

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 273**

51 Int. Cl.:

F01D 5/02 (2006.01)

F01D 5/34 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2011 E 11167121 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2527593**

54 Título: **Copolímero de propileno aleatorio con alta rigidez y baja turbidez**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.10.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**POTTER, ELISABETH;
DOSHEV, PETAR;
KHEIRANDISH, SAEID;
LESKINEN, PAULI y
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 426 273 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 propileno aleatorio con alta rigidez y baja turbidez

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un nuevo proceso de fabricación de un copolímero de propileno que tiene un índice de fusión muy alto, buenas propiedades mecánicas y excelentes propiedades ópticas.
- 10 **[0002]** En el campo de los envases de pared delgada es de gran importancia contar con un material con buena fluidez y con buenas propiedades mecánicas, es decir, con un alto módulo de elasticidad a la tracción y una buena resistencia al choque. La buena fluidez es necesaria para lograr una buena procesabilidad en varios métodos de fabricación de artículos, como son p. ej. los procesos de moldeo por inyección, permitiendo con ello la alta velocidad de producción que se requiere en este mercado de fabricación en serie. Las propiedades mecánicas son también decisivas en cuanto a los artículos de pared delgada. Particularmente en el campo de los envases hay la necesidad de que los mismos contengan el contenido tal como el comestible contenido en los mismos, y de que dichos recipientes tengan una rigidez suficiente como para ser apilados. Finalmente, los materiales deberían también ofrecer resistencia a ser dañados por compresión mecánica como la que frecuentemente se produce al caer los artículos.
- 15 **[0003]** Aún adicionalmente, también debería ser aceptable la turbidez. Es en particular deseable un buen equilibrio entre rigidez y turbidez.
- 20 **[0004]** Sin embargo, al menos algunos de estos objetos pueden tan sólo alcanzarse a costa de otros de estos objetos. Por ejemplo, con un incremento del índice de fusión puede mejorarse la rigidez, si bien se ven significativamente reducidas las propiedades en materia de resistencia al choque. Así, el comportamiento en materia de la resistencia al choque y el índice de fusión de un polímero se comportan de manera conflictiva.
- 25 **[0005]** Además, un alto grado de cristalinidad del polipropileno hace que el material sea bastante rígido, si bien también incrementa la turbidez. La cristalinidad se ve influenciada por la cantidad de comonomero contenida en el polímero y por el peso molecular de las cadenas de polímero, es decir, por la distribución del peso molecular. Una más alta cantidad de comonomero significa más interrupción de las unidades de polipropileno isotáctico y por consiguiente menos cristalinidad. Hasta cierto punto esto conlleva unas mejoradas propiedades ópticas, es decir, unos mejores valores de turbidez. Sin embargo, la rigidez se ve reducida por ello. Por consiguiente, es de gran importancia el equilibrio entre rigidez y turbidez.
- 30 **[0006]** Para resolver dichos conflictos de las finalidades que se persiguen, la EP 1 873 173 aporta un copolímero de polipropileno con un bastante alto valor del índice de fusión, y concretamente con un MFR_2 de 70 g/10 min. o más. Esto significa un peso molecular bastante bajo que se logra por el conocido método de "visbreaking" ("visbreaking" = reducción de la viscosidad). Durante la reducción de la viscosidad ("visbreaking") las cadenas de polipropileno que se reciben del reactor de polimerización son sometidas a degradación aplicando compuestos peroxídicos. El resultado es el de que las cadenas de polímero son cortadas estadísticamente y se recibe un material con un MFR_2 más alto.
- 35 **[0007]** Sin embargo, dichos materiales pueden aún ser mejorados con respecto a sus propiedades mecánicas. Aún adicionalmente, los materiales que son sometidos a reducción de la viscosidad generalmente adolecen de un mal sabor y olor, lo cual es una gran desventaja en el campo del envasado de comestibles.
- 40 **[0008]** La EP 2 281 851 aporta composiciones de polipropileno con índices de fusión de hasta 60 g/10 min. Sin embargo, las composiciones con tales altos índices de fusión MFR_2 ya adolecen de unos valores de turbidez extremadamente altos y de bajos valores de resistencia al choque. Además podría mejorarse adicionalmente con vistas a la productividad el proceso de polimerización para obtener tales composiciones.
- 45 **[0009]** Es por consiguiente un objeto de la presente invención el de aportar un proceso que le permita a un experto en la materia fabricar un polipropileno que esté perfectamente diseñado a medida para el mercado de los envases de pared delgada y que pueda ser obtenido económicamente. En consecuencia es en particular un objeto de la presente invención el de aportar un proceso con una alta productividad del catalizador para la fabricación de un polipropileno que esté caracterizado por una extremadamente alta fluidez y que al mismo tiempo mantenga a alto nivel las propiedades de resistencia al choque y las propiedades ópticas.
- 50 **[0010]** El descubrimiento de la presente invención es el de aportar un proceso de polimerización secuencial en donde al menos en el primer reactor la temperatura es bastante alta, es decir, igual o superior a 70°C, y la polimerización se hace en presencia de un sistema catalizador sólido con muy baja porosidad, es decir, con un volumen de poros medido según la norma ASTM 4641 de menos de 1,0 ml/g, obteniendo con ello un copolímero de propileno con un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de 65 g/10 min. o más y un contenido de comonomeros situado dentro de la gama de valores que va desde un 0,5 hasta un 8,0% en peso, siendo los comonomeros etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} .
- 60

- [0011]** En consecuencia, la presente invención está dirigida a un proceso de preparación de un copolímero de propileno (R-PP) que comprende una fracción de polipropileno (A) y una fracción de copolímero de propileno (B), siendo dicho proceso un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en donde dicho proceso comprende los pasos de
- 5 (A) polimerizar en un primer reactor (R-1)
 (A1) propileno y
 (A2) opcionalmente etileno y/o una α -olefina de C_4 a C_{12} ,
 obteniendo dicha fracción de polipropileno (A),
 (B) transferir dicha fracción de polipropileno (A) y los comonómeros que no han reaccionado del primer reactor a un
 10 segundo reactor (R-2),
 (C) aportar a dicho segundo reactor (R-2)
 (C1) propileno y
 (C2) etileno y/o una α -olefina de C_4 a C_{12} ,
 (D) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicha fracción de polipropileno (A)
 15 (D1) propileno y
 (D2) etileno y/o una α -olefina de C_4 a C_{12} ,
 obteniendo dicha fracción de copolímero de propileno (B), es decir, dicho copolímero de propileno (R-PP) que comprende la fracción de polipropileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B),
 en donde además
 20 (I) la temperatura en el primer reactor (R-1) es de más de 65°C a 90°C o menos, y preferiblemente de más de 70°C a 90°C o menos,
 (II) la temperatura en el segundo reactor (R-2) es de 75°C o más a 95°C o menos, y preferiblemente de 80°C o más a 95°C o menos,
 (III) en el primer reactor (R-1) y en el segundo reactor (R-2) la polimerización tiene lugar en presencia de un sistema
 25 catalizador sólido (SCS) que tiene una superficie específica medida según la norma ASTM D 3662 de menos de 30 m²/g y/o un volumen de poros medido según la norma ASTM 4641 de menos de 1,0 ml/g,
 en donde además
 (I) dicho sistema catalizador sólido (SCS) comprende
 (Ia) un metal de transición seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 4 a 6 de la
 30 tabla periódica (IUPAC),
 (Ib) un metal que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y
 (Ic) un dador de electrones interno (ID),
 y
 35 (II) dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene
 (Ia) un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de 65 o más a 200 o menos g/10 min., y
 (Ib) un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va de uno igual o superior a un 1,5 a uno igual o inferior a un 8,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} .
- 40 **[0012]** Se ha descubierto sorprendentemente que con el proceso anteriormente definido puede producirse eficientemente un copolímero de propileno (R-PP), en donde el copolímero de propileno (R-PP) está caracterizado por tener un alto índice de fusión, un buen comportamiento en materia de la resistencia al choque, una buena rigidez y una baja turbidez.
- 45 **[0013]** A continuación se define más detalladamente la invención.

Proceso

- 50 **[0014]** Como se ha indicado anteriormente, el presente copolímero de propileno (R-PP) es producido en un proceso de polimerización secuencial. La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno (R-PP) es producido en al menos dos reactores conectados en serie. Más concretamente, la expresión "proceso de polimerización secuencial" indica en la presente solicitud que el polímero del primer reactor (R-1), es decir, la fracción de polipropileno (A), es directamente conducido con los comonómeros que no han reaccionado al segundo reactor (R-2), en el cual se produce la fracción de copolímero de propileno (B). En consecuencia, un aspecto decisivo del presente
 55 proceso es la preparación del copolímero de propileno (R-PP) en dos distintos reactores, en donde el material de reacción del primer reactor (R-1) es directamente conducido al segundo reactor (R-2), y así el copolímero de propileno (R-PP) comprende dos fracciones distintas, que son concretamente la fracción de polipropileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B). En consecuencia, el presente proceso comprende al menos un primer reactor (R-1) y un segundo reactor (R-2). En una realización específica el presente proceso consta de los dos reactores de polimerización (R-1) y (R-2). La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en caso
 60 de que el proceso conste de dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso global comprenda por ejemplo un paso de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "consta de" es tan sólo un formalismo conclusivo con respecto a los reactores de polimerización principal.

- 5 **[0015]** El primer reactor (R-1) es preferiblemente un reactor de lechada (SR) y puede ser cualquier reactor continuo o simple reactor discontinuo de tanque con agitación o reactor de bucle que opere en masa o en lechada. La expresión "masiva" (o "en masa") significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60% (en peso), y preferiblemente un 100%, de monómero. Según la presente invención, el reactor de lechada (SR) es preferiblemente un reactor (masivo) en bucle (LR).
- 10 **[0016]** El segundo reactor (R-2) y todo reactor subsiguiente son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualesquiera reactores con mezcla mecánica o de lecho fluidizado. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluidizado con agitación mecánica con velocidades del gas de al menos 0,2 m/seg. Así, se aprecia que el reactor de fase gaseosa sea un reactor del tipo de los de lecho fluidizado que esté preferiblemente provisto de un agitador mecánico.
- 15 **[0017]** Un proceso multietápico preferido es un proceso "en bucle-fase gaseosa" tal como el desarrollado por la Borealis A/S, de Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®), que está descrito p. ej. en la literatura de patentes, tal como en la EP 0 887 379 o en la WO 92/12182.
- 20 **[0018]** Un aspecto esencial de la presente invención es el de que en el paso (A), es decir, en el primer reactor (R-1), preferiblemente en el reactor de lechada (SR), tal como en el reactor de bucle (LR), la temperatura es de más de 65°C, preferiblemente es igual a 70°C o más, aún más preferiblemente es igual a 75°C o más, todavía más preferiblemente está situada dentro de la gama de temperaturas que va desde la igual o superior a 65°C hasta la igual o inferior a 90°C, y todavía más preferiblemente está situada dentro de la gama de temperaturas que va desde la igual o superior a 70°C hasta la igual o inferior a 90°C.
- 25 **[0019]** La presión en el paso (A), es decir, en el primer reactor (R-1), y preferiblemente en el reactor de lechada (SR), tal como en el reactor de bucle (LR), está situada dentro de la gama de presiones que va desde 25 bares hasta 80 bares, y preferiblemente es de entre 30 bares y 70 bares. Puede añadirse de manera conocida per se hidrógeno para controlar la masa molar.
- 30 **[0020]** A continuación, la mezcla de reacción del paso (A) es transferida al segundo reactor (R-2), es decir, al reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir al paso (D), estando la temperatura en el paso (D) preferiblemente situada dentro de la gama de temperaturas que va desde la igual o superior a 75°C hasta los 100°C, y más preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde la igual o superior a 80°C hasta los 95°C.
- 35 **[0021]** Además se prefiere que en el paso (D), es decir, dentro del segundo reactor (R-2), y preferiblemente dentro del reactor de fase gaseosa (GPR-1), la presión esté situada dentro de la gama de presiones que va desde 5 bares hasta 50 bares, y preferiblemente que dicha presión sea de entre 15 bares y 40 bares. Puede añadirse de una manera conocida per se hidrógeno para controlar la masa molar.
- 40 **[0022]** El tiempo de permanencia puede variar en ambas zonas de reactor.
- 45 **[0023]** En una realización del proceso de producción de copolímero de propileno (R-PP) el tiempo de permanencia en el reactor masivo, tal como p. ej. en el reactor de bucle, está situado dentro de la gama de valores que va desde 0,2 hasta 4 horas, siendo p. ej. de 0,3 a 1,5 horas, y el tiempo de permanencia en el reactor de fase gaseosa (GPR) será generalmente de 0,2 a 6 horas, tal como de 0,5 a 4,0 horas.
- 50 **[0024]** Las condiciones en los otros reactores de fase gaseosa (GPR), en caso de estar los mismos presentes, son similares a las del segundo reactor (R-2).
- 55 **[0025]** Son obtenibles especialmente buenos resultados mediante el presente proceso en caso de que el presente proceso comprenda una prepolimerización (P) anterior a la polimerización que se realiza en el primer reactor (R-1).
- 60 **[0026]** La prepolimerización (P) puede ser llevada a cabo en el primer reactor (R-1), si bien se prefiere que la prepolimerización (P) tenga lugar en un reactor aparte, que recibe el nombre de reactor de prepolimerización (P-R). Un reactor de prepolimerización es de menor tamaño en comparación con el primer reactor (R-1) y con el segundo reactor (R-2), respectivamente. Preferiblemente, el volumen de reacción del reactor de prepolimerización (P-R) será de entre un 5% y un 30% del volumen de reacción del primer reactor (R-1), tal como el reactor de bucle. En dicho reactor de prepolimerización (P-R), la prepolimerización (P) es llevada a cabo en masa o en lechada como se ha definido para el primer reactor (R-1) anteriormente.
- [0027]** Además se aprecia que la temperatura de prepolimerización sea bastante baja, es decir, igual o inferior a 50°C, más preferiblemente se aprecia que dicha temperatura esté situada entre una igual o superior a 10°C y una igual o inferior a 50°C, aún más preferiblemente entre 12 y 45°C, y todavía más preferiblemente entre 15 y 40°C, tal como entre 18 y 35°C.

[0028] La presión durante la prepolimerización puede ser de entre 20 y 80 bares, y preferiblemente de entre 25 y 75 bares, tal como de 30 a 70 bares. Los tiempos de permanencia pueden variar entre 0,5 y 1,5 horas, tal como entre 0,2 y 1,0 horas.

5 **[0029]** En la prepolimerización (P) se produce un polipropileno (Pre-PP) que se diferencia del copolímero de propileno (R-PP) que es obtenido mediante el presente proceso. En consecuencia, el polipropileno (Pre-PP) que es obtenido en el paso de prepolimerización (P) puede ser un homopolímero de propileno (Pre-H-PP) o un copolímero de propileno (Pre-R-PP), siendo preferido éste último. En consecuencia se aprecia que el copolímero de propileno (Pre-R-PP) obtenido en el paso de prepolimerización (P) comprenda unidades derivables de

- 10 (a) propileno y
(b) etileno y/o una α -olefina de C_4 a C_{12} .

15 **[0030]** El contenido de comonómeros, es decir, el contenido de etileno y/o una α -olefina de C_4 a C_{12} , y preferiblemente el contenido de etileno, dentro del copolímero de propileno (Pre-R-PP) está situado dentro de la gama de valores que va desde uno o igual o superior a un 0,5 hasta uno o igual inferior a un 8,0% en peso, y más preferiblemente desde uno igual o superior a un 1,5 hasta uno igual o inferior a un 5,0% en peso.

20 **[0031]** Además se aprecia que sea bastante bajo el peso molecular medio en peso (M_w) del polipropileno (Pre-PP) producido en el paso de prepolimerización (P), es decir, del homopolímero de propileno (Pre-H-PP) o del copolímero de propileno (Pre-R-PP). Así se prefiere que el polipropileno (Pre-PP), es decir, el homopolímero de propileno (Pre-H-PP) o el copolímero de propileno (Pre-R-PP), tenga un peso molecular medio en peso (M_w) de menos de o igual a 300.000 g/mol, y más preferiblemente de menos de 100.000 g/mol. En realizaciones preferidas el peso molecular medio en peso (M_w) está situado dentro de la gama de valores que va desde 3.000 hasta 300.000 g/mol, y más preferiblemente está situado dentro de la gama de valores que va desde 5.000 hasta 100.000 g/mol.

25 **[0032]** Preferiblemente la relación en peso del polipropileno (Pre-PP), es decir, del homopolímero de propileno (Pre-H-PP) o del copolímero de propileno (Pre-R-PP), y del sistema catalizador sólido (SCS) es de menos de 1.000, más preferiblemente de menos de 700, aún más preferiblemente de menos de 500, y todavía aún más preferiblemente de menos de 450. Se prefiere especialmente que la relación en peso del polipropileno (Pre-PP), es decir, del homopolímero de propileno (Pre-H-PP) o del copolímero de propileno (Pre-R-PP), y del sistema catalizador sólido (SCS) esté situada dentro de la gama de valores que va desde 20 hasta 1.000, más preferiblemente desde 50 hasta 700, aún más preferiblemente desde 70 hasta 500, y todavía más preferiblemente desde 80 hasta 450.

35 **[0033]** El sistema catalizador sólido (SCS) tal como el que se define más detalladamente más adelante es preferiblemente dispersado en polipropileno (Pre-PP), es decir, en el homopolímero de propileno (Pre-H-PP) o el copolímero de propileno (Pre-R-PP). Al hacerse esto, el sistema catalizador sólido (SCS) es distribuido dentro del polipropileno (Pre-PP). El vocablo "distribuido" indicará preferiblemente que el sistema catalizador sólido (SCS) no queda concentrado en un sitio dentro del polipropileno (Pre-PP), sino que es (uniformemente) dispersado dentro del polipropileno (Pre-PP). Esto tiene la ventaja de que, contrariamente a lo que sucede en el caso de los sistemas catalizadores soportados que están comercialmente disponibles, se disminuye el sobrecalentamiento al comienzo del proceso de polimerización debido a zonas de "puntos calientes" que son ocasionadas por una concentración de especies catalíticas en un sitio.

45 **Sistema catalizador sólido (SCS)**

[0034] Como se ha indicado anteriormente, un adicional aspecto importante de la presente invención es el de que en el presente proceso de polimerización debe usarse un sistema catalizador específico.

[0035] El sistema catalizador sólido (SCS) que se usa comprende

- 50 (a) un metal de transición seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 4 a 6, y en particular del grupo 4 de la tabla periódica (IUPAC), y preferiblemente Ti,
(b) un metal que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y preferiblemente Mg,
(c) un dador de electrones interno (ID),
55 (d) opcionalmente un cocatalizador, tal como un compuesto de aluminio, y
(e) opcionalmente un dador externo, tal como un compuesto de organosilano, y especialmente un compuesto de hidrocarbiloxilano.

60 **[0036]** El metal se lleva preferiblemente en el sistema catalizador sólido (SCS) en forma de un compuesto metálico (CM) que forma con el dador de electrones interno (ID) o su precursor (P-ID) un complejo (C). A su vez, el metal de transición preferiblemente se lleva en el sistema catalizador sólido (SCS) en forma de un compuesto de metal de transición (CT). Se da a continuación adicional información relativa a este tema.

5 **[0037]** Una característica notable del sistema catalizador (SCS) que se usa es la de que el mismo es de forma sólida. En otras palabras, para la polimerización del copolímero de propileno (R-PP) se aplica un catalizador heterogéneo, es decir que el estado agregado (estado sólido) del sistema catalizador (SCS) se diferencia del estado agregado de los reactivos, es decir, del polipropileno y opcionalmente de las otras α -olefinas que se usen. A diferencia de los sistemas catalizadores sólidos conocidos, el sistema catalizador (SCS) que se usa en la presente invención es un así llamado sistema catalizador autosoportado, o en otras palabras, el sistema catalizador sólido (SCS) que se usa no comprende en cantidades significativas material catalíticamente inerte como el que se usa normalmente como material de soporte. Un material inerte de soporte según esta invención es todo material que se use para disminuir la solubilidad de los sistemas catalizadores en medios que se usan generalmente en los procesos de polimerización, así como en solventes comunes tales como pentano, heptano y tolueno. Son típicos materiales inertes de soporte materiales de soporte orgánicos e inorgánicos tales como sílice, $MgCl_2$ o material polimérico poroso. Estos materiales de soporte se usan generalmente en cantidades de al menos un 50% en peso, y más preferiblemente de al menos un 70% en peso. En consecuencia, en la preparación del sistema catalizador sólido (SCS) que se usa en la presente invención no se usa material externo de soporte, y por consiguiente la cantidad de tal material inerte de soporte dentro del sistema catalizador sólido (SCS) es de no más de un 10,0% en peso, aún más preferiblemente es de menos de un 5,0% en peso, y aún más preferiblemente no es detectable.

20 **[0038]** Típicamente el sistema catalizador sólido (SCS) tiene una superficie específica medida según el comúnmente conocido método de BET (BET = Brunauer-Emmett-Teller) con gas N_2 como adsorbtivo de análisis (ASTM D 3663) de menos de $30 \text{ m}^2/\text{g}$, tal como p. ej. de menos de $20 \text{ m}^2/\text{g}$. En algunas realizaciones la superficie específica es más preferiblemente de menos de $15 \text{ m}^2/\text{g}$, y aún más preferiblemente de menos de $10 \text{ m}^2/\text{g}$. En algunas otras realizaciones, el sistema catalizador sólido presenta una superficie específica de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, el cual es el límite de detección más bajo con los métodos que se usan en la presente invención.

25 **[0039]** La partícula de catalizador sólido (SCS) puede ser adicionalmente o bien como alternativa definida por el volumen de poros medido según la norma ASTM 4641. Así se aprecia que la partícula de catalizador sólido (SCS) tenga un volumen de poros de menos de $1,0 \text{ ml/g}$. En algunas realizaciones el volumen de poros es más preferiblemente de menos de $0,5 \text{ ml/g}$, todavía más preferiblemente de menos de $0,3 \text{ ml/g}$, e incluso de menos de $0,2 \text{ ml/g}$. En otra realización preferida el volumen de poros no es detectable al ser determinado según la norma ASTM 4641.

30 **[0040]** Además, la partícula de catalizador sólido (SCS) típicamente tiene un tamaño medio de partículas de no más de $500 \mu\text{m}$, es decir, un tamaño medio de partículas situado preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 2 hasta $500 \mu\text{m}$, y más preferiblemente desde 5 hasta $200 \mu\text{m}$. Se prefiere en particular que el tamaño medio de partículas sea de menos de $80 \mu\text{m}$, y que aún más preferiblemente sea de menos de $70 \mu\text{m}$. Una gama de valores preferida para el tamaño medio de partículas es la que va desde 5 hasta $80 \mu\text{m}$, y más preferiblemente es la que va desde 10 hasta $60 \mu\text{m}$.

40 **[0041]** El sistema catalizador sólido (SCS) es preferiblemente obtenible, es decir que se obtiene, mediante un proceso que comprende el paso de poner en contacto a
 (a) una solución de un complejo (C) de un metal que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) y un dador de electrones interno (ID), siendo dicho complejo (C) obtenido haciendo que un compuesto (CM) de dicho metal reaccione con dicho dador de electrones interno (ID) o con un precursor (P-ID) del mismo,
 con
 45 (b) un compuesto de metal de transición (CT) líquido o una solución de un compuesto de metal de transición (CT).

50 **[0042]** En consecuencia, un aspecto importante de la preparación del sistema catalizador sólido es el de que ni el complejo (C) ni el compuesto de metal de transición (CT) están presentes en forma sólida durante la preparación del sistema catalizador sólido (SCS), como es el caso para los sistemas catalizadores soportados.

55 **[0043]** La solución de un complejo (C) del metal que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) y del dador de electrones interno (ID) es obtenida haciendo que un compuesto (CM) de dicho metal reaccione con dicho dador de electrones interno (ID) o con un precursor (P-ID) del mismo en un solvente orgánico.

60 **[0044]** El compuesto metálico (CM) que se usa para la preparación del complejo (C) puede ser cualquier compuesto metálico (CM) que sea seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC). Sin embargo se prefiere que el complejo (C) sea un complejo de un metal del Grupo 2, y aún más preferiblemente un complejo de magnesio. En consecuencia se aprecia que el compuesto metálico (CM) que se use en la preparación de dicho complejo (C) sea un compuesto de un metal del Grupo 2, tal como un compuesto de magnesio.

[0045] Así, primeramente se produce un compuesto de un metal (CM) que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y preferiblemente de entre los miembros del grupo que consta de un compuesto de un metal del Grupo 2, tal como de entre los miembros del grupo que consta de

5 un compuesto de magnesio, que contenga preferiblemente una mitad alcoxi. Más preferiblemente, el compuesto metálico (CM) a producir se selecciona de entre los miembros del grupo que consta de un dialcóxido de metal del Grupo 2, tal como dialcóxido de magnesio, un complejo que contenga un dihalogenuro de metal del Grupo 2, tal como dihalogenuro de magnesio, y un alcohol, y un complejo que contenga un dihalogenuro de metal del Grupo 2, tal como dihalogenuro de magnesio, y un dialcóxido de metal del Grupo 2, tal como dialcóxido de magnesio.

10 **[0046]** Así, es habitualmente sin titanio el compuesto de un metal (CM) que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y preferiblemente de entre los miembros del grupo que consta de un compuesto de metal del Grupo 2, tal como de entre los miembros del grupo que consta del compuesto de magnesio.

15 **[0047]** Con la máxima preferencia, el compuesto de magnesio se hace haciendo que un compuesto de alquilmagnesio y/o un dihalogenuro de magnesio reaccione con un alcohol. Al hacer esto, se hace que al menos un precursor de compuesto de magnesio, seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un dialquilmagnesio R_2Mg , un alcóxido de alquilmagnesio $RMgOR$, en donde cada R es un alquilo de C_1 a C_{20} idéntico o distinto, y un dihalogenuro de magnesio MgX_2 , en donde X es un halógeno, reaccione con al menos un alcohol, seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de alcoholes monohídricos $R'OH$ y alcoholes polihídricos $R'(OH)_m$, en donde R' es un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{20} y m es un entero seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de 2, 3, 4, 5 y 6, para así obtener dicho compuesto de magnesio (CM). R' es igual o distinto en las fórmulas $R'OH$ y $R'(OH)_m$. El R del dialquilmagnesio es preferiblemente un alquilo de C_4 a C_{12} idéntico o distinto. Son típicos alquilos de magnesio el etilbutilmagnesio, el dibutilmagnesio, el dipropilmagnesio, el propilbutilmagnesio, el dipentilmagnesio, el butilpentilmagnesio, el butiloctilmagnesio y el dioctilmagnesio. Son típicos compuestos de alquil-alcoximagnesio el butóxido de etilmagnesio, el dibutóxido de magnesio, el pentóxido de butilmagnesio, el dipentóxido de magnesio, el butóxido de octilmagnesio y el octóxido de octilmagnesio. Con la máxima preferencia, un R es un grupo butilo y el otro R de R_2Mg es un grupo octilo, es decir que el compuesto de dialquilmagnesio es butiloctilmagnesio.

20

25

30 **[0048]** El alcohol que se usa en la reacción con el precursor del compuesto de magnesio como se ha indicado en el párrafo anterior es un alcohol monohídrico, tal como típicamente alcoholes monohídricos de C_1 a C_{20} , un alcohol polihídrico (que incluye por definición los alcoholes dihídricos y los alcoholes más altamente hídricos) o bien una mezcla de al menos un alcohol monohídrico y al menos un alcohol polihídrico. Pueden obtenerse complejos enriquecidos con magnesio sustituyendo una parte del alcohol monohídrico por el alcohol polihídrico. En una realización se prefiere usar solamente un alcohol monohídrico.

35 **[0049]** Son alcoholes monohídricos preferibles los de fórmula $R'OH$ en la cual R' es un grupo alquilo de C_2 a C_{16} , y con la máxima preferencia un grupo alquilo de C_4 a C_{12} , tal como 2-etil-1-hexanol.

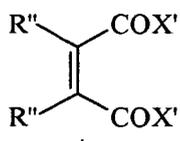
40 **[0050]** Son típicos alcoholes polihídricos el etilenglicol, el propenglicol, el trimetilenglicol, el 1,2-butilenglicol, el 1,3-butilenglicol, el 1,4-butilenglicol, el 2,3-butilenglicol, el 1,5-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,8-octanodiol, el pinacol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el glicerol, el trimetilopropano y el pentaeritrol. Con la máxima preferencia, el alcohol polihídrico es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de etilenglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y glicerol.

45 **[0051]** Pueden variar según los reactivos y agentes que se usen las condiciones de reacción que se usen para obtener el compuesto de un metal (CM) que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y preferiblemente el compuesto de metal (CM) del Grupo 2, y aún más preferiblemente el compuesto de magnesio. Sin embargo, según una realización de la presente invención se hace que dicho precursor de compuesto de magnesio reaccione con dicho alcohol que es al menos uno a una temperatura de 30 a 80°C por espacio de un periodo de tiempo de 10 a 90 minutos, y preferiblemente de poco más o menos 30 minutos.

50 **[0052]** Tras haber obtenido el compuesto de metal (CM) que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y preferiblemente el compuesto de metal del Grupo 2, y aún más preferiblemente el compuesto de magnesio, se hace además que dicho compuesto (CM) reaccione con un dador de electrones interno (ID) o un precursor de dador de electrones (P-ID). El dador de electrones interno (ID) es preferiblemente un monoéster o un diéster de un ácido o diácido carboxílico, siendo éste último capaz de formar un complejo estructurado como un quelato, y preferiblemente un monoéster o un diéster de un ácido o diácido carboxílico aromático. Dicho éster o diéster de ácido carboxílico, y preferiblemente el monoéster o el diéster del ácido o diácido carboxílico aromático, puede formarse in situ mediante la reacción de un halogenuro de ácido carboxílico o un halogenuro de diácido carboxílico, es decir, un preferido precursor de dador de electrones interno (P-ID), con un alcohol y/o diol de C_2 a C_{16} . Preferiblemente dicho compuesto metálico (CM) reacciona con un precursor de un dador de electrones interno (P-ID), es decir, con un dihalogenuro de ácido dicarboxílico que tiene preferiblemente la fórmula (I)

55

60



en donde

cada R'' es un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₂₀ idéntico o distinto, o bien ambos R''s forman junto con los dos carbonos insaturados que se ven en la fórmula (I) un anillo aromático o alifático de C₅ a C₂₀, y

X' es un halógeno

para así obtener el complejo (C).

[0053] De entre los dihalogenuros de ácido dicarboxílico no aromático, los más importantes son los del grupo que consta de dihalogenuro de ácido maleico, dihalogenuro de ácido fumárico y sus derivados R''-sustituídos tales como dihalogenuro de ácido citracónico y dihalogenuro de ácido mesacónico, respectivamente.

[0054] De entre los dihalogenuros de ácido dicarboxílico cíclico y preferiblemente aromático, el más importante es el grupo que consta de dihalogenuro de ácido ftálico (dihalogenuro de ácido 1,2-bencenodicarboxílico), su dihalogenuro de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico hidrogenado y sus derivados. Con la máxima preferencia, dicho dihalogenuro de ácido dicarboxílico es dicloruro de ftaloilo.

[0055] Preferiblemente se hace que el compuesto de magnesio reaccione con el halogenuro de ácido dicarboxílico en una relación molar Mg_{total añadido}/halogenuro de ácido dicarboxílico de entre 1 : 1 y 1 : 0,1m y preferiblemente de entre 1 : 0,6 y 1 : 0,25.

[0056] Preferiblemente se hace que el compuesto de metal (CM) que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y más preferiblemente el compuesto de metal del Grupo 2, y aún más preferiblemente el compuesto de magnesio, reaccione con el dador de electrones interno (ID) o con el precursor del dador de electrones interno (P-ID), es decir, con el dihalogenuro de ácido dicarboxílico bajo al menos una de las condiciones siguientes:

- añadir dicho dihalogenuro de ácido dicarboxílico a temperatura ambiente y

- calentar la mezcla de reacción obtenida hasta una temperatura de 20 a 80°C, y preferiblemente de 50 a 70°C

- mantener la temperatura por espacio de un periodo de tiempo de 10 a 90 min., y preferiblemente por espacio de un periodo de tiempo de 25 a 35 min.

[0057] El solvente orgánico que se usa para la preparación del complejo (C) puede ser cualquier solvente orgánico siempre que se asegure que el complejo (C) sea disuelto a temperaturas ambientes, es decir, a temperaturas de hasta 80°C (de 20 a 80°C). En consecuencia se aprecia que el solvente orgánico comprenda, y preferiblemente conste de, hidrocarburo de C₅ a C₁₀, y más preferiblemente de un hidrocarburo aromático de C₆ a C₁₀, tal como tolueno.

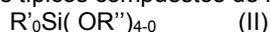
[0058] Son adecuados compuestos de metales de transición (CT) en particular compuestos de metales de transición (CT) hechos a base de metales de transición de los grupos 4 a 6, y en particular del grupo 4 o 5, de la tabla periódica (IUPAC). Los ejemplos adecuados incluyen el Ti y el V, y es en particular preferido un compuesto de Ti, tal como TiCl₄.

[0059] Además de los compuestos que se han descrito anteriormente, el sistema catalizador sólido (SCS) puede comprender p. ej. agentes reductores, tales como compuestos del grupo 13, y preferiblemente compuestos de Al que contengan residuos alquilo y/o alcoxi, y opcionalmente residuos halógenos. Estos compuestos pueden ser añadidos en la preparación del sistema catalizador sólido (SCS) en cualquier paso antes de la recuperación final.

[0060] El sistema catalizador sólido (SCS) que se usa en la invención puede comprender además de los componentes catalizadores un cocatalizador convencional, tal como p. ej. los basados en compuestos del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), como p. ej. organoaluminio, tales como compuestos de aluminio, tales como compuestos de alquilo de aluminio, de halogenuro de aluminio o de alquilhalogenuro de aluminio (como p. ej. compuestos de trietilaluminio).

[0061] Adicionalmente pueden usarse uno o varios dadores externos que pueden ser típicamente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta p. ej. de silanos o de cualesquiera otros dadores externos perfectamente conocidos en el sector. Los dadores externos son conocidos en la técnica y son usados como agente estereorregulador en la polimerización de propileno. Los dadores externos son preferiblemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de dietilaminotrietoxisilano (dador U), compuestos de hidrocarbiloxisilano y compuestos de hidrocarbiloalcano.

[0062] Los típicos compuestos de hidrocarbiloxisilano tienen la fórmula (II)



en donde

R' es un hidrocarbilo de C₃ a C₁₂ a- o b-ramificado,

R'' es un hidrocarbilo de C₁ a C₁₂, y

0 es un entero de 1-3.

5 **[0063]** Son ejemplos más específicos de los compuestos de hidrocarbiloxisilano que son útiles como dadores de electrones externos en la invención los miembros del grupo que consta de difenildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano (Dador D), dicitropentildietoxisilano, ciclopentilmetildimetoxisilano, ciclopentilmetildietoxisilano, dicitrohexildimetoxisilano, dicitrohexildietoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano (Dador C), ciclohexilmetildietoxisilano, metilfenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano y feniltrietoxisilano. Con la máxima preferencia, los compuestos de organosilano son dietilaminotrietoxisilano (Dador U), ciclohexilmetildimetoxisilano (Dador C) o dicitropentildietoxisilano (Dador D), siendo éste último especialmente preferido.

10 **[0064]** Tras haber puesto a la solución del complejo (C) en contacto con el líquido del compuesto de metal de transición (CT) o la solución del compuesto de metal de transición (CT), precipita espontáneamente el sistema catalizador sólido (SCS) o bien y como alternativa se forma una emulsión, siendo preferido esto último. La cuestión de si se obtiene una emulsión o se produce una precipitación inmediata depende de las condiciones específicas que se elijan. Se hace referencia, inter alia, a las solicitudes de patente internacional WO 03/000754, WO 03/000757 y WO 2007/077027, así como a la solicitud de patente europea EP 2 251 361. Se describen más detalladamente a continuación el método de precipitación así como el método de emulsión.

Método de emulsión:

20 **[0065]**
El sistema catalizador sólido según el método de emulsión es obtenido a base de
(a) preparar una solución de un complejo (C) de un metal que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) y un dador de electrones interno (ID), siendo dicho complejo (C) obtenido haciendo que un compuesto (CM) de dicho metal reaccione con dicho dador de electrones interno
25 (ID) o un precursor (P-ID) del mismo en un solvente orgánico,
(b) mezclar dicha solución de complejo (C) con un compuesto de metal de transición (CT) líquido,
(c) obtener con ello una emulsión de una fase continua y una fase dispersada, estando dicha fase dispersada en forma de gutículas y comprendiendo dicha fase dispersada el complejo (C) y el compuesto de metal de transición (CT),
(d) solidificar las gutículas de la fase dispersada, obteniendo con ello el sistema catalizador sólido (SCS).

30 **[0066]** En consecuencia, para el método de emulsión el complejo (C) es preferiblemente disuelto en un hidrocarburo aromático de C₆ a C₁₀, tal como tolueno, y puesto en contacto con un compuesto de metal de transición (CT) líquido, y preferiblemente con un compuesto de metal de transición (CT) líquido de metales de transición de los grupos 4 a 6, y en particular del grupo 4, de la tabla periódica (IUPAC), tal como Ti (como p. ej. TiCl₄). Debido al contacto de la solución del complejo (C) con el compuesto de metal de transición (CT) líquido se forma una emulsión. La producción de una bifase, es decir, de una emulsión, es estimulada realizando el contacto a baja temperatura, y específicamente a una temperatura de más de 10°C pero de menos de 60°C, y preferiblemente a una temperatura situada entre aproximadamente 20°C y menos de 50°C. La emulsión comprende una fase continua y una fase dispersada en forma de gutículas. En la fase dispersada están presentes el complejo (C) así como el compuesto de metal de transición (CT).

40 **[0067]** Pueden ser añadidos a la mezcla de reacción en cualquier paso antes de la recuperación final del sistema catalizador sólido adicionales componentes catalizadores, tal como un compuesto de aluminio, tal como alquilo de aluminio, alquihalogenuro de aluminio o alcoxi de aluminio o alcoxililo o halogenuro de aluminio u otros compuestos que actúen como agentes reductores. Además, durante la preparación pueden añadirse cualesquiera agentes que activen la formación de la emulsión. Pueden mencionarse como ejemplos agentes emulsionantes o estabilizadores de emulsiones, como p. ej. agentes superficiales, tales como soluciones de polímeros acrílicos o metacrílicos y agentes minimizadores de la turbulencia, tales como polímeros de alfa-olefinas sin grupos polares, tales como polímeros de alfa-olefinas de 6 a 20 átomos de carbono.

50 **[0068]** Los procedimientos adecuados para mezclar la emulsión que se obtiene incluyen el uso de medios mecánicos así como el uso de ultrasonido para la mezcla, como es sabido para el experto en la materia. Se usan para ajustar el tamaño de las partículas del sistema catalizador sólido (SCS) los parámetros de proceso, tales como el tiempo de mezcla, la intensidad de mezcla, el tipo de mezcla, la energía empleada para la mezcla, tal como la velocidad de la mezcladora o la longitud de onda del ultrasonido empleado, la viscosidad de la fase solvente y los aditivos empleados, tales como agentes superficiales, etc.

60 **[0069]** Dichas partículas del sistema catalizador sólido (SCS) pueden ser entonces formadas y recuperadas de manera habitual, incluyendo la solidificación de las partículas catalizadoras mediante calentamiento (por ejemplo a una temperatura de 70 a 150°C, y más preferiblemente a una temperatura de 90 a 110°C) y pasos de separación (para recuperar las partículas catalizadoras). A este respecto se hace referencia a lo publicado en las solicitudes internacionales WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2007/077027,

[0070] WO 2004/029112 y WO 2007/077027, que dan a conocer adecuadas condiciones de reacción. Esta publicación queda incorporada a la presente por referencia. Las partículas catalizadoras sólidas (SCS) obtenidas pueden ser

además sometidas a adicionales pasos de post-procesamiento, tales como los de lavado, estabilización y prepolimerización, antes del uso final en el proceso de polimerización.

Método de precipitación

5

[0071]

El sistema catalizador sólido según el método de precipitación es obtenido a base de

(a) preparar una solución de un complejo (C) de un metal que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) y un dador de electrones interno (ID), siendo dicho complejo (C) obtenido haciendo que un compuesto (CM) de dicho metal reaccione con dicho dador de electrones interno (ID) o un precursor (P-ID) del mismo en un solvente orgánico,

(b) combinar dicha solución de complejo (C) con un compuesto de metal de transición (CT) líquido o una solución de un compuesto de metal de transición (CT), con el resultado de una precipitación de dicho sistema catalizador en forma de partículas sólidas.

15

[0072] A diferencia del proceso de emulsión, no se forma emulsión alguna durante la preparación del sistema catalizador sólido (SCS).

[0073] En consecuencia, para el método de precipitación el complejo (C) es preferiblemente disuelto en un hidrocarburo aromático de C₆ a C₁₀, tal como tolueno, y es puesto en contacto con un compuesto de metal de transición (CT) líquido, es decir, con un compuesto de metal de transición (CT) que no es sólido. Así, el compuesto de metal de transición (CT) como tal es líquido, o bien es disuelto en un solvente a temperaturas ambientes, es decir, a temperaturas de hasta 80°C (de 20 a 80°C). Si se usa un solvente para el compuesto de metal de transición (CT), el mismo puede ser cualquier solvente orgánico y puede ser el mismo como el solvente orgánico usado para el complejo (C), o bien puede ser distinto del mismo, prefiriéndose esto último. Preferiblemente el solvente orgánico para el compuesto de metal de transición (CT) es hidrocarburo de C₅ a C₁₀, y más preferiblemente un alcano de C₆ a C₁₀, tal como heptanos, octano o nonano, o cualesquiera mezclas de los mismos. El compuesto de metal de transición (CT) es preferiblemente un compuesto de metal de transición (CT) de metales de transición de los grupos 4 a 6, y en particular del grupo 4, de la tabla periódica (IUPAC), tal como Ti (como p. ej. TiCl₄). Debido al contacto de la solución del complejo (C) con el compuesto de metal de transición (CT) líquido o con una solución del compuesto de metal de transición (CT), se produce precipitación y se forma el sistema catalizador sólido (SCS).

30

[0074] El vocablo "precipitación" según esta invención significa que durante la preparación del catalizador tiene lugar una reacción química en una solución que conduce a que el deseado sistema catalizador sea insoluble en dicha solución. Un sistema catalizador sólido precipitado de este tipo es en cuanto a la forma y al tamaño distinto de un sistema catalizador sólido obtenido mediante el método de emulsión sobre el que se ha tratado anteriormente.

35

[0075] Preferiblemente la combinación de la solución del complejo (C) con el compuesto de metal de transición (CT) líquido o con la solución del compuesto de metal de transición (CT) se efectúa a una temperatura de al menos 50°C, y preferiblemente a una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 50 hasta 110°C, tal como a una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 70 hasta 100°C, y con la máxima preferencia a una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 85 hasta 95°C. Se aprecia especialmente que tras haber combinado el complejo (C) y el compuesto de metal de transición (CT) toda la mezcla de reacción sea mantenida a una temperaturas de al menos 50°C, y que más preferiblemente dicha mezcla de reacción sea mantenida a una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 50 hasta 110°C, tal como desde 70 hasta 100°C, y con la máxima preferencia que dicha mezcla de reacción sea mantenida dentro de la gama de temperaturas que va desde 85 hasta 95°C, para asegurar la total precipitación del catalizador en forma de una partícula sólida.

45

[0076] Además es posible, pero no necesario, añadir algún agente precipitante a la solución del complejo (C) o a la solución del compuesto de metal de transición (CT). Tales agentes precipitantes son capaces de afectar la morfología de las partículas que se forman durante el paso de precipitación. En un proceso específico no se ha usado agente precipitante alguno. Un agente precipitante según esta invención es un agente que acelera la precipitación del sistema catalizador en forma de una partícula sólida. Por ejemplo, el solvente orgánico que se use para el compuesto de metal de transición (CT) puede acelerar la precipitación y puede por consiguiente actuar y ser usado como agente precipitante. Sin embargo, el catalizador final no contiene tal medio. Además es posible usar como agente precipitante aparte un así llamado material de siembra, tal como partículas de sílice o de MgCl₂. Sin embargo, el tamaño de partículas de los materiales de siembra puede ser grande en contra de lo deseable y podría influenciar negativamente las propiedades eléctricas. En consecuencia se aprecia que el sistema catalizador sólido (SCS) que se use en la presente solicitud esté exento de cualesquiera residuos de agente precipitante. "Exento" en este contexto dentro de toda la invención significa que esté presente dentro del sistema catalizador sólido (SCS) no más de un 1,0% en peso, preferiblemente no más de un 0,5% en peso, más preferiblemente no más de un 0,05% en peso y todavía más preferiblemente no más de un 0,005% en peso de agente precipitante, y aún más preferiblemente que no esté presente dentro del sistema catalizador sólido agente precipitante detectable alguno.

60

[0077] Pueden usarse como se usan normalmente en un catalizador de polimerización de olefinas adicionales componentes catalizadores, tales como el cocatalizador y/o el dador externo, como se ha descrito anteriormente.

5 [0078] Se aprecia que se efectúe una mezcla cuando se añada la solución del complejo (C) al compuesto de metal de transición (CT) líquido o a la solución del compuesto de metal de transición (CT). Las adecuadas técnicas de mezcla incluyen el uso de medios mecánicos así como el uso de ultrasonido para la mezcla, como es sabido para el experto en la materia.

10 [0079] Además se aprecia que el solvente para el complejo (C) por un lado y el solvente del compuesto de metal de transición (CT) por otro lado sean seleccionados de una manera que contribuya a la inmediata precipitación del sistema catalizador sólido. Como se ha expuesto anteriormente, el solvente para el complejo (C) comprende, y preferiblemente consta de, hidrocarburo de C₅ a C₁₀, y más preferiblemente un hidrocarburo aromático de C₆ a C₁₀, tal como tolueno. El solvente en el que pueda disolverse el compuesto de metal de transición (CT), tal como TiCl₄, puede ser el mismo como para el complejo (C) o bien puede ser distinto del mismo, prefiriéndose esto último. Preferiblemente el solvente para el compuesto de metal de transición (CT) es hidrocarburo de C₅ a C₁₀, y más preferiblemente un alcano de C₆ a C₁₀, tal como heptanos, octano o nonano, o cualesquiera mezclas de los mismos. Se aprecia en particular que el solvente para el complejo (C) sea hidrocarburo aromático de C₆ a C₁₀, tal como tolueno, y que el solvente para el compuesto de metal de transición (CT) sea un alcano de C₆ a C₁₀, tal como heptanos.

20 [0080] Tras la precipitación la partícula de sistema catalizador sólido (SCS) es lavada de una manera conocida. En consecuencia se prefiere que la partícula de sistema catalizador sólido (SCS) sea lavada con tolueno, preferiblemente con tolueno caliente (p. ej. a 90°C) y a continuación con heptano, y con la máxima preferencia con heptano caliente (p. ej. a 90°C). Son asimismo posibles adicionales lavados, p. ej. con heptanos calientes, o con pentano. Para adicional información con respecto al método de precipitación se hace referencia a la EP 2 251 361.

25

Copolímero de propileno (R-PP)

[0081] Se define más detalladamente a continuación el copolímero de propileno (R-PP) que se obtiene mediante el proceso inventivo.

30

[0082] Una característica notable del copolímero de propileno (R-PP) es su índice de fusión MFR₂ (a 230°C) bastante alto. En consecuencia, se prefiere que en la presente invención la composición de copolímero de propileno (R-PP) tenga un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a 65 g/10 min. hasta uno igual o inferior a 200 g/10 min., preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a 70 g/min. hasta uno igual o inferior a 150 g/10 min., y todavía más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 75,0 hasta 130,0 g/10 min.

35

[0083] El copolímero de propileno (R-PP) está caracterizado por su contenido de comonómeros. Un "comonómero" según esta invención es una unidad polimerizable distinta del propileno. En consecuencia, el copolímero de propileno (R-PP) deberá tener un contenido de comonómeros igual o superior a un 1,5% en peso, más preferiblemente igual o superior a un 2,5% en peso, más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 1,5% en peso hasta uno igual o inferior a un 8,0% en peso, y todavía más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 2,5% en peso hasta uno o igual o inferior a un 6,0% en peso, y aún más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 3,0% en peso hasta uno igual o inferior a un 5,5% en peso.

45

[0084] En consecuencia, el copolímero de propileno (R-PP) comprende comonómeros copolimerizables con propileno, como por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α-olefinas de C₄ a C₁₂, y en particular etileno y/o α-olefinas de C₄ a C₈, como p. ej. 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno (R-PP) comprende, y especialmente consta de, monómeros copolimerizables con propileno y seleccionables de entre los miembros del grupo que consta de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno (R-PP) comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida el copolímero de propileno (R-PP) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

50

[0085] Así, en una realización preferida el copolímero de propileno (R-PP) es un copolímero de propileno de propileno y etileno solamente, en donde el contenido de etileno está situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 1,5% en peso hasta uno igual o inferior a un 8,0% en peso, más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 2,5% en peso hasta uno igual o inferior a un 6,0% en peso, y aún más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 3,0% en peso hasta uno igual o inferior a un 5,5% en peso.

55

60

[0086] El copolímero de propileno (R-PP), así como la fracción de copolímero de propileno (C-A) y la fracción de copolímero de propileno (B), son preferiblemente copolímeros de propileno aleatorios. La expresión "copolímero aleatorio" debe preferiblemente entenderse según la IUPAC (Pure Appl. Chem., Vol. N° 68, 8, pp. 1591 a 1595, 1996).

Preferiblemente la concentración molar de díadas de comonómeros, tales como díadas de etileno, satisface la relación siguiente:

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

en donde

5 [HH] es la fracción molar de unidades de comonómero adyacentes, tales como unidades de etileno adyacentes, y
[H] es la fracción molar de las unidades comonómeras totales, tales como las unidades de etileno totales, en el polímero.

10 **[0087]** Preferiblemente el copolímero de propileno (R-PP), así como la fracción de polipropileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) como las que se definen detalladamente a continuación, son isotácticos. En consecuencia se aprecia que el copolímero de propileno (R-PP), la fracción de polipropileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) tengan una concentración de tríadas isotácticas bastante alta, es decir, de más de un 90%, más preferiblemente de más de un 92%, todavía más preferiblemente de más de un 93% y aún más preferiblemente de más de un 95%, tal como de más de un 97%.

15 **[0088]** La distribución del peso molecular (MWD) es la relación entre los números de moléculas de un polímero y la longitud de la cadena individual. La distribución del peso molecular (MWD) se expresa como la relación del peso molecular medio en peso (M_w) y del peso molecular medio en número (M_n). El peso molecular medio en número (M_n) es un peso molecular medio de un polímero expresado como el primer momento de un gráfico del número de moléculas en cada gama de pesos moleculares contra el peso molecular. En efecto, esto es el peso molecular total de todas las moléculas dividido por el número de moléculas. A su vez, el peso molecular medio en peso (M_w) es el primer momento de un gráfico del peso de polímero en cada gama de pesos moleculares contra el peso molecular.

20 **[0089]** En consecuencia se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) tenga un peso molecular medio en peso (M_w) de 80 a 400 kg/mol, y más preferiblemente de 120 a 350 kg/mol.

25 **[0090]** Además se aprecia que el copolímero de propileno (R-PP) esté caracterizado por una moderadamente amplia distribución del peso molecular. En consecuencia se aprecia que el copolímero de propileno (R-PP) tenga una distribución del peso molecular (MWD) igual o inferior a 8,0, preferiblemente igual o inferior a 7,0, más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 4,0 hasta 7,0, y todavía más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 4,5 hasta 6,5.

30 **[0091]** La temperatura de fusión principal (T_m) según medición efectuada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ISO 11357-3 del copolímero de propileno (R-PP) es preferiblemente de al menos 138°C, y más preferiblemente de al menos 145°C. Así se aprecia en particular que la temperatura de fusión (T_m) medida según la norma ISO 11357-3 del copolímero de propileno (R-PP) esté situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 138 hasta 158°C, y más preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 140 hasta 165°C.

35 **[0092]** Adicionalmente el copolímero de propileno (R-PP) puede ser definido por el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) medido según la norma ISO 16152 (a 25°C). En consecuencia, el copolímero de propileno (R-PP) está preferiblemente caracterizado por un contenido de solubles en frío en xileno (XCS) de menos de un 20,0% en peso, más preferiblemente igual o inferior a un 15,0% en peso, y aún más preferiblemente igual o inferior a un 12,0% en peso. Así se aprecia en particular que el copolímero de propileno (R-PP) de la presente invención tenga un contenido de solubles en frío en xileno (XCS) situado dentro de la gama de valores que va desde un 3,0 hasta un 20,0% en peso, más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un 5,0 hasta un 15,0% en peso, y aún más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un 6,5 hasta 13,0% en peso.

40 **[0093]** La cantidad de solubles en frío en xileno (XCS) adicionalmente indica que el copolímero de propileno (R-PP) está preferiblemente exento de todo componente polímero elastomérico, tal como un caucho de etileno-propileno. En otras palabras, el copolímero de propileno (R-PP) no deberá ser un polipropileno heterofásico, es decir, un sistema que conste de una matriz de polipropileno en la cual esté dispersada una fase elastomérica. Tales sistemas están caracterizados por un contenido de solubles en frío en xileno bastante alto.

45 **[0094]** En consecuencia, en una realización preferida el copolímero de propileno (R-PP) comprende la fracción de polipropileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) como únicos componentes polímeros.

50 **[0095]** El copolímero de propileno (R-PP) está adicionalmente definido por sus fracciones polímeras presentes. En consecuencia, el copolímero de propileno (R-PP) comprende al menos, y preferiblemente consta de, dos fracciones, que son concretamente la fracción de polipropileno (A), que es producida en el primer reactor (R-1), y la fracción de copolímero de propileno (B), que es producida en el segundo reactor (R-2).

55 **[0096]** Preferiblemente la relación en peso de la fracción de polipropileno (A) a la fracción de copolímero de propileno (B) [(A)/(B)] es de 30/70 a 70/30, preferiblemente de 35/65 a 65/35, y más preferiblemente de 45/55 a 55/45.

[0097] Además la fracción de polipropileno (A) es preferiblemente la fracción pobre en comonómeros, mientras que la fracción de copolímero de propileno (B) es la fracción rica en comonómeros.

5 [0098] Así, se aprecia que el polipropileno (A) tenga un contenido de comonómeros igual o inferior a un 4,0% en peso, y más preferiblemente igual o inferior a 3,0% en peso. En consecuencia, la fracción de polipropileno (A) puede ser una fracción de homopolímero de propileno (H-A) o una fracción de copolímero de propileno (C-A), prefiriéndose esto último.

10 [0099] La expresión "homopolímero" que se usa en la presente invención se refiere a un polipropileno que consta de al menos un 99,5% en peso, y más preferiblemente de al menos un 99,8% en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida son detectables tan sólo unidades de propileno en el homopolímero de propileno.

15 [0100] En caso de que la fracción de polipropileno (A) sea una fracción de copolímero de propileno (C-A), el contenido de comonómeros está situado dentro de la gama de valores que va desde un 0,2 hasta uno igual o inferior a un 4,0% en peso, y preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un 0,5 hasta uno igual o inferior a un 3,0% en peso.

[0101] Más preferiblemente, la fracción de copolímero de propileno (C-A) es un copolímero de propileno aleatorio.

20 [0102] La fracción de copolímero de propileno (C-A) comprende comonómeros copolimerizables con propileno, como por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} , y en particular etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_8 , como p. ej. 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, la fracción de copolímero de propileno (C-A) según esta invención comprende, y especialmente consta de, monómeros copolimerizables con propileno seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la fracción de copolímero de propileno (C-A) de esta invención comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida la fracción de copolímero de propileno (C-A) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

25 [0103] Así, la fracción de copolímero de propileno (C-A) es en una realización preferida un copolímero de propileno de propileno y etileno solamente, en donde el contenido de etileno está situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 0,2% en peso hasta uno igual o inferior a un 4,0% en peso, y preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 0,5% en peso hasta uno igual o inferior a un 3,0% en peso.

30 [0104] La fracción de copolímero de propileno (B) preferiblemente tiene un contenido de comonómeros más alto que el de la fracción de polipropileno (A). En consecuencia, la fracción de copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 2,5% en peso hasta uno igual o inferior a un 16,0% en peso, más preferiblemente desde uno igual o superior a un 3,0% en peso hasta un 12,0% en peso, y aún más preferiblemente desde uno igual o superior a un 3,5% en peso hasta un 10,0% en peso.

[0105] Más preferiblemente, el copolímero de propileno (B) es un copolímero de propileno aleatorio.

35 [0106] La fracción de copolímero de propileno (B) comprende comonómeros copolimerizables con propileno, como por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} , y en particular etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_8 , como p. ej. 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente la fracción de copolímero de propileno (B) según esta invención comprende, y especialmente consta de, monómeros copolimerizables con propileno seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la fracción de copolímero de propileno (B) de esta invención comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida la fracción de copolímero de propileno (B) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

40 [0107] Así, la fracción de copolímero de propileno (B) es en una realización preferida un copolímero de propileno de propileno y etileno solamente, en donde el contenido de etileno está situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 2,5% en peso hasta uno igual o inferior a un 16,0% en peso, más preferiblemente desde uno igual o superior a un 3,0% en peso hasta un 12,0% en peso, y aún más preferiblemente desde uno igual o superior a un 3,5% en peso hasta un 10,0% en peso.

45 [0108] Se prefiere en particular que sean los mismos los comonómeros de la fracción de copolímero de propileno (C-A) y de la fracción de copolímero de propileno (B). En consecuencia, en una realización preferida el copolímero de propileno (R-PP) de la presente invención comprende, y preferiblemente comprende solamente, una fracción de copolímero de propileno (C-A) y una fracción de copolímero de propileno (B), siendo en ambos polímeros el comonómero solamente etileno.

50 [0109] Como se ha mencionado anteriormente, la fracción de polipropileno (A) es preferiblemente la fracción pobre en comonómeros, mientras que la fracción de copolímero de propileno (B) es la fracción rica en comonómeros. En consecuencia, el contenido de comonómeros en la fracción de polipropileno (A) es más bajo en comparación con el contenido de comonómeros de la fracción de copolímero de propileno (B). Así, se aprecia que el copolímero de

propileno (R-PP) cumpla con la condición de que la correlación com (R-PP) / com (A) esté situada dentro de la gama de valores que va desde uno superior a 0 hasta 10,0, tal como desde 1,1 hasta 10,0, más preferiblemente esté situada dentro de la gama de valores que va desde 1,2 hasta 6,0, y aún más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 1,5 hasta 5,0,

5 en donde

com (A) es el contenido de comonómeros de la fracción de polipropileno (A) indicado en porcentaje en peso [% en peso],

com (R-PP) es el contenido de comonómeros del copolímero de propileno (R-PP) indicado en porcentaje en peso [% en peso].

10

[0110] La ecuación es en particular aplicable en caso de que la fracción de polipropileno (A) sea una fracción de copolímero de propileno (C-A) como se ha definido anteriormente.

15

[0111] En una realización la fracción de polipropileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) del copolímero de propileno (R-PP) se diferencian en cuanto al índice de fusión tan sólo hasta cierto punto, en caso de diferenciarse en absoluto. En consecuencia, la relación MFR (A)/MFR (R-PP) está situada dentro de la gama de valores que va desde 0,70 hasta 1,20, más preferiblemente desde 0,75 hasta 1,20, y aún más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 0,80 hasta 1,00, en donde

20

MFR (A) es el índice de fusión MFR₂ (a 230°C) [g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 de la fracción de polipropileno (A),

MFR (R-PP) es el índice de fusión MFR₂ (a 230°C) [g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (R-PP).

25

[0112] Además se aprecia que la fracción de polipropileno (A) tenga un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a 68 g/10 min. hasta uno igual o inferior a 200 g/10 min., preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a 70 g/10 min. hasta uno igual o inferior a 180 g/10 min., y todavía más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 72 hasta 150,0 g/10 min.

30

[0113] Adicionalmente se aprecia que la fracción de copolímero de propileno (B) tenga un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a 60 g/10 min. hasta uno igual o inferior a 180 g/10 min., preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a 65 g/10 min. hasta uno igual o inferior a 130 g/10 min., y aún más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 70,0 hasta 120,0 g/10 min.

35

[0114] Además la fracción de polipropileno (A) tiene preferiblemente un contenido de solubles en frío en xileno (XCS) de menos de un 6,0% en peso, y más preferiblemente de menos de un 5,5% en peso, es decir, de menos de un 5,0% en peso, todavía más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un 2,0 hasta un 6,0% en peso, aún más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un 2,5 hasta un 5,5% en peso, y todavía más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un 2,8 hasta un 5,0% en peso.

40

[0115] Se prefiere en particular que la fracción de polipropileno (A) tenga un contenido de solubles en frío en xileno (XCS) más bajo que el de la fracción de copolímero de propileno (B). En consecuencia se prefiere que la fracción de copolímero de propileno (B) tenga preferiblemente un contenido de solubles en frío en xileno (XCS) situado dentro de la gama de valores que va desde un 3,0 hasta un 20,0% en peso, y aún más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un 4,5 hasta un 15,0% en peso.

45

[0116] Considerando la información que se ha dado anteriormente, el copolímero de propileno (R-PP) obtenido mediante el proceso de la presente invención comprende una fracción de copolímero de propileno (C-A) y una fracción de copolímero de propileno (B) que están en la relación en peso [(C-A)/(B)] de 30/70 a 70/30, en donde dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene

50

(a) un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 1,5% en peso hasta uno igual o inferior a un 8,0% en peso, y preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 2,0% en peso hasta uno igual o inferior a un 8,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂, y

55

(b) un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a 65 hasta uno igual o inferior a 200 g/10 min., en donde además

60

(c) dicha fracción de copolímero de propileno (C-A) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 0,5% en peso hasta uno igual o inferior a un 3,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂, y

(d) dicha fracción de copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 2,5% en peso hasta uno igual o inferior a un 16,0% en peso, y

preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 4,0% en peso hasta uno igual o inferior a un 16,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} .

[0117] Adicionales realizaciones especialmente preferidas están definidas en las reivindicaciones dependientes.

[0118] El copolímero de propileno (R-PP) puede contener aditivos conocidos en la técnica, tales como antioxidantes, agentes nucleantes, agentes deslizantes y agentes antiestática. Sin embargo, la cantidad de aditivos deberá ser de no más de un 10% en peso, más preferiblemente de no más de un 5% en peso, y todavía más preferiblemente deberá ser de no más de un 2% en peso dentro del copolímero de propileno (R-PP).

[0119] La presente invención está también dirigida a los elementos de envasado de pared delgada, es decir, a los elementos de envasado de pared delgada que tienen un espesor igual o inferior a 2 mm, y preferiblemente situado dentro de la gama de espesores que va desde 0,2 hasta 2,0 mm. Preferiblemente los elementos de envasado de pared delgada según esta invención comprenden al menos un 70% en peso, más preferiblemente comprenden al menos un 90% en peso, aún más preferiblemente comprenden al menos un 95% en peso, y todavía más preferiblemente constan de, un copolímero de propileno (R-PP) como el que aquí se define. Dichos elementos de envasado de pared delgada son preferiblemente producidos por moldeo por inyección. Además los elementos de envasado de pared delgada son preferiblemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de copas, cajas, bandejas, pequeños bidones, cubos, cuencos, tapas, tapaderas, cubiertas, cubiertas de CD, cubiertas de DVD y cosas similares.

[0120] Se ilustra adicionalmente a continuación la presente invención por medio de ejemplos.

EJEMPLOS

A. Métodos de medición

[0121] Las siguientes definiciones de términos y los siguientes métodos de determinación son de aplicación para la anterior descripción general de la invención, así como a los ejemplos que se dan a continuación, a no ser que se defina otra cosa. El **contenido de comonómeros**, y especialmente el contenido de etileno, se mide con espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con resonancia magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C -NMR). Al medir el contenido de etileno en polipropileno, se preparó mediante prensado en caliente una película delgada de la muestra (de un espesor de aproximadamente 250 μm). El área de picos de absorción a 720 y 733 cm^{-1} para copolímeros de propileno-etileno fue medida con espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. Los copolímeros de propileno-1-buteno fueron evaluados a 767 cm^{-1} . El método fue calibrado mediante datos del contenido de etileno medidos por resonancia magnética nuclear de ^{13}C . Véanse también las publicaciones "IR-Spektroskopie für Anwender": WILEY-VCH, 1997, y "Validierung in der Analytik", WILEY-VCH, 1997.

[0122] Cálculo del contenido de comonómeros de la fracción de copolímero de propileno (B):

$$\frac{C(RPP) - w(A) \times C(A)}{w(B)} = C(B)$$

en donde

w(A) es la fracción en peso de la fracción de polipropileno (A), es decir, el producto del primer reactor (R1),
w(B) es la fracción en peso de la fracción de copolímero de propileno (B), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),

C(A) es el contenido de comonómeros [en % en peso] de la fracción de polipropileno (A), es decir, del producto del primer reactor (R1),

C(RPP) es el contenido de comonómero [en % en peso] del copolímero de propileno (R-PP),

C(B) es el contenido de comonómeros calculado [en % en peso] de la fracción de copolímero de propileno (B).

Mw, Mn, MWD

[0123] El Mw, el Mn y la MWD se miden mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según el método siguiente:

El peso molecular medio en peso (Mw), el peso molecular medio en número (Mn) y la distribución del peso molecular (MWD = Mw/Mn) se miden por un método basado en la norma ISO 16014-1:2003 y en la norma ISO 16014-4:2003. Un aparato de medida Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector del índice refractivo y viscosímetro en línea es usado con 3 columnas de gel TSK (GMHXL-HT) de la TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-diterbutil-4-metilfenol) como solvente a 145°C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectan por análisis 216,5 μl de solución de muestra. El conjunto de columnas se calibra usando calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de estrecha distribución del peso molecular situados dentro de la gama de valores que va desde 0,5 kg/mol hasta 11.500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno de amplia distribución del peso molecular

perfectamente caracterizados. Todas las muestras se preparan disolviendo de 5 a 10 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (el mismo como la fase móvil) y manteniendo la solución en sacudimiento continuo por espacio de 3 horas antes de pasar muestras de la misma al aparato de medida por cromatografía de permeación en gel.

5 Índice de fusión (MFR)

[0124] Los índices de fusión se miden con una carga de 2,16 kg (MFR₂) a 230°C. El índice de fusión es la cantidad de polímero en gramos que el aparato de ensayo normalizado según la norma ISO 1133 extrusiona en un periodo de tiempo de 10 minutos a una temperatura de 230°C y bajo una carga de 2,16 kg.

10

[0125] Cálculo del índice de fusión MFR₂ (a 230°C) de la fracción de copolímero de propileno (B):

15

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

en donde

w(A) es la fracción en peso de la fracción de polipropileno (A), es decir, el producto del primer reactor (R1),

w(B) es la fracción en peso de la fracción de copolímero de propileno (B), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),

20

MFR(A) es el índice de fusión MFR₂ (a 230°C) [en g/10 min.] de la fracción de polipropileno (A),

MFR(P) es el índice de fusión MFR₂ (a 230°C) [en g/10 min.] del copolímero de propileno (R-PP),

MFR(B) es el índice de fusión calculado MFR₂ (a 230°C) [en g/10 min.] de la fracción de copolímero de propileno (B).

Fracción soluble en frío en xileno (XCS, % en peso)

25

[0126] El contenido de solubles en frío en xileno (XCS) se determina a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

[0127] Cálculo del contenido de solubles en frío en xileno (XCS) de la fracción de copolímero de propileno (B):

30

[0128]

35

$$\frac{XS(RPP) - w(A) \times XS(A)}{w(B)} = XS(B)$$

en donde

w(A) es la fracción en peso de la fracción de polipropileno (A), es decir, el producto del primer reactor (R1),

w(B) es la fracción en peso de la fracción de copolímero de propileno (B), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),

40

XS(A) es el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) [en % en peso] de la fracción de polipropileno (A), es decir, del producto del primer reactor (R1),

XS(RPP) es el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) [en % en peso] del copolímero de propileno (R-PP),

45

XS(B) es el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) calculado [en % en peso] de la fracción de copolímero de propileno (B).

[0129] La **temperatura de fusión T_m** y la **temperatura de cristalización T_c** se miden con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5-10 mg. Ambas curvas de cristalización y de fusión fueron obtenidas durante barridos de enfriamiento y calentamiento a razón de 10°C/min entre 30°C y 225°C. Las temperaturas de fusión y de cristalización se tomaron como los picos de las endotermas y las exotermas.

50

[0130] También la entalpia de fusión y la entalpia de cristalización (**H_m** y **H_c**) fueron medidas por el método de calorimetría diferencial de barrido según la norma ISO 11357-3.

55

[0131] El **módulo de elasticidad a la tracción** se mide según la norma ISO 527-2 (velocidad del cabezal = 50 mm/min.; 23°C) usando probetas moldeadas por inyección como las que se describen en la norma EN ISO 1873-2 (con forma de hueso de perro, de 4 mm de espesor).

60

[0132] La **resistencia al choque con probeta entallada según Charpy** se determina según la norma ISO 179 / 1eA a 23°C y a 0°C usando probetas moldeadas por inyección como las que se describen en la norma EN ISO 1873-2 (de 80 x 10 x 4 mm).

[0133] La **turbidez** fue determinada según la norma ASTM D1003 en placas moldeadas por inyección de un área de 60 x 60 mm² y de un espesor de 1 y respectivamente 2 mm producidas como se describe en la norma EN ISO 1873-2. La

energía de perforación se determina en el ensayo realizado en un aparato de medida con un peso en caída libre (IFW) según la norma ISO 6603-2 usando placas moldeadas por inyección de 60 x 60 x 2 mm. La energía de perforación que se indica resulta de una integral de la curva de la energía de fallo medida a +23°C.

5 **[0134] Porosidad:** BET con gas N₂, ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000;

[0135] Preparación de las muestras: a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío.

10 **[0136] Superficie específica:** BET con gas N₂, ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000: preparación de las muestras a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío.

15 **[0137]** El **tamaño medio de partículas** se indica en nm y se mide con un aparato de medida Coulter Counter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio; y para los tamaños de partículas de menos de 100 nm la medición se efectúa por microscopía electrónica de transmisión.

B. Ejemplos

20 **[0138]** El catalizador A que se usó en los procesos de polimerización de los ejemplos inventivos IE1 a IE4 fue el catalizador de la parte de los ejemplos de la WO 201009827 A1 (véanse las páginas 30 y 31).

25 **[0139]** El catalizador B que se usó en los procesos de polimerización de los ejemplos comparativos CE1 y CE2 fue el catalizador comercial BCF20P (catalizador de Ziegler-Natta con Ti al 1,9% en peso como el que se describe en la EP 591 224) de Borealis con trietilaluminio (TEA) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano como dador. La relación de aluminio a dador era de 5 moles/mol. Antes de la polimerización, el catalizador fue prepolimerizado con vinilciclohexano en una cantidad adecuada para alcanzar una concentración de 200 ppm de poli(vinilciclohexano) (PVCH) en el polímero final. El respectivo proceso está descrito en la EP 1 028 984 y en la EP 1 183 307.

30 **[0140]** Los copolímeros de propileno (R-PP) de la tabla 1 han sido producidos en una instalación piloto Borstar PP en un proceso de polimerización en dos pasos que empieza en el reactor de prepolimerización, seguido por un reactor de fase masiva en bucle y a continuación por una polimerización en un reactor de fase gaseosa, variando el peso molecular así como el contenido de etileno mediante apropiadas aportaciones de hidrógeno y de comonómeros.

35 **[0141]** El ejemplo comparativo 3 es el copolímero de propileno aleatorio comercial RJ900MO de la Borealis Polyolefine GmbH, de Austria.

(Tabla a continuación)

Tabla 1: Preparación de los copolímeros de propileno (R-PP)

		CE1	CE2	IE1	IE2	IE3	IE4
Catalizador	[-]	B	A	A	A	A	A
Dador	[-]	D	D	D	D	D	D
Prepol							
T	[°C]	25	30	30	30	30	30
p	[bares]	52	54	53	54	53	54
t _{RES}	[h]	0,35	0,35	0,34	0,34	0,35	0,34
C ₂	[% en peso]	0	0	0,4	0,4	0,5	0,5
Bucle							
T	[°C]	65	70	80	80	80	80
p	[bares]	55	56	58	58	58	58
t _{RES}	[h]	0,38	0,38	0,29	0,27	0,39	0,25
MFR ₂	[g/10 min.]	302	100	108	105	76	103
C ₂	[% en peso]	0	1,5	1,4	1,4	1,3	1,5
XCS	[% en peso]	2,0	5,2	3,2	4,6	3,6	3,9
GPR							
T	[°C]	80	80	90	90	90	90
p	[bares]	23	25	26	26	27	27
t _{RES}	[h]	1,1	1,07	1,04	0,8	0,9	0,7
MFR ₂	[g/10 min.]	4,7	114	125	96	78	73
C ₂	[% en peso]	4,9	6,0	6,1	6,2	6,5	6,8
Bucle dividido/GPR	[%]	61/39	42/58	44/56	45/55	46/54	46/54
FINAL							
C ₂	[% en peso]	1,9	4,1	4,0	4,0	4,1	4,3
MFR ₂	[g/10 min.]	60	108	117	100	77	85
productividad	[kaPP/gCat]	25,4	23,6	50,7	63,0	82,8	84,2
Prepol define la prepolimerización Bucle define la fracción de polipropileno (A) GPR define la fracción de copolímero de propileno (B) Final define el copolímero de propileno (R-PP) C ₂ es contenido de etileno T es la temperatura dentro del reactor p es la presión dentro del reactor t _{RES} es el tiempo medio de permanencia en el reactor							

Tabla 2: Propiedades de los copolímeros de propileno (R-PP)

Ejemplo		CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	IE3	IE4
MFR ₂	[g/10 min.]	60	108	110	117	100	77	85
Mw	[kg/mol]	150	114	110	108	120	127	115
MWD	[-]	4,6	5,0	3,5	5,8	5,5	5,6	5,4
C ₂	[% en peso]	1,9	4,1	2,8	4,0	4,0	4,1	4,3
XCS	[% en peso]	2,2	11,3	5,0	8,9	9,1	10,5	11,5
Tm	[°C]	162	152	147	153	151	152	151
Tc	[°C]	129	124	118	125	122	123	123
TM	[MPa]	1681	1047	1278	1099	1069	988	934
NIS (23°C)	[kJ/m ²]	2,3	3,9	3,0	3,7	4,0	3,7	3,8
PE	[J]	1,5	4,1	1,4	3,3	4,5	5,4	6,0
H	[%]	34	9,5	15,6	10,4	9,5	12,6	10,5
TM módulo de elasticidad a la tracción (ISO 527-2, a 23°C) NIS resistencia al choque con probeta entallada (Charpy ISO 179 1eA, a 23°C) PE energía de perforación a temperatura ambiente (1 mm, ISO 6603-2) H turbidez (ASTM D1003) C ₂ contenido de etileno (FTIR)								

REIVINDICACIONES

1. Proceso de preparación de un copolímero de propileno (R-PP) que comprende una fracción de polipropileno (A) y una fracción de copolímero de propileno (B), siendo dicho proceso un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en donde dicho proceso comprende los pasos de
- 5 (A) polimerizar en un primer reactor (R-1)
 (A1) propileno y
 (A2) opcionalmente etileno y/o una α -olefina de C_4 a C_{12} ,
 10 obteniendo dicha fracción de polipropileno (A),
 (B) transferir dicha fracción de polipropileno (A) y los comonómeros que no han reaccionado del primer reactor a un segundo reactor (R-2),
 (C) aportar a dicho segundo reactor (R-2)
 (C1) propileno y
 (C2) etileno y/o una α -olefina de C_4 a C_{12} ,
 15 (D) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicha fracción de polipropileno (A)
 (D1) propileno y
 (D2) etileno y/o una α -olefina de C_4 a C_{12} ,
 obteniendo dicha fracción de copolímero de propileno (B), es decir, dicho copolímero de propileno (R-PP) que
 20 comprende la fracción de polipropileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B),
 en donde además
 (I) la temperatura en el primer reactor (R-1) es de más de 65°C a 90°C o menos,
 (II) la temperatura en el segundo reactor (R-2) es de 75°C o más a 95°C o menos,
 25 (III) en el primer reactor (R-1) y en el segundo reactor (R-2) la polimerización tiene lugar en presencia de un sistema catalizador sólido (SCS) que tiene una superficie específica medida según la norma ASTM D 3662 de menos de 30 m²/g y/o un volumen de poros medido según la norma ASTM 4641 de menos de 1,0 ml/g,
 en donde además
 (I) dicho sistema catalizador sólido (SCS) comprende
 (Ia) un metal de transición seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 4 a 6
 30 de la tabla periódica (IUPAC),
 (Ib) un metal que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y
 (Ic) un dador de electrones interno (ID),
 y
 35 (II) dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene
 (Ia) un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de 65 o más a 200 o menos g/10 min.,
 y
 (Iib) un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va de uno igual o superior a un 1,5
 a uno igual o inferior a un 8,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} .
2. Proceso según la reivindicación 1, en donde el proceso comprende adicionalmente un paso de prepolimerización (P) antes del paso (A) en el cual
- 40 (a) propileno y
 (b) etileno y/o una α -olefina de C_4 a C_{12}
 45 son polimerizados en presencia de dicho sistema catalizador sólido (SCS) a una temperatura igual o inferior a 50°C obteniendo un copolímero de propileno (Pre-R-PP) que es distinto del copolímero de propileno (R-PP).
3. Proceso según la reivindicación 2, en donde
- 50 (a) la relación en peso del copolímero de propileno (Pre-PP) y del sistema catalizador sólido (SCS) es de menos de 1000,
 y/o
 (b) dicho sistema catalizador sólido (SCS) es dispersado dentro del copolímero de propileno (Pre-PP), y/o
 (c) el copolímero de propileno (Pre-PP) tiene un peso molecular medio en peso (M_w) igual o inferior a 300.000
 g/mol.
- 55 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde
 (a) el primer reactor (R-1) es un reactor de lechada (SR), y preferiblemente un reactor de bucle (LR), y/o
 (b) el segundo reactor (R-2) es un reactor de fase gaseosa (GPR-1).
- 60 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sistema catalizador sólido (SCS) comprende adicionalmente
 (a) un cocatalizador, tal como un compuesto de aluminio,
 y/o
 (b) un dador externo, tal como un compuesto de silano orgánico.

6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde
 (a) la relación en peso entre la fracción de polipropileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B) es de 30/70 a 70/30,
 y/o
 (b) la fracción de polipropileno (A) tiene un contenido de comonómeros más bajo que el de la fracción de copolímero de propileno (B),
 y/o
 (c) la relación MFR (A) / MFR (R-PP) está situada dentro de la gama de valores que va desde 0,70 hasta 1,20, en donde
 MFR (A) es el índice de fusión MFR₂ (a 230°C) [g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 de la fracción de polipropileno (A),
 MFR (R-PP) es el índice de fusión MFR₂ (a 230°C) [g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (R-PP).
7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fracción de polipropileno (A) tiene
 (a) un contenido de comonómeros igual o inferior a un 3,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂,
 y/o
 (b) un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 68 hasta 200 g/10 min.,
 y/o
 (c) un contenido de solubles en xileno (XCS) determinado a 25°C según la norma ISO 16152 de menos de un 6,0% en peso.
8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fracción de copolímero de propileno (B) tiene
 (a) un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 2,5% en peso hasta uno igual o inferior a un 16,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂,
 y/o
 (b) un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 60 hasta 180 g/10 min.,
 y/o
 (c) un contenido de solubles en xileno (XCS) determinado a 25°C según la norma ISO 16152 situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 3,0% en peso hasta uno igual o inferior a un 20,0% en peso.
9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero de propileno (R-PP) tiene
 (a) un contenido de solubles en xileno (XCS) determinado a 25°C según la norma ISO 16152 situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 3,0% en peso hasta uno igual o inferior a un 20,0% en peso,
 y/o
 (b) un temperatura de fusión T_m determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 138°C,
 y/o
 (c) una distribución del peso molecular (MWD) medida por cromatografía de permeación en gel (GPC) situada dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a 4,0 hasta uno igual o inferior a 7,0.
10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero de propileno (R-PP) comprende una fracción de copolímero de propileno (C-A) y una fracción de copolímero de propileno (B) en la relación en peso [(C-A)/(B)] de 30/70 a 70/30, en donde
 (a) dicha fracción de copolímero de propileno (C-A) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 0,5% en peso hasta uno igual o inferior a un 3,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂, y
 (b) dicha fracción de copolímero de propileno (b) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde uno igual o superior a un 2,5% en peso hasta uno igual o inferior a un 10,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂.
11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero de propileno obtenido (R-PP) es sometido a un proceso de moldeo por inyección, obteniéndose con ello un envase de pared delgada.