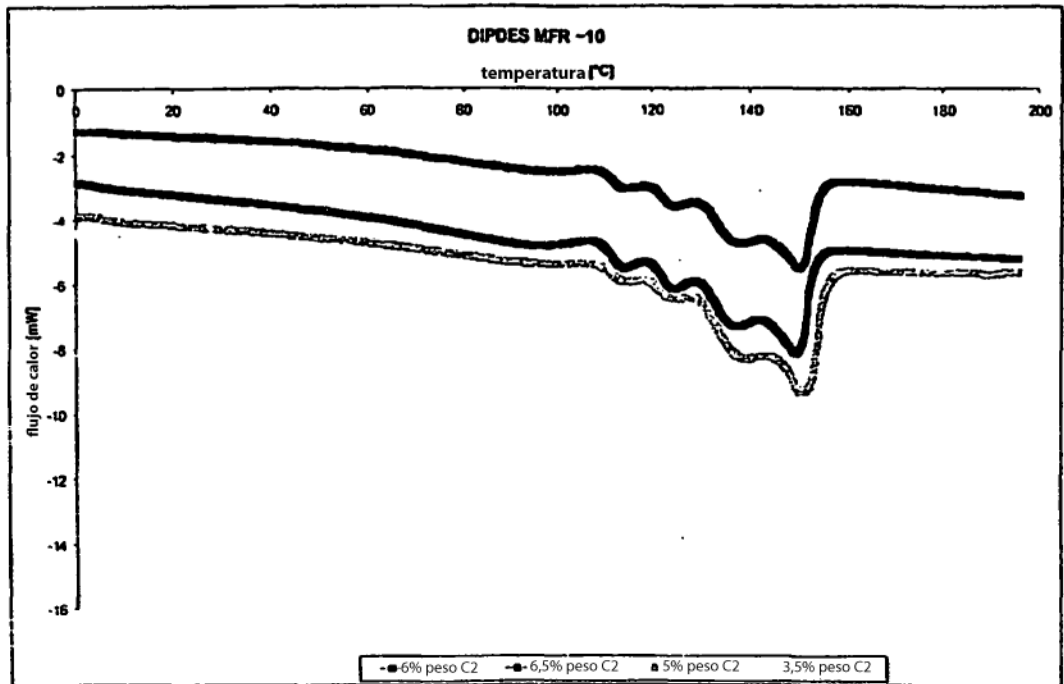




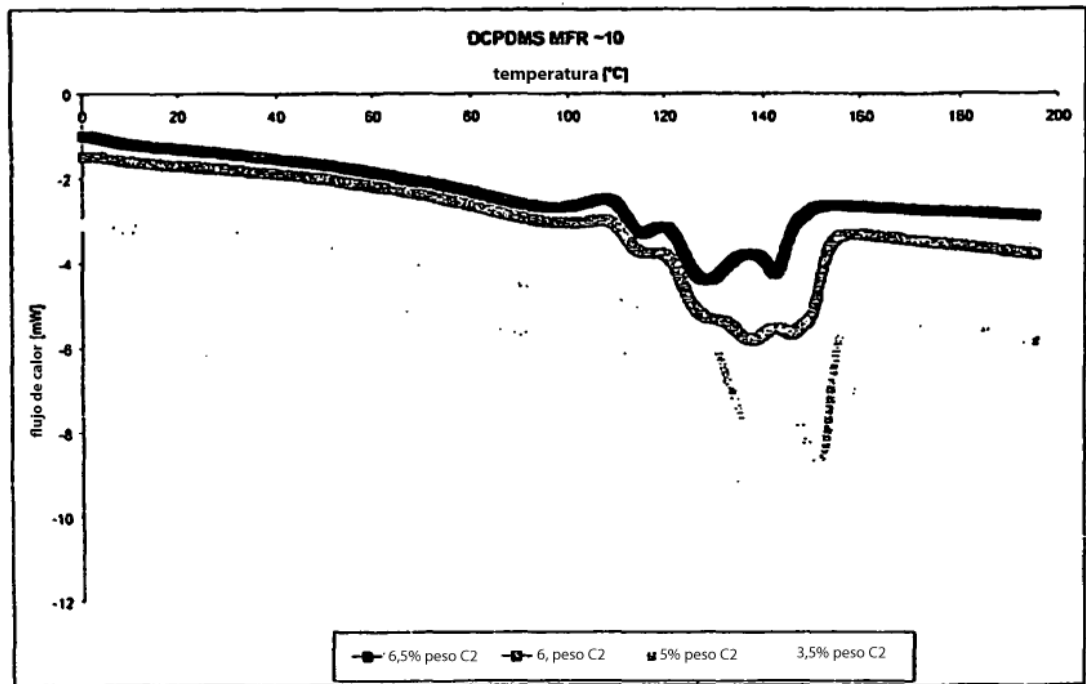
**Figura 1** Distribución del espesor laminar para muestras obtenidas con dador DIPDES con MFR ~10 g/10min y diferente contenido de C2



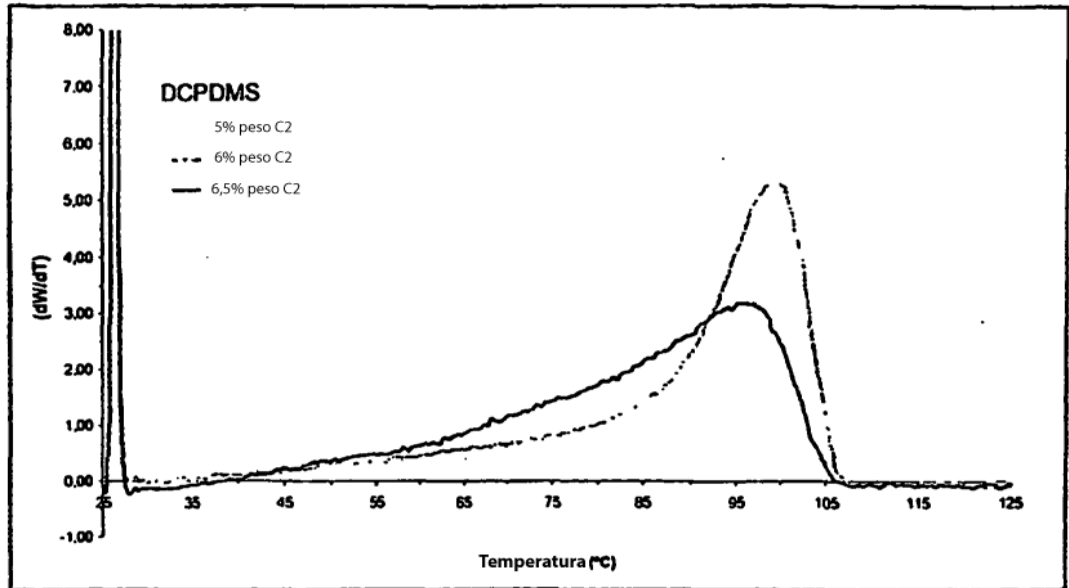
**Figura 2:** Distribución del espesor laminar para muestras obtenidas con dador DCPDMS con MFR ~10 g/10min y diferente contenido de C2



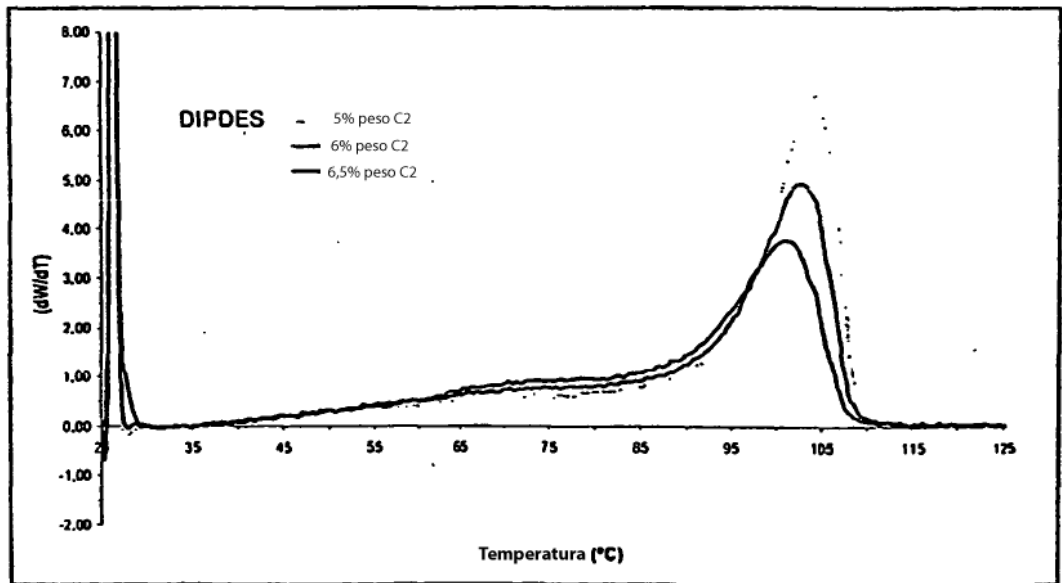
**Figura 3:** Trazados de DSC obtenidos por SIST para muestras producidas con dador DIPDES con MFR ~10 g/10min y diferente contenido de C2



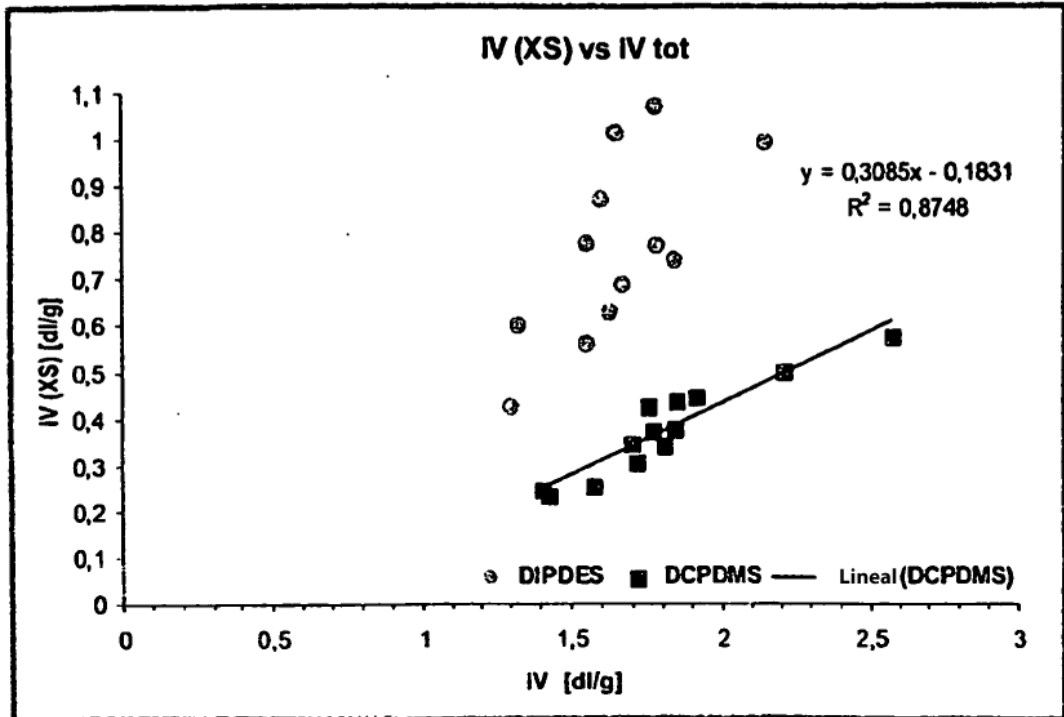
**Figura 4:** Trazados de DSC obtenidos por SIST para muestras producidas con dador DCPDMS con MFR ~10 g/10min y diferente contenido de C2



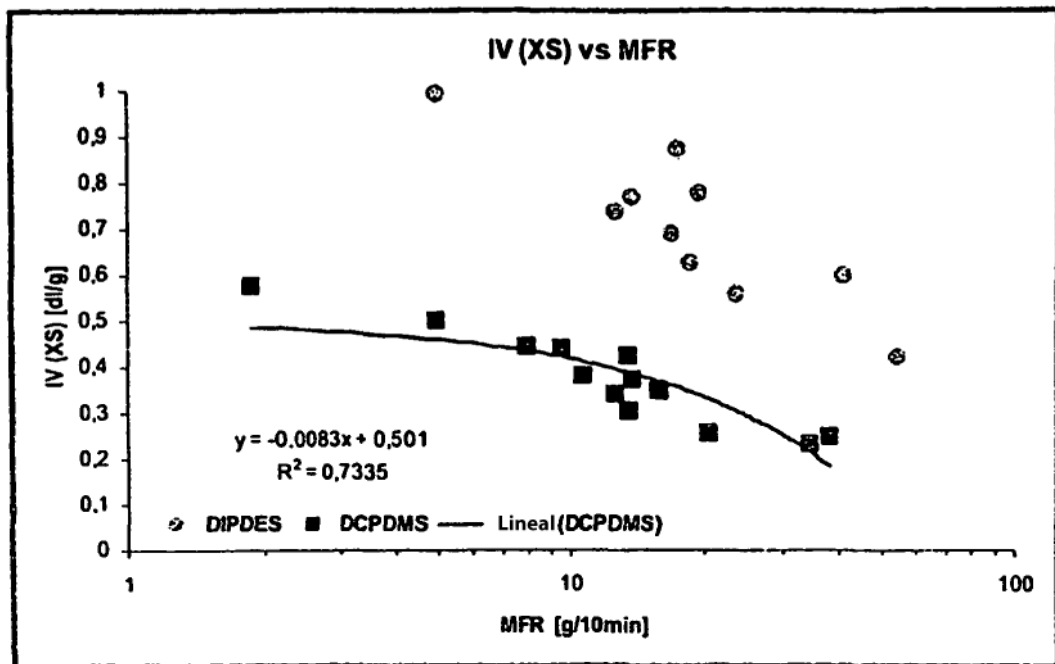
**Figura 5:** Curvas de TREF obtenidas para muestras producidas con dador DCPDMS con MFR ~10 g/min y diferente contenido de C2



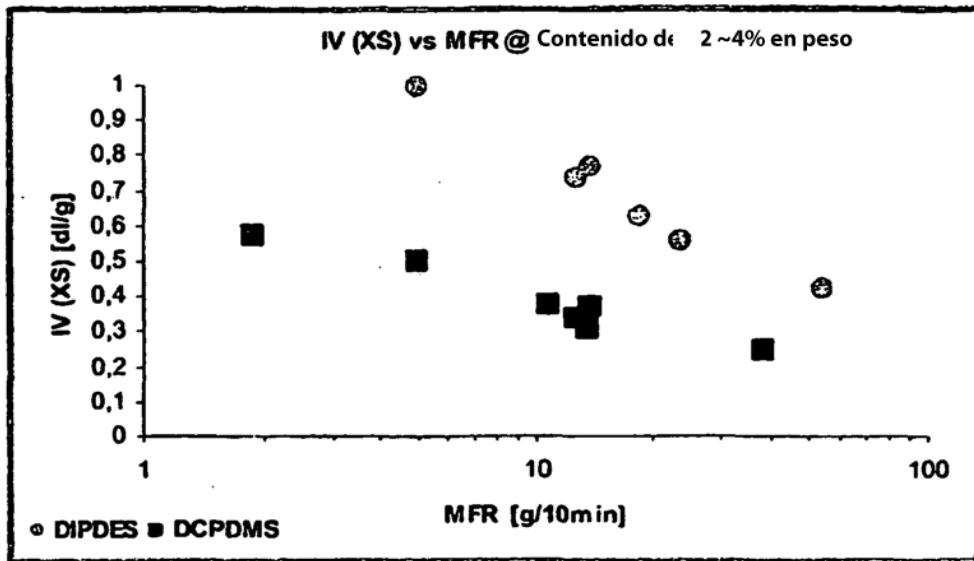
**Figura 6:** Curvas de TREF obtenidas para muestras producidas con dador DIPDES con MFR ~10 g/min y diferente contenido de C2



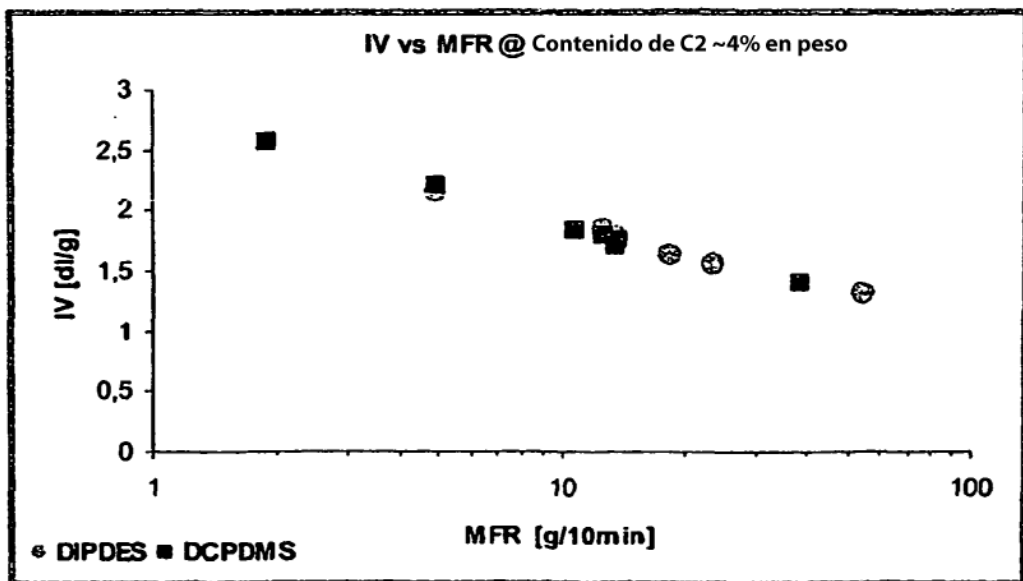
**Figura 7:** Viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno en frío con respecto a la viscosidad intrínseca del material original



**Figura 8:** Viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno en frío con respecto al MFR del material original

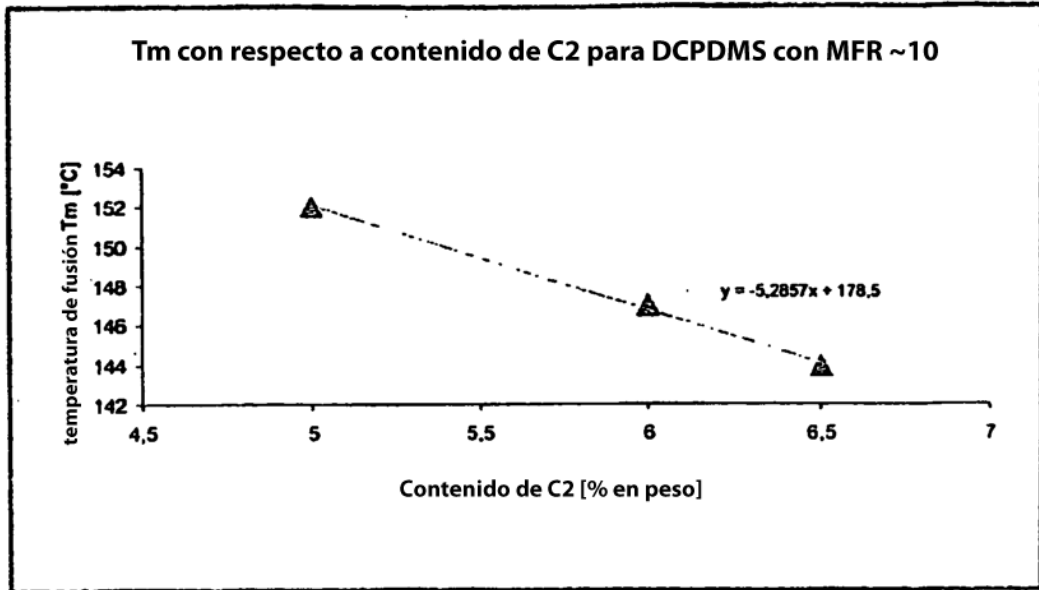


**Figura 9:** Viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno en frío con respecto al MFR del material original para muestras que contienen ~ 4% en peso de C2

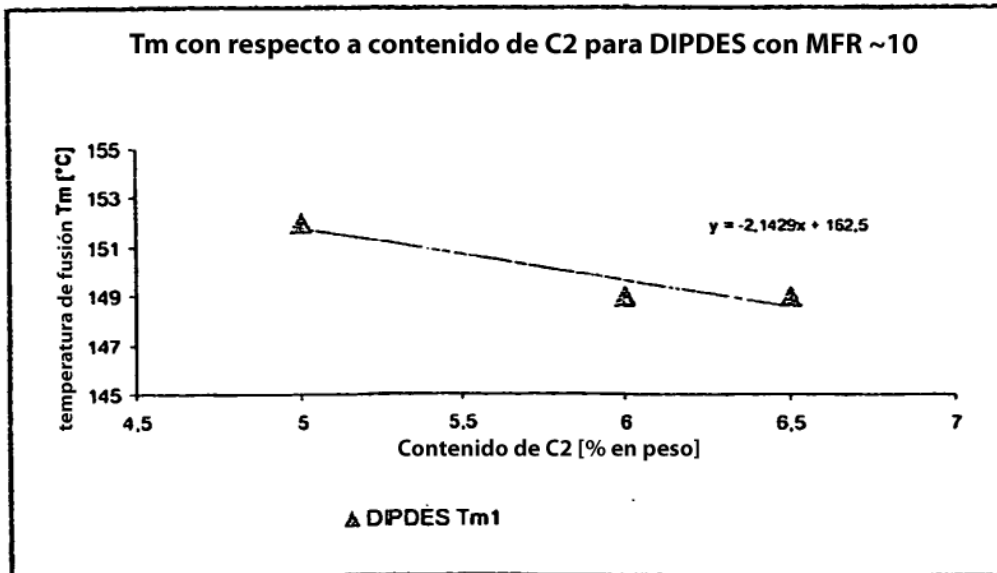


**Figura 10:** Viscosidad intrínseca con respecto al MFR del material original para muestras que contienen ~ 4% en peso de C2

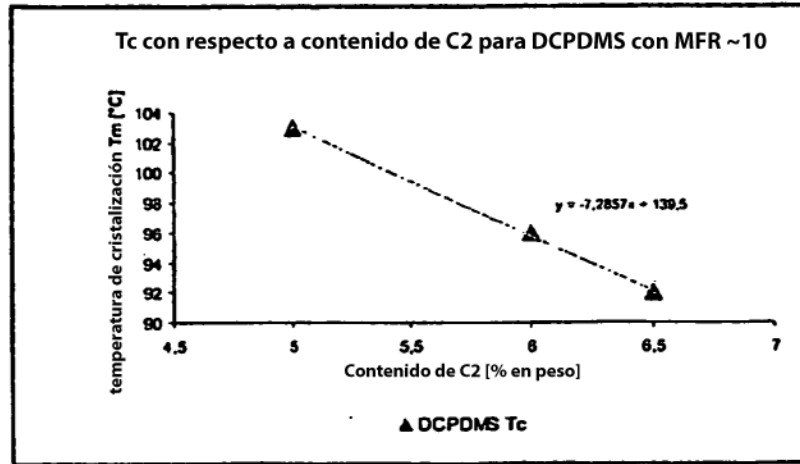




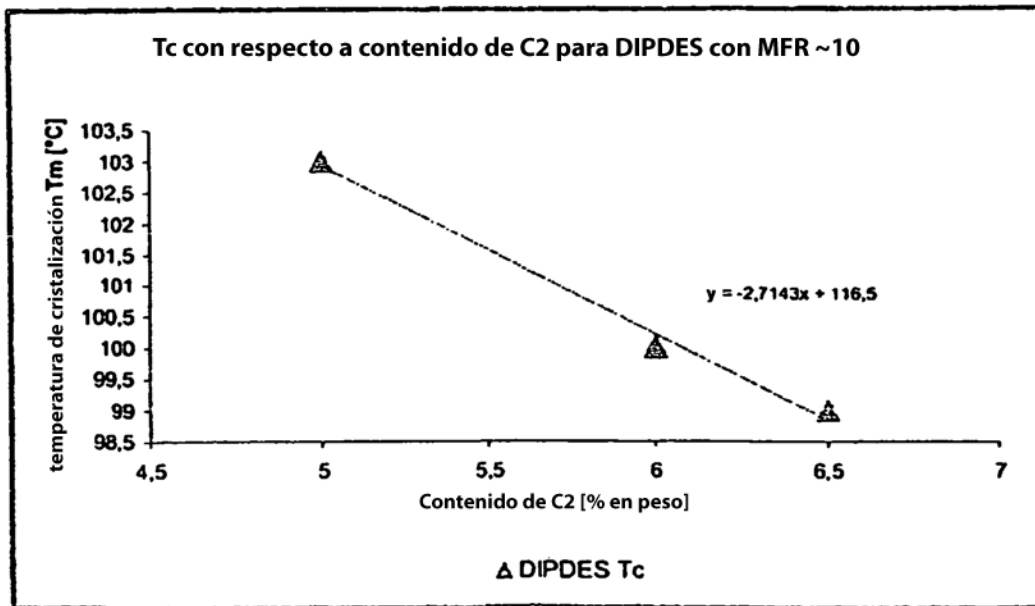
**Figura 11:** Temperatura de fusión en función del contenido de C2 para muestras que tienen un MFR~10g/10min y obtenidas con dador DCPDMS



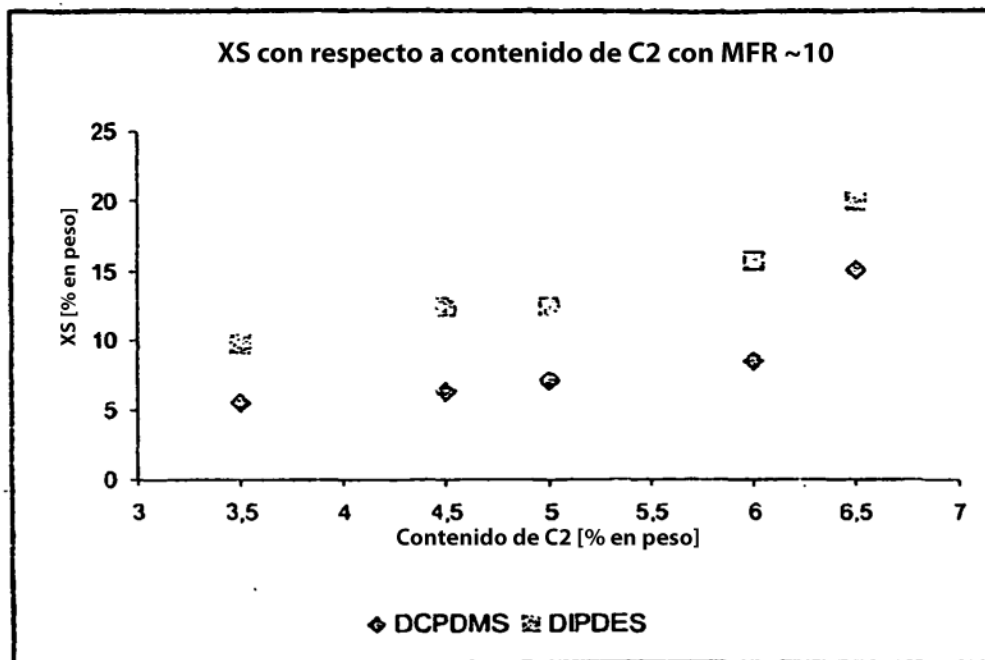
**Figura 12:** Temperatura de fusión en función del contenido de C2 para muestras que tienen un MFR ~10g/10min y obtenidas con dador DIPDES



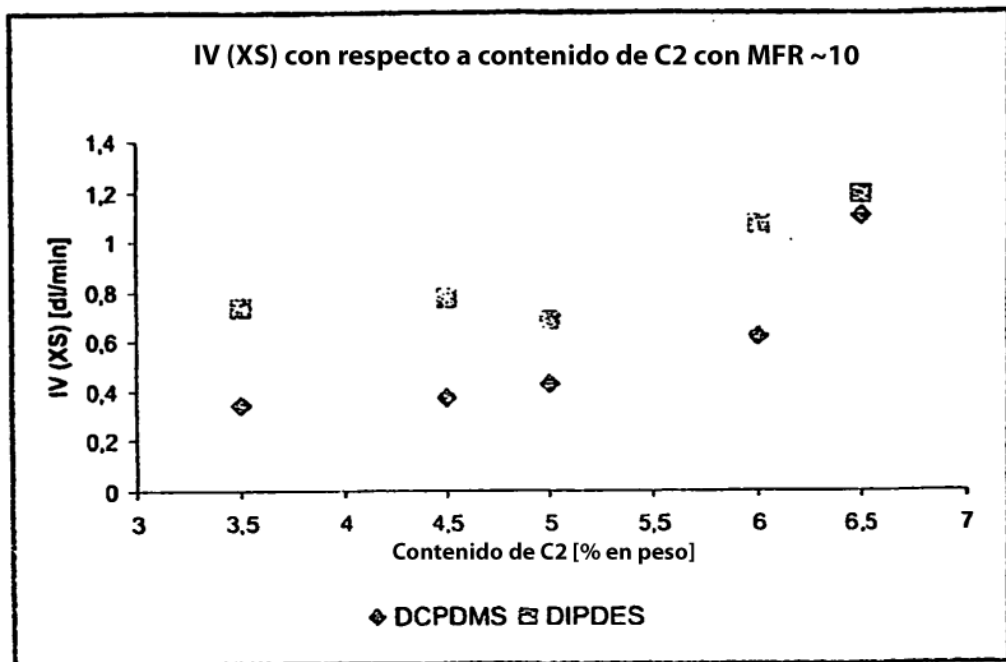
**Figura 13:** Temperatura de cristalización en función del contenido de C2 para muestras que tienen un MFR ~10g/10min y obtenidas con dador DCPDMS



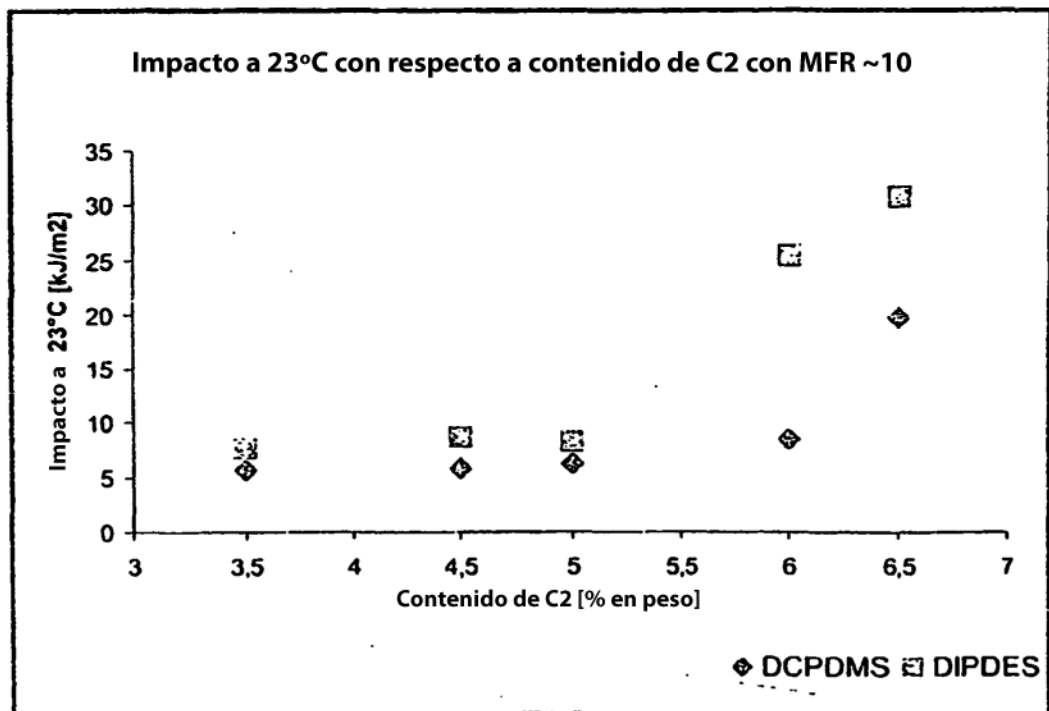
**Figura 14:** Temperatura de cristalización en función del contenido de C2 para muestras que tienen un MFR ~10g/10min y obtenidas con dador DIPDES



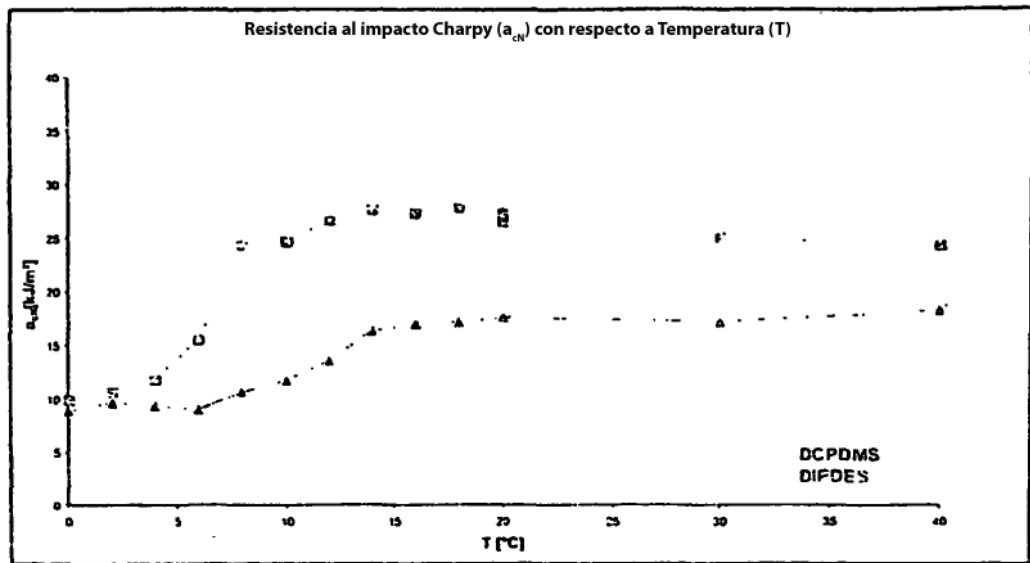
**Figura 15:** Cantidad de solubles en xileno en función del contenido de C2 para muestras obtenidas con dador DIPDES y DCPDMS que tienen un MFR~10g/10min



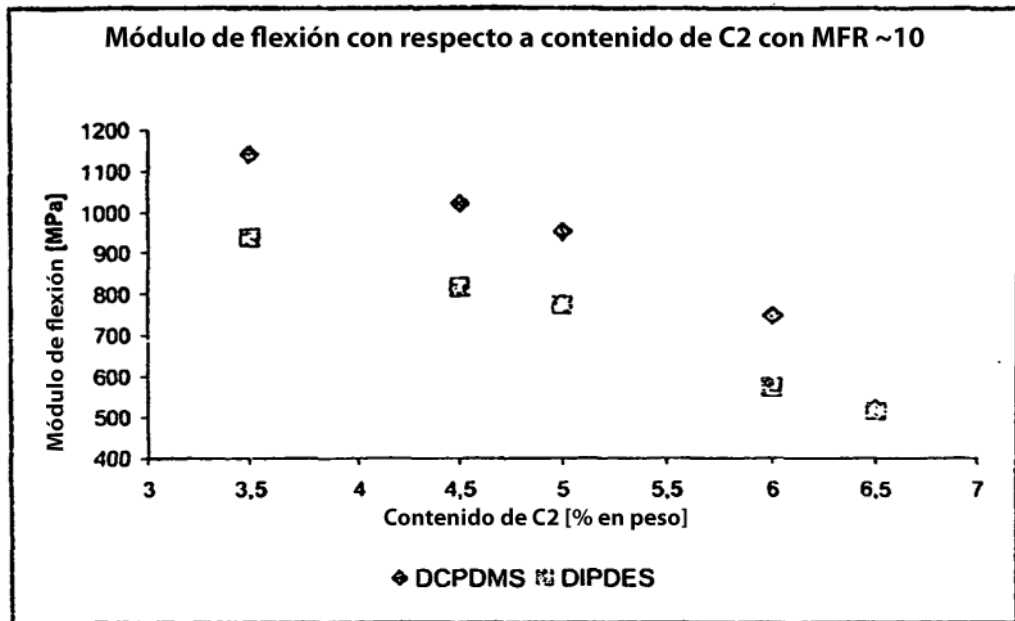
**Figura 16:** Viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno en función del contenido de C2 para muestras obtenidas con dador DIPDES y DCPDMS que tienen un MFR ~10g/10min



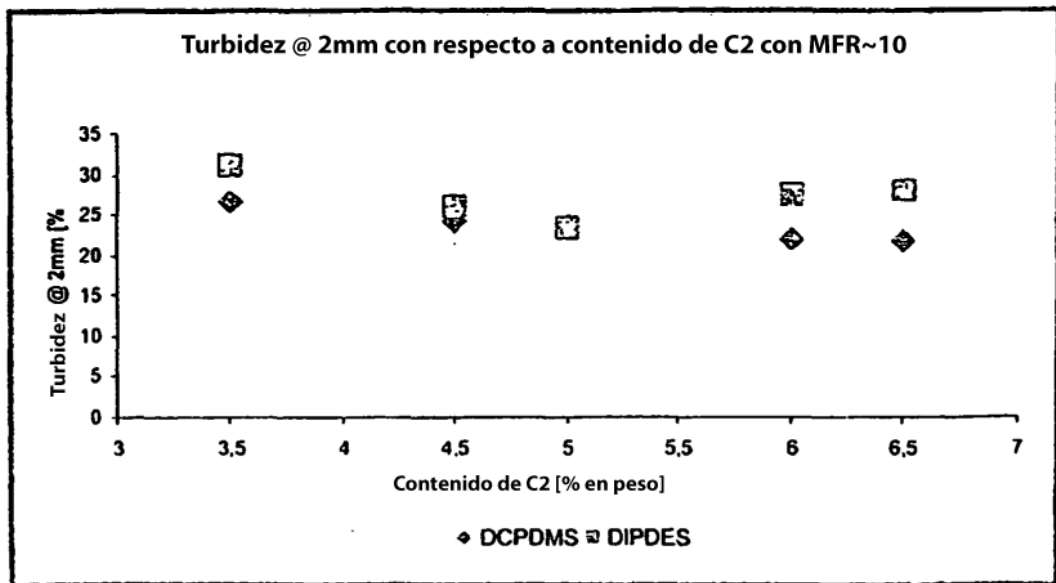
**Figura 17:** NIS en función del contenido de C2 para muestras obtenidas con dador DIPDES y DCPDMS que tienen un MFR ~10g/10min



**Figura 18:** NIS en función de la temperatura para muestras que tienen un MFR ~10 g/10min y un contenido de C2 del 6,5% en peso obtenidas con dador DIPDES y DCPDMS

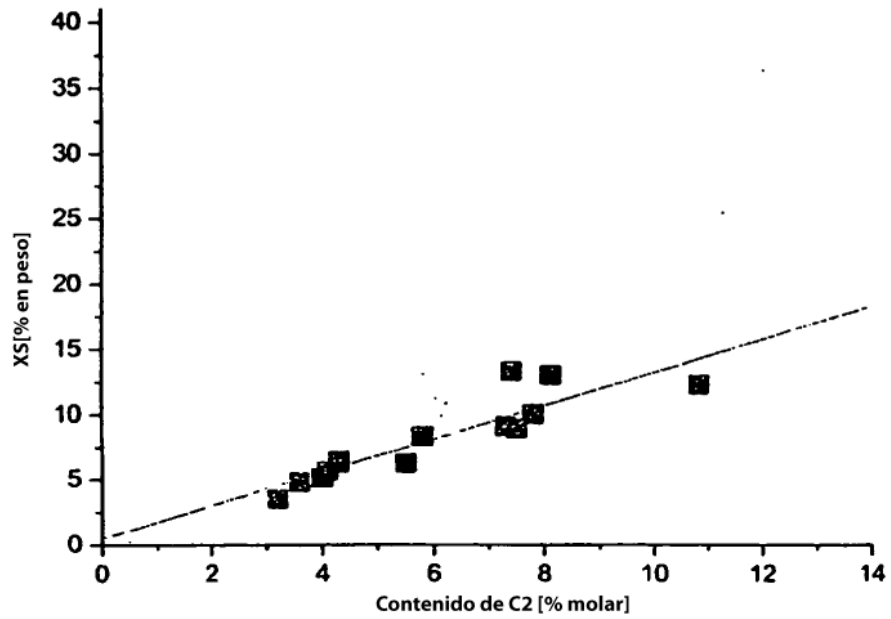


**Figura 19:** Módulo de flexión en función del contenido de C2 para muestras obtenidas con dador DIPDES y DCPDMS que tienen un MFR ~10g/10min

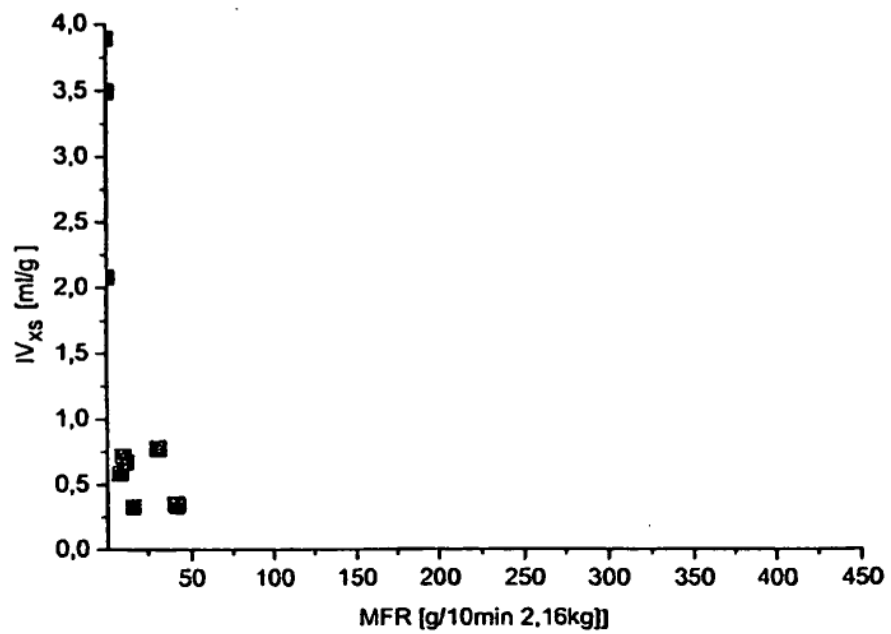


**Figura 20:** Turbidez en función del contenido de C2 para muestras obtenidas con dador DIPDES y DCPDMS que tienen un MFR ~10g/10min

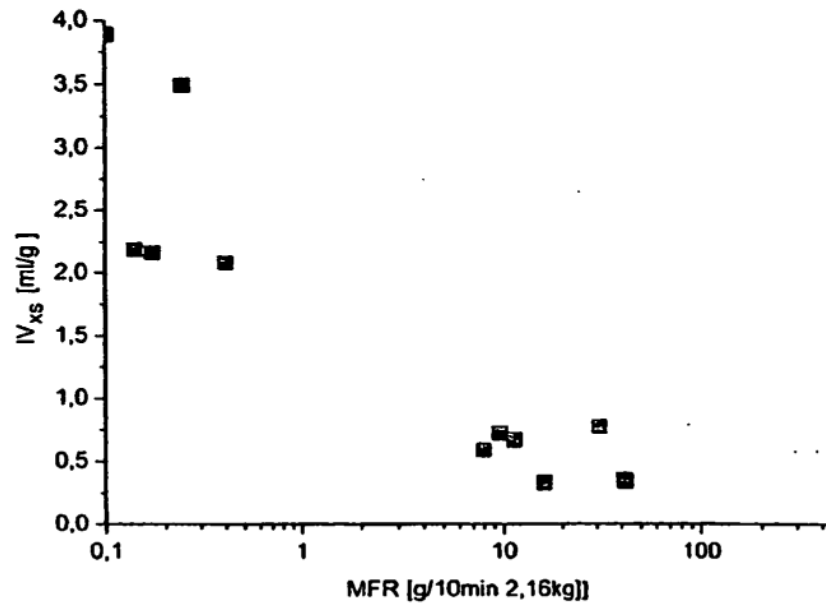




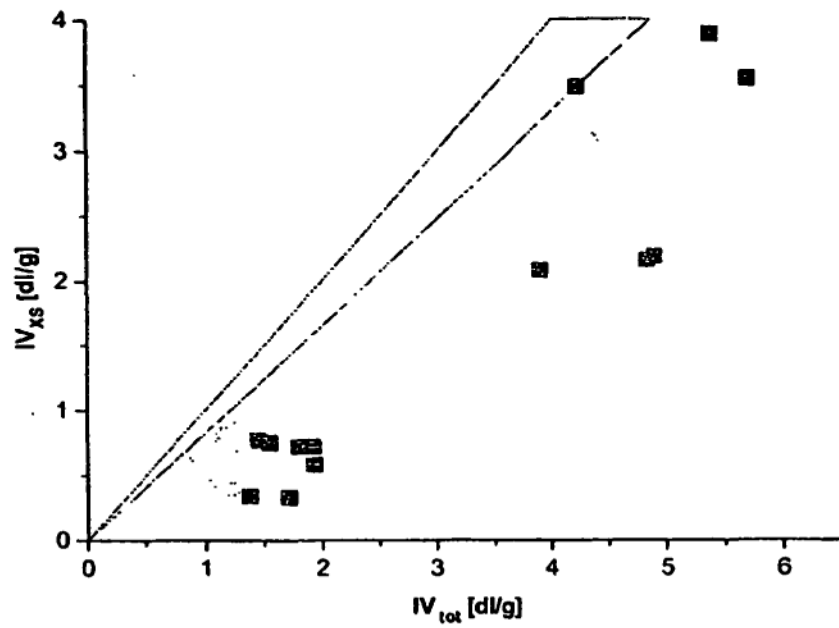
**Figura 21:** Fracción soluble en xileno [% en peso] en función del contenido de etileno en el polímero para copolímeros producidos con dadores de etoxisilano (gris claro) y dadores de metoxisilano (gris oscuro)



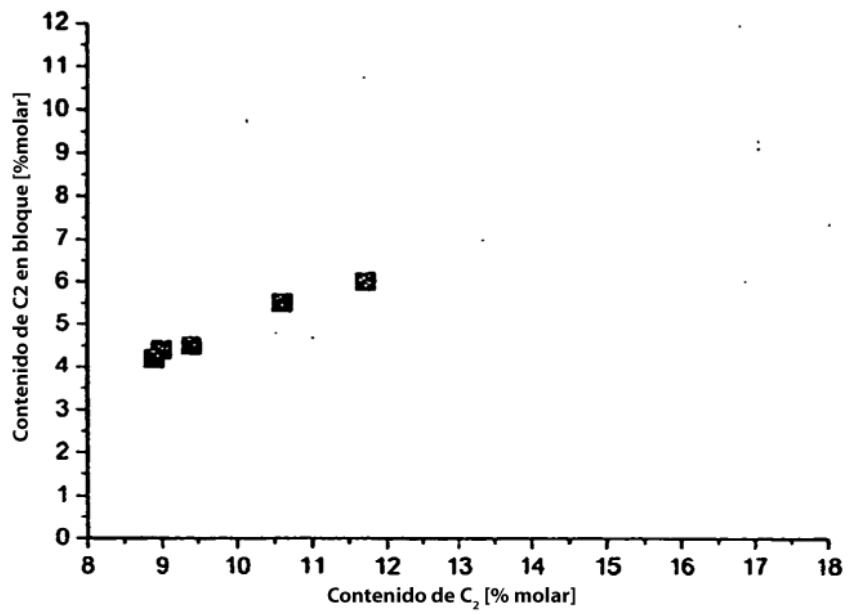
**Figura 22:** Viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno [ml/g] en función del MFR [g/10min 2,16kg] para copolímeros producidos con dadores de etoxisilano (gris claro) y dadores de metoxisilano (gris oscuro)



**Figura 23:** Viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno [ml/g] en función del MFR [g/10min 2,16kg] para copolímeros producidos con dadores de etoxisilano (gris claro) y dadores de metoxisilano (gris oscuro)



**Figura 24:** Viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno [ml/g] en función de la viscosidad intrínseca del polímero total [ml/g] para copolímeros producidos con dadores de etoxisilano (gris claro) y dadores de metoxisilano (gris oscuro)



**Figura 25:** Etileno en bloque insertado [% molar] en función del contenido de etileno total [% molar] de copolímeros producidos con dadores de etoxisilano (gris claro) y de metoxisilano (gris oscuro)