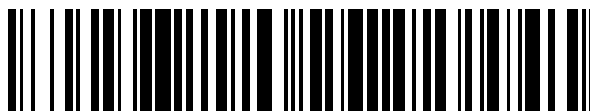


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 165**

51 Int. Cl.:

F01D 5/02 (2006.01)

F01D 5/34 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2011** **E 11189574 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014** **EP 2527594**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 462 165 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímero aleatorio de propileno con alta rigidez y baja turbidez

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un nuevo copolímero de propileno y a las aplicaciones que se hacen del mismo.

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 impacto. 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]** Aun 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 alcanzarse tan sólo 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 impacto. Así, el comportamiento en materia de la resistencia al impacto 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 ser aun mejorados con respecto a sus propiedades mecánicas. Aun 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 impacto. Además podría mejorarse adicionalmente con respecto 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 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 polipropileno que esté caracterizado por una extremadamente alta fluidez y que al mismo tiempo mantenga a alto nivel las propiedades de resistencia al impacto y las propiedades ópticas.

50 **[0010]** Esta finalidad es alcanzada por un copolímero de propileno según la reivindicación 1. En particular, el copolímero de propileno (R-PP) 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

55 (a) un contenido de comonomeros situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 1,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 8,0% en peso, siendo los comonomeros etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} ,

y

(b) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 que va desde un valor igual o superior a 65 hasta un valor igual o inferior a 200 g/10 min.,

y

(c) una distribución del peso molecular (MWD) medida mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) situada dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a 4,0 hasta un valor igual o inferior a 7,0, en donde además

(d) dicha fracción de copolímero de propileno (C-A) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 0,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a 3,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} , y

(e) dicha fracción de copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 2,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 10,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} .

[0011] 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 el copolímero de propileno anteriormente descrito.

[0012] En consecuencia, 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) es un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie,

en donde dicho proceso comprende los pasos de

(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 así 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} ,

(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 así 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

(I) la temperatura en el primer reactor (R-1) va desde más de 65°C hasta una temperatura igual o inferior a 95°C, y preferiblemente desde más de 70°C hasta una temperatura igual o inferior a 90°C,

(II) la temperatura en el segundo reactor (R-2) va desde una temperatura igual o superior a 75°C hasta una temperatura igual o inferior a 100°C, y preferiblemente desde una temperatura igual o superior a 80°C hasta una temperatura igual o inferior a 95°C,

(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 de uno de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica (IUPAC),

(Ib) un metal que es seleccionado de entre los miembros de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y

(Ic) un dador de electrones interno (ID).

[0013] 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 un alto índice de fusión, un buen comportamiento en materia de resistencia al impacto, una buena rigidez y una baja turbidez.

[0014] Se define a continuación más en detalle la invención.

Proceso

[0015] 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.

- 5 **[0016]** Un aspecto esencial de la presente invención es el de que 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), la temperatura es de más de 65°C, preferiblemente es igual o superior a 70°C, aun más preferiblemente es igual o superior a 75°C, todavía más preferiblemente está situada dentro de la gama de temperaturas que va desde una temperatura igual o superior a 65°C hasta una temperatura igual o inferior a 95°C, y todavía más preferiblemente está situada dentro de la gama de temperaturas que va desde una temperatura igual o superior a 70°C hasta una temperatura igual o inferior a 90°C.
- 10 **[0017]** 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 hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.
- 15 **[0018]** 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) situada dentro de la gama de temperaturas que va desde una temperatura igual o superior a 75°C hasta 100°C, y más preferiblemente situada dentro de la gama de temperaturas que va desde una temperatura igual o superior a 80°C hasta 95°C.
- 20 **[0019]** 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 desde 15 bares hasta 40 bares. Puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.
- [0020]** El tiempo de permanencia puede variar en ambas zonas de reactor.
- 25 **[0021]** En una realización del proceso de producción de copolímero de propileno (R-PP) el tiempo de permanencia en el reactor masivo, como p. ej. en el reactor de bucle, está situado dentro de la gama de valores que va desde 0,2 hasta 4 horas, tal como p. ej. desde 0,3 hasta 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.
- 30 **[0022]** Las condiciones en los otros reactores de fase gaseosa (GPR), si los mismos están presentes, son similares a las del segundo reactor (R-2).
- 35 **[0023]** Son obtenibles especialmente buenos resultados mediante el presente proceso en caso de que el presente proceso incluya una prepolimerización (P) antes de la polimerización en el primer reactor (R-1). 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 será el así llamado 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 del 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.
- 40 **[0024]** Además se valora que la temperatura de prepolimerización sea bastante baja, es decir, igual o inferior a 50°C, más preferiblemente que esté situada entre una temperatura igual o superior a 10°C y una temperatura igual o inferior a 50°C, aun más preferiblemente que esté situada entre 12 y 45°C, y aun más preferiblemente que esté situada entre 15 y 40°C, tal como entre 18 y 35°C.
- 45 **[0025]** 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 0,1 y 1,5 horas, tal como entre 0,2 y 1,0 horas.
- 50 **[0026]** En la prepolimerización (P) se produce un polipropileno (Pre-PP) que se diferencia del copolímero de propileno (R-PP) obtenido mediante el presente proceso. En consecuencia, el polipropileno (Pre-PP) 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 valora que el copolímero de propileno (Pre-R-PP) obtenido en el paso de prepolimerización (P) comprenda unidades derivables de
- 55 (a) propileno y
(b) etileno y/o una α -olefina de C₄ a C₁₂.
- 60 **[0027]** El contenido de comonómeros (es decir, el contenido de etileno y/o de una α -olefina de C₄ a C₁₂, y preferiblemente el contenido de etileno, dentro del copolímero de propileno (Pre-R-PP) está situado dentro de una gama de porcentajes que va desde un porcentaje igual o superior a un 0,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 8,0% en peso, y más preferiblemente dentro de una gama de porcentajes que va desde un porcentaje igual o superior a un 1,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 5,0% en peso.

[0028] Además se valora que sea bastante bajo el peso molecular medio en peso (M_w) del polipropileno (Pre-PP) producido en el paso de prepolymerización (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) inferior o igual a 300.000 g/mol, y más preferiblemente inferior a 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 dentro de la gama de valores que va desde 5.000 hasta 100.000 g/mol.

[0029] 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 1000, más preferiblemente de menos de 700, aun más preferiblemente de menos de 500, y todavía 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 1000, más preferiblemente desde 50 hasta 700, aun más preferiblemente desde 70 hasta 500, y todavía más preferiblemente desde 80 hasta 450.

[0030] El sistema catalizador sólido (SCS) como el que se define más en detalle en continuación es preferiblemente dispersado en polipropileno (Pre-PP), es decir, en el homopolímero de propileno (Pre-H-PP) o en el copolímero de propileno (Pre-R-PP). Con ello 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 disponibles comercialmente - se ve disminuido un sobrecalentamiento al comienzo del proceso de polimerización debido a zonas de "puntos calientes" ocasionadas por una concentración de especies catalíticas.

Sistema catalizador sólido (SCS)

[0031] Como se ha indicado anteriormente, otro aspecto importante de la presente invención es el de que en el presente proceso de polimerización debe usarse un sistema catalizador específico.

[0032] El sistema catalizador sólido (SCS) que se usa comprende

- (a) un metal de transición seleccionado de entre los de uno de los grupos 4 a 6, y en particular de entre los del grupo 4 de la tabla periódica (IUPAC), siendo dicho metal de transición preferiblemente Ti,
- (b) un metal que es seleccionado de entre los de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), siendo dicho metal preferiblemente Mg,
- (c) un dador de electrones interno (ID),
- (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 hidrocarbilo-silano.

[0033] El metal preferiblemente va 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 va en el sistema catalizador sólido (SCS) en forma de un compuesto de metal de transición (CT). Se da a continuación información adicional con respecto a este tema.

[0034] Una notable característica 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 una catálisis heterogénea, es decir que el estado de agregado (estado sólido) del sistema catalizador (SCS) se diferencia del estado de 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 importantes material catalíticamente inerte del 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 los medios que se usan generalmente en los procesos de polimerización así como en los 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 de soporte externo, y por consiguiente la cantidad de un material inerte de soporte de este tipo dentro del sistema catalizador sólido (SCS) es de no más de un 10,0% en peso, y aun más preferiblemente de menos de un 5,0% en peso, y aun más preferiblemente no es detectable material inerte de soporte alguno.

[0035] 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 m²/g, tal como p. ej. de menos de 20 m²/g. En algunas realizaciones la superficie específica es más preferiblemente de menos de 15 m²/g, y aun más preferiblemente de menos de 10 m²/g. En algunas otras realizaciones, el sistema catalizador sólido presenta una superficie específica de 5 m²/g o menos, que es el límite de detección más bajo con los métodos que se usan en la presente invención.

[0036] Las partículas catalizadoras sólidas (SCS) pueden estar adicionalmente o bien como alternativa definidas por el volumen de poros medido según la norma ASTM 4641. Así, se valora que las partículas catalizadoras sólidas (SCS) tengan un volumen de poros de menos de 1,0 ml/g. En algunas realizaciones el volumen de poros es más preferiblemente de menos de 0,5 ml/g, todavía más preferiblemente de menos de 0,3 ml/g, e incluso de menos de 0,2 ml/g. En otra realización preferida el volumen de poros no es detectable al ser determinado según la norma ASTM 4641.

[0037] Además, las partículas catalizadoras sólidas (SCS) tienen típicamente un tamaño medio de partículas de no más de 500 µm, es decir, preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 2 hasta 500 µm, y más preferiblemente desde 5 hasta 200 µm. Se prefiere en particular que el tamaño medio de partículas sea de menos de 80 µm, y todavía más preferiblemente de menos de 70 µm. Una gama de valores preferida para el tamaño medio de partículas es la que va desde 5 hasta 80 µm, y es más preferida la que va desde 10 hasta 60 µm.

[0038] El sistema catalizador sólido (SCS) es preferiblemente obtenible, es decir obtenido, mediante un proceso que consiste en poner en contacto

(a) a una solución de un complejo (C) de un metal que es seleccionado de entre los 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 poniendo en reacción a un compuesto (CM) de dicho metal con dicho dador de electrones interno (ID) o un precursor (P-ID) del mismo, con

(b) un compuesto de metal de transición líquido (CT) o una solución de un compuesto de metal de transición (CT).

[0039] 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 sucede en el caso de los sistemas catalizadores soportados.

[0040] La solución de un complejo (C) del metal que es seleccionado de entre los de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) y del dador de electrones interno (ID) es obtenida poniendo en reacción a un compuesto (CM) de dicho metal con dicho dador de electrones interno (ID) o un precursor (P-ID) del mismo en un solvente orgánico.

[0041] El compuesto metálico (CM) usado para la preparación del complejo (C) puede ser cualquier compuesto metálico (CM) hecho de un metal seleccionado de entre los 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 de los del Grupo 2, y es aun más preferido un complejo magnésico. En consecuencia se valora que el compuesto metálico (CM) usado en la preparación de dicho complejo (C) sea un compuesto metálico hecho de un metal de los del Grupo 2, tal como un compuesto magnésico.

[0042] Así, primeramente se produce un compuesto metálico (CM) que es seleccionado de entre los hechos de uno de los metales de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), siendo preferiblemente un compuesto metálico hecho de un metal del Grupo 2, tal como un compuesto magnésico, que contiene preferiblemente una mitad alcoxi. Más preferiblemente el compuesto metálico (CM) a producir es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un dialcóxido metálico del Grupo 2, tal como dialcóxido magnésico, un complejo que contiene un dihalogenuro metálico del Grupo 2, tal como dihalogenuro magnésico, y un alcohol, y un complejo que contiene un dihalogenuro metálico del Grupo 2, tal como dihalogenuro magnésico, y un dialcóxido metálico del Grupo 2, tal como dialcóxido magnésico.

[0043] Así, habitualmente está exento de titanio el compuesto metálico (CM) que es seleccionado de entre los hechos de uno de los metales de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y preferiblemente de entre los compuestos metálicos hechos de un metal del Grupo 2, tal como un compuesto magnésico.

[0044] Con la máxima preferencia, el compuesto magnésico se hace poniendo en reacción a un compuesto de alquilmagnesio y/o un dihalogenuro de magnesio con un alcohol. Al hacer esto, al menos un precursor de compuesto magnésico, seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un dialquilmagnesio R₂Mg, un alcóxido de alquilmagnesio RMgOR, en donde cada R es un alquilo de C₁ a C₂₀ idéntico o distinto, y un dihalogenuro de magnesio MgX₂, en X es halógeno, es puesto en reacción 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 C₁ a C₂₀ y m es un entero seleccionado de entre los miembros del grupo que consta 2, 3, 4, 5 y 6, para así obtener dicho compuesto magnésico (CM). R' es el mismo o bien es distinto en las fórmulas R'OH y R'(OH)_m. El R del dialquilmagnesio es preferiblemente un idéntico o distinto alquilo de C₄ a C₁₂. Son típicos alquiles de magnesio los miembros del grupo que consta de etilbutilmagnesio, dibutilmagnesio, dipropilmagnesio, propilbutilmagnesio, dipentilmagnesio, butilpentilmagnesio, butiloctilmagnesio y dioctilmagnesio. Son típicos compuestos de alquilalcoximagnesio los miembros del grupo que consta de butóxido de etilmagnesio, dibutóxido de magnesio, pentóxido de butilmagnesio, dipentóxido de magnesio, butóxido de octilmagnesio y octóxido de octilmagnesio. Con la máxima

preferencia, un R es un grupo butilo y el R de R_2Mg es un grupo octilo, es decir que el compuesto de dialquilmagnesio es butilooctilmagnesio.

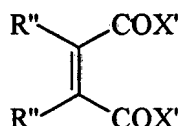
[0045] El alcohol que se usa en la reacción con el precursor de compuesto magnésico como se ha indicado en el párrafo anterior es un alcohol monohídrico, tal como son típicamente los alcoholes monohídricos de C_1 a C_{20} , un alcohol polihídrico (que incluye por definición a los alcoholes dihídricos y superiores) o bien una mezcla de al menos un alcohol monohídrico y al menos un alcohol polihídrico. Pueden obtenerse complejos enriquecidos en magnesio sustituyendo una parte del alcohol monohídrico por el alcohol polihídrico. En una realización se prefiere usar solamente un alcohol monohídrico.

[0046] 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.

[0047] Son típicos alcoholes polihídricos los miembros del grupo que consta de etilenglicol, propenglicol, trimetilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol. 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.

[0048] Las condiciones de reacción que se usen para obtener el compuesto metálico (CM) que es seleccionado de entre los hechos de un metal de uno de los de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente el compuesto metálico (CM) hecho de un metal del Grupo 2, y aun más preferiblemente el compuesto magnésico, pueden variar según los reactivos y agentes que se usen. Sin embargo, según una realización de la presente invención dicho precursor de compuesto magnésico es puesto en reacción 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 min., y preferiblemente de poco más o menos 30 min.

[0049] Después de haber obtenido el compuesto metálico (CM) que es seleccionado de entre los hechos de un metal de uno de los de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente el compuesto metálico hecho de un metal del Grupo 2, y aun más preferiblemente el compuesto magnésico, dicho compuesto (CM) es adicionalmente puesto en reacción 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 diéster de un ácido o diácido carboxílico, siendo éste último capaz de formar un complejo estructurado tipo quelato, y preferiblemente un monoéster o diéster de un ácido o diácido carboxílico aromático. Dicho éster o diéster de ácido carboxílico, y preferiblemente el monoéster o diéster del ácido o diácido carboxílico aromático, puede ser formado in situ mediante la reacción de un halogenuro de ácido carboxílico o halogenuro de diácido carboxílico, es decir, un precursor de un dador de electrones interno (P-ID) preferido, con un diol y/o alanol de C_2 - C_{16} . Preferiblemente dicho compuesto metálico (CM) reacciona con un precursor de dador de electrones interno (P-ID), es decir, con un dihalogenuro de ácido dicarboxílico que tiene preferiblemente la fórmula (I)



en donde

cada R'' es un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{20} idéntico o distinto, o bien ambos R'' 's forman junto con los dos carbonos insaturados que se ven en la fórmula (I) un anillo alifático o aromático de C_5 a C_{20} , y X' es un halógeno para dar el complejo (C).

[0050] 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.

[0051] Entre los dihalogenuros de ácido dicarboxílico cíclico y preferiblemente aromático, los más importantes son los del grupo que consta de dihalogenuro de ácido ftálico (dihalogenuro de ácido 1,2-bencenodicarboxílico), su hidrogenato dihalogenuro de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, y sus derivados. Con la máxima preferencia, dicho dihalogenuro de ácido dicarboxílico es dicloruro de ftaloilo.

[0052] Preferiblemente el compuesto magnésico es puesto en reacción con el halogenuro de ácido dicarboxílico en una relación molar $Mg_{\text{total añadido}}/\text{halogenuro de ácido dicarboxílico}$ de entre 1 : 1 y 1 : 0,1, y preferiblemente de entre 1 : 0,6 y 1 : 0,25.

[0053] Preferiblemente el compuesto metálico (CM) que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de los hechos de un metal de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), más preferiblemente el compuesto

metálico hecho de un metal del Grupo 2, y aun más preferiblemente el compuesto magnésico, es puesto en reacción con el dador de electrones interno (ID) o con el precursor del dador de electrones interno (P-ID), es decir, el dihalogenuro de ácido dicarboxílico, bajo al menos una de las condiciones siguientes:

- añadir dicho halogenuro de ácido dicarboxílico a temperatura ambiente y
- mantener la mezcla de reacción obtenida a 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.

[0054] El solvente orgánico usado 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 valora 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.

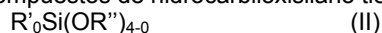
[0055] Son adecuados compuestos de metales de transición (CT) en particular compuestos de metales de transición (CT) hechos de los metales de transición de los grupos 4 a 6, y en particular del grupo 4 o 5, de la tabla periódica (IUPAC). Los ejemplos adecuados incluyen Ti y V, y se prefiere en particular un compuesto de Ti, tal como TiCl₄.

[0056] Además de los compuestos anteriormente descritos, el sistema catalizador sólido (SCS) puede comprender p. ej. agentes reductores, tales como compuestos de metales del grupo 13, y preferiblemente compuestos de Al que contengan residuos alquilo y/o alcoxi, y opcionalmente residuos de halógeno. Estos compuestos pueden ser añadidos a la preparación del sistema catalizador sólido (SCS) en cualquier paso antes de la recuperación final.

[0057] El sistema catalizador sólido (SCS) que se usa en la invención puede comprender además de los componentes catalizadores un cocatalizador convencional, como p. ej. los basados en compuestos de metales del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), como p. ej. organoaluminio, tales como compuestos de aluminio, tales como compuestos de alquilo de aluminio, halogenuro de aluminio o alquilhalogenuro de aluminio (como p. ej. trietilaluminio).

[0058] Adicionalmente pueden usarse uno o varios dadores externos que pueden ser típicamente seleccionados p. ej. de entre los miembros del grupo que consta de silanos o cualesquiera otros dadores externos de los que son 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.

[0059] 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 a 3.

[0060] Más ejemplos específicos de los compuestos de hidrocarbiloxisilano que son útiles como dadores de electrones externos en la invención son los miembros del grupo que consta de difenildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano (Dador D), dicitlopentildietoxisilano, ciclopentilmetildimetoxisilano, ciclopentilmetildietoxisilano, dicitlohexildimetoxisilano, dicitlohexildietoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano (Dador C), ciclohexilmetildietoxisilano, metilfenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, ciclopentiltriethoxisilano y feniltriethoxisilano. Con la máxima preferencia, los compuestos de organosilano son dietilaminotriethoxisilano (Dador U), ciclohexilmetildimetoxisilano (Dador C) o dicitlopentildimetoxisilano (Dador D), siendo éste último especialmente preferido.

[0061] Tras haber puesto en contacto a la solución del complejo (C) con el líquido del compuesto de metal de transición (CT) o la solución del compuesto de metal de transición (CT), el sistema catalizador sólido (SCS) precipita espontáneamente 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 describe más en detalle a continuación el método de precipitación así como el método de emulsión.

Método de emulsión:

[0062] El sistema catalizador sólido según el método de emulsión es obtenido mediante los pasos siguientes:

(a) preparar una solución de un complejo (C) de un metal que es seleccionado de entre los 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 poniendo en

reacción a un compuesto (CM) de dicho metal con dicho dador de electrones interno (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).

[0063] En consecuencia, para el método de emulsión el complejo (C) es preferiblemente disuelto en un hidrocarburo aromático de C_6 a C_{10} , tal como tolueno, y es puesto en contacto con un compuesto de metal de transición (CT) líquido, y preferiblemente con un compuesto de metal de transición (CT) líquido hecho de uno de los 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. $TiCl_4$). 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 un sistema bifásico, es decir, de una emulsión, se propicia realizando la puesta en contacto a baja temperatura, y específicamente a una temperatura de más de $10^\circ C$ pero de menos de $60^\circ C$, y preferiblemente de entre más de $20^\circ C$ y menos de $50^\circ C$. 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).

[0064] Pueden ser añadidos a la mezcla de reacción en cualquier paso antes de la recuperación final del sistema catalizador sólido adicionales componentes catalizadores tales como un compuesto de aluminio, tal como alquilo de aluminio, halogenuro de alquilo de aluminio o alcoxi de aluminio o alquilo o halogenuro de alcoxi 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 los miembros del grupo que consta de agentes emulsionantes o estabilizadores de emulsiones, como p. ej. agentes superficiactivos, 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.

[0065] Los procesos adecuados para mezclar la emulsión que se obtiene incluyen el uso de dispositivos de agitación mecánica 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 potencia empleada para la mezcla, tal como la velocidad del mezclador o la longitud de onda del ultrasonido que se emplee, la viscosidad de la fase solvente, los aditivos que se empleen, tales como agentes superficiactivos, etc.

[0066] Dichas partículas del sistema catalizador sólido (SCS) pueden ser entonces formadas y recuperadas de manera habitual, incluyendo la solidificación de las partículas catalizadoras mediante pasos de calentamiento (por ejemplo a una temperatura de 70 a $150^\circ C$, y más preferiblemente de 90 a $110^\circ C$) y de separación (para recuperar las partículas catalizadoras). Se hace referencia a este respecto a la exposición que se hace en las solicitudes internacionales WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2007/077027, WO 2004/029112 y WO 2007/077027, que dan a conocer adecuadas condiciones de reacción. Estas publicaciones quedan incorporadas a la presente por referencia. Antes de su uso final en el proceso de polimerización, las partículas catalizadoras sólidas (SCS) obtenidas pueden ser además sometidas a adicionales pasos de postprocesamiento, tales como pasos de lavado, de estabilización y de prepolimerización.

Método de precipitación:

[0067] El sistema catalizador sólido se obtiene según el método de precipitación mediante los pasos siguientes:

(a) preparar una solución de un complejo (C) de un metal que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de los 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 poniendo a un compuesto (CM) de dicho metal en reacción 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), lo cual redundará en una precipitación de dicho sistema catalizador en forma de partículas sólidas.

[0068] A diferencia de lo que sucede en el caso del proceso de emulsión, no se forma emulsión alguna durante la preparación del sistema catalizador sólido (SCS).

[0069] En consecuencia, para el método de precipitación el complejo (C) es preferiblemente disuelto en un hidrocarburo aromático de C_6 a C_{10} , 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 sea sólido. Así, el compuesto de metal de transición (CT) como tal es un líquido, o bien es disuelto en un solvente a temperaturas ambientes, es decir, a una temperatura de hasta $80^\circ C$ (de 20 a $80^\circ C$). Si se usa un solvente para el compuesto de metal de transición (CT), dicho solvente puede ser cualquier solvente orgánico y puede ser el mismo como el solvente orgánico usando para el complejo (C) o bien puede ser distinto del mismo, siendo preferido esto último. Preferiblemente el solvente orgánico para el compuesto de metal de transición (CT) es hidrocarburo de C_5 a C_{10} , y más preferiblemente un alcano de C_6 a C_{10} , 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) hecho de uno de los 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. TiCl_4). 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).

[0070] El vocablo “precipitación” según esta invención significa que durante la preparación del catalizador tiene lugar en una solución una reacción química 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 su constitución y a su forma distinto de un sistema catalizador sólido obtenido mediante el método de emulsión que se ha expuesto anteriormente.

[0071] 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 situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 50 hasta 110°C , tal como situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 70 hasta 100°C , y con la máxima preferencia situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 85 hasta 95°C . Se valora 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 temperatura de al menos 50°C , y más preferiblemente 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 dentro de la gama de temperaturas que va desde 85 hasta 95°C , para asegurar la plena precipitación del catalizador en forma de partículas sólidas.

[0072] 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 a 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 promueve la precipitación del sistema catalizador en forma de partículas sólidas. Por ejemplo el solvente orgánico que se use para el compuesto de metal de transición (CT) puede promover la precipitación y por consiguiente puede actuar y ser usado como agente precipitante. Sin embargo, el catalizador final no contiene un medio de este tipo. Además es posible usar como agente precipitante aparte a un así llamado material de siembra, tal como partículas de sílice o de MgCl_2 . Sin embargo, el tamaño de partículas de los materiales de siembra podría ser indeseablemente grande y podría influenciar negativamente a las propiedades eléctricas. En consecuencia se valora que el sistema catalizador sólido (SCS) que se use en la presente solicitud esté exento de todo residuo 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 aun más preferiblemente que no sea detectable dentro del sistema catalizador sólido agente precipitante alguno.

[0073] Pueden usarse como se hace normalmente en los catalizadores de polimerización de olefinas adicionales componentes catalizadores, tales como el cocatalizador y/o el dador externo, como se ha descrito anteriormente.

[0074] Se valora que se efectúe una mezcla al añadir 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 dispositivos de mezcla mecánica así como el uso de ultrasonido para la mezcla, como es sabido para el experto en la materia.

[0075] Además se valora que el solvente para el complejo (C) por un lado y el solvente para el compuesto de metal de transición (CT) por otro lado sean seleccionados de forma tal que apoyen la inmediata precipitación del sistema catalizador sólido. Como se ha indicado anteriormente, el solvente para el complejo (C) comprende, y preferiblemente consta de, hidrocarburo de C_5 a C_{10} , y más preferiblemente de un hidrocarburo aromático de C_6 a C_{10} , tal como tolueno. Cuando pueda ser disuelto el compuesto de metal de transición (CT), tal como TiCl_4 , el solvente puede ser el mismo como el usado 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 C_5 a C_{10} , y más preferiblemente uno de los miembros del grupo que consta de un alcano de C_6 a C_{10} , tal como heptanos, octano o nonano, o cualesquiera mezclas de los mismos. Se valora en particular que el solvente para el complejo (C) sea hidrocarburo aromático de C_6 a C_{10} , tal como tolueno, y que el solvente para el compuesto de metal de transición (CT) sea un alcano de C_6 a C_{10} , tal como heptanos.

[0076] Después de la precipitación las partículas del sistema catalizador sólido (SCS) son lavadas de una manera conocida. En consecuencia se prefiere que las partículas del sistema catalizador sólido (SCS) sean lavadas con tolueno, y 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 dorados o pentano. Para adicional información con respecto al método de precipitación, se hace referencia a la EP 2 251 361.

Copolímero de propileno (R-PP)

[0077] Se define más en detalle a continuación el copolímero de propileno (R-PP) obtenido mediante el proceso inventivo.

5 **[0078]** Una notable característica del copolímero de propileno (R-PP) es su índice de fusión MFR_2 (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 MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a 65 g/10 min. hasta un valor igual o inferior a 200 g/10 min., preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a 70 g/10 min. hasta un valor 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.

10 **[0079]** El copolímero de propileno (R-PP) según esta invención 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) según esta invención tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 1,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 8,0% en peso, todavía más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 2,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 6,0% en peso, y aun más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 3,0% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 5,5% en peso.

20 **[0080]** En consecuencia el copolímero de propileno (R-PP) comprende comonómeros copolimerizables con propileno, tales 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 el copolímero de propileno (R-PP) 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 el copolímero de propileno (R-PP) de esta invención comprende - aparte del 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.

30 **[0081]** Así, en una realización preferida el copolímero de propileno (R-PP) es un copolímero de propileno hecho de propileno y etileno solamente, en donde el contenido de etileno está situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 1,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 8,0% en peso, más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 2,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 6,0% en peso, y aun más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 3,0% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 5,5% en peso.

35 **[0082]** El copolímero de propileno (R-PP) así como la fracción de copolímero de propileno (C-A) y la fracción de copolímero de propileno (B) según esta invención son preferiblemente copolímeros aleatorios de propileno. 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 diadas de comonómeros, tales como diadas de etileno, cumple con la relación

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

en donde

[HH] es la fracción molar de unidades de comonómero adyacentes, tales como unidades de etileno adyacentes, y

45 [H] es la fracción molar de unidades de comonómero totales, tal como de unidades de etileno totales, en el polímero.

[0083] Preferiblemente son isotácticos como se define en detalle a continuación el copolímero de propileno (R-PP) así como la fracción de polipropileno (A) y la fracción de copolímero de propileno (B). En consecuencia se valora 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 aun más preferiblemente de más de un 95%, tal como de más de un 97%.

55 **[0084]** La distribución del peso molecular (MWD) es la relación entre los números de moléculas en un polímero y la longitud de 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.

[0085] 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.

[0086] Además se valora que el copolímero de propileno (R-PP) esté caracterizado por una distribución del peso molecular moderadamente amplia. En consecuencia, el copolímero de propileno (R-PP) tiene una distribución del peso molecular (MWD) situada dentro de la gama de valores que va desde 4,0 hasta un valor igual o inferior a 7,0, y preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 4,5 hasta 6,5.

[0087] 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 valora 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 155°C.

[0088] 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 aun más preferiblemente igual o inferior a un 12,0% en peso. Así, se valora 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 porcentajes que va desde un 3,0 hasta un 20,0% en peso, más preferiblemente dentro de la gama de porcentajes que va desde un 5,0 hasta un 15,0% en peso, y aun más preferiblemente dentro de la gama de porcentajes que va desde un 6,5 hasta un 13,0% en peso.

[0089] 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.

[0090] 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.

[0091] El copolímero de propileno (R-PP) de la presente invención está además definido por sus fracciones polímeras presentes. En consecuencia, el copolímero de propileno (R-PP) de la presente invención comprende al menos, y preferiblemente consta de, dos fracciones, a saber, 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).

[0092] 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.

[0093] 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.

[0094] Así, se valora 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 un 3,0% en peso. En consecuencia, la fracción de polipropileno (A) es una fracción de copolímero de propileno (C-A).

[0095] En la fracción de copolímero de propileno (C-A) el contenido de comonómeros está situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un porcentaje igual o superior a un 0,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 3,0% en peso.

[0096] Más preferiblemente la fracción de copolímero de propileno (C-A) es un copolímero aleatorio de propileno.

[0097] 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 del 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.

[0098] Así, la fracción de copolímero de propileno (C-A) es en una realización preferida un copolímero de propileno hecho de propileno y etileno solamente, en donde el contenido de etileno está situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 0,2% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 4,0% en peso, y preferiblemente está situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 0,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 3,0% en peso.

- 5 **[0099]** 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 que va desde un porcentaje igual o superior a un 2,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 10,0% en peso, más preferiblemente desde un porcentaje igual o superior a un 3,0% en peso hasta un 10,0% en peso, y todavía más preferiblemente desde un porcentaje igual o superior a un 3,5% en peso hasta un 10,0% en peso.
- [0100]** Más preferiblemente, el copolímero de propileno (B) es un copolímero aleatorio de propileno.
- 10 **[0101]** 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 del 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.
- 15 **[0102]** Así, la fracción de copolímero de propileno (B) es en una realización preferida un copolímero de propileno hecho de propileno y etileno solamente, en donde el contenido de etileno está situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 2,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 16,0% en peso, más preferiblemente está situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 3,0% en peso hasta un 12,0% en peso, y todavía más preferiblemente está situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 3,5% en peso hasta un 10,0% en peso.
- 20 **[0103]** Se prefiere en particular que los comonómeros de la fracción de copolímero de propileno (C-A) y de la fracción de copolímero de propileno (B) sean los mismos. 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), y en ambos polímeros el comonómero es solamente etileno.
- 25 **[0104]** 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 valora 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 más de 0 hasta 10,0, tal como desde 1,1 hasta 10,0, y de que más preferiblemente dicha correlación esté situada dentro de la gama de valores que va desde 1,2 hasta 6,0, y todavía más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 1,5 hasta 5,0,
- 30 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].
- 35 **[0105]** La ecuación es en particular aplicable en el caso en el que la fracción de polipropileno (A) es una fracción de copolímero de propileno (C-A) como se ha definido anteriormente.
- 40 **[0106]** 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 el índice de fusión tan sólo hasta cierto punto, si es que en efecto se diferencian. 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 aun más preferiblemente desde 0,80 hasta 1,00,
- 45 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).
- 50 **[0107]** Además se valora 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 un valor igual o superior a 68 g/10 min. hasta un valor igual o inferior a 200 g/10 min., preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a 70 g/10 min. hasta un valor igual o inferior a 180 g/10 min., y todavía más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 72,0 hasta 150,0 g/10 min.
- 55
- 60

[0108] Adicionalmente se valora que la fracción de copolímero de propileno (B) tenga un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a 60 g/10 min. hasta un valor igual o inferior a 180 g/10 min., preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a 65 g/10 min. hasta un valor igual o inferior a 130 g/10 min., y todavía más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 70,0 hasta 120,0 g/10 min.

[0109] 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, 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 porcentajes que va desde un 2,0 hasta un 6,0% en peso, aun más preferiblemente situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 2,5 hasta un 5,5% en peso, y todavía aun más preferiblemente situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 2,8 hasta un 5,0% en peso.

[0110] 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 porcentajes que va desde un 3,0 hasta un 20,0% en peso, y aun más preferiblemente situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 4,5 hasta un 15,0% en peso.

[0111] 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

(a) un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 1,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 8,0% en peso, y preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 2,0% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 8,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} , y

(b) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a 65 hasta un valor igual o inferior a 200 g/10 min., en donde además

(c) dicha fracción de copolímero de propileno (C-A) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 0,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 3,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} , y

(d) dicha fracción de copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 2,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a 16,0% en peso, y preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 4,0% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 16,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} .

[0112] Se definen en las reivindicaciones de producto dependientes adicionales realizaciones especialmente preferidas.

[0113] El copolímero de propileno (R-PP) puede contener aditivos de los que son 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 de no más de un 2% en peso dentro del copolímero de propileno (R-PP).

[0114] 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, aun más preferiblemente comprenden al menos un 95% en peso, y todavía más preferiblemente constan de, un copolímero de propileno (R-PP) como el aquí definido. Dichos elementos de envasado de pared delgada son preferiblemente producidos mediante 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, cubos, cubetas, cuencos, tapas, opérculos, tapaderas, cubiertas de CD, cubiertas de DVD y elementos similares.

[0115] A continuación se ilustra más ampliamente la presente invención por medio de ejemplos.

EJEMPLOS

A. Métodos de medición

[0116] A no ser que se defina otra cosa, las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación son de aplicación a la anterior descripción general de la invención, así como a los ejemplos que se dan a continuación. 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 propileno, se preparó mediante prensado en caliente una película delgada de la muestra (de un espesor de aproximadamente 250 μm). El área de los picos de absorción a 720 y 733 cm^{-1} para los 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 los datos del contenido de etileno medido mediante ^{13}C -NMR. Véanse también "IR-Spektroskopie für Anwender"; WILEY-VCH, 1997 y "Validierung in der Analytik", WILEY-VCH, 1997.

[0117] 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 comonómeros [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

[0118] 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, se usa con 3 columnas de gel TSK (GMHXL-HT) de la TosohHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-diterbutil-4-metilfenol) como solvente a 145°C y con 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) con estrecha distribución del peso molecular (MWD) situados dentro de la gama de valores que va desde 0,5 kg/mol hasta 11500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno con 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 (igual como la fase móvil) y manteniendo la solución en sacudimiento continuo por espacio de 3 horas antes de pasar las muestras al aparato de medida por cromatografía de permeación en gel (GPC).

Índice de fusión (MFR)

[0119] 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 dentro de un periodo de tiempo de 10 minutos a una temperatura de 230°C y bajo una carga de 2,16 kg.

[0120] Cálculo del índice de fusión MFR₂ (a 230°C) de la fracción de copolímero de propileno (B):

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

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),
 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)

[0121] El contenido de solubles en frío en xileno (XCS) se determina a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

[0122] Cálculo del contenido de solubles en frío en xileno (XCS) de la fracción de copolímero de propileno (B):

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

en donde

- 5
10
15
- 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),
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),
XS(B) es el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) calculado [en % en peso] de la fracción de copolímero de propileno (B).

20 [0123] La temperatura de fusión T_m y la temperatura de cristalización T_c se miden con calorimetría diferencial de barrido (DCS) Mettler TA820 en muestras de 5-10 mg. Ambas curvas de cristalización y de fusión fueron obtenidas durante barridos de enfriamiento y calentamiento a una velocidad 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.

25 [0124] También las entalpías de fusión y de cristalización (H_m y H_c) fueron medidas mediante el método de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ISO 11357-3.

[0125] El módulo de elasticidad a la tracción se mide según la norma ISO 527-2 (velocidad del cabezal = 50 mm/min.; a 23°C) usando probetas moldeadas por inyección como las descritas en la norma EN ISO 1873-2 (con forma de hueso de perro y 4 mm de espesor).

30 [0126] La resistencia al impacto 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 descritas en la norma EN ISO 1873-2 (de 80 x 10 x 4 mm).

35 [0127] La turbidez fue determinada según la norma ASTM D 1003 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 del peso en caída libre realizado en el aparato de medida según la norma ISO 6603-2 usando placas moldeadas por inyección de 60 x 60 x 2 mm³. La energía de perforación indicada resulta de una integral de la curva de la energía de perforación medida a +23°C.

40 [0128] Porosidad: BET con gas N₂, ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras: a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío.

45 [0129] Superficie específica: BET con gas N₂, ASTM 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío.

[0130] El tamaño medio de partículas se indica en nm y se mide con el aparato de medida Coulter Counter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio; tamaños de partículas de menos de 100 nm por microscopía electrónica de transmisión.

50 B. Ejemplos

[0131] El catalizador A usado en los procesos de polimerización de los ejemplos inventivos IE1 a IE4 fue el catalizador de la parte de los ejemplos de la WO 2010009827 A1 (véanse las páginas 30 y 31).

55 [0132] El catalizador B usado en los procesos de polimerización de los ejemplos comparativos CE1 y CE2 fue el catalizador comercial BCF20P (catalizador de Ziegler-Natta con un 1,9 en peso de Ti como el que se describe en la EP 591 224) de la 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 prepolymerizado 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.

60 [0133] Los copolímeros de propileno (R-PP) de la tabla 1 han sido producidos en una instalación experimental Borstar PP en un proceso de polimerización en dos pasos que se iniciaba en el reactor de prepolymerización, seguía en un

reactor de fase masiva en bucle y continuaba en una polimerización en un reactor de fase gaseosa, variando el peso molecular así como en el contenido de etileno mediante apropiadas aportaciones de hidrógeno y de comonómeros.

5 **[0134]** El ejemplo comparativo 3 es el copolímero aleatorio de propileno comercial RJ900MO de la Borealis Polyolefine GmbH, de Austria.

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
División bucle/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	[Kg PP/g Cat]	25,4	23,6	50,7	63,0	82,8	84,2

Prepol define prepolymerización
 Bucle define la fracción de polipropileno (A)
 GPR define la fracción de copolímero de propileno (B)
 Final define el copolímero de propileno (R-PP)
 C₂ es el 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
T _m	[°C]	162	152	147	153	151	152	151
T _c	[°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 impacto 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 D 1003)
 C₂ Contenido de etileno (FTIR)

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de propileno (R-PP) que 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
 - (a) un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 1,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 8,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂,
y
 - (b) un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 que va desde un valor igual o superior a 65 hasta un valor igual o inferior a 200 g/10 min.,
y
 - (c) una distribución del peso molecular (MWD) medida mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) situada dentro de la gama de valores que va desde un valor igual o superior a 4,0 hasta un valor igual o inferior a 7,0,
en donde además
 - (d) dicha fracción de copolímero de propileno (C-A) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 0,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a 3,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂, y
 - (e) dicha fracción de copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 2,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 10,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂.
2. Copolímero de propileno (R-PP) según la reivindicación 1, en donde la fracción de copolímero de propileno (C-A) es la fracción pobre en comonómeros y la fracción de copolímero de propileno (B) es la fracción rica en comonómeros.
3. Copolímero de propileno (R-PP) según la reivindicación 1 o 2, en donde la fracción de copolímero de propileno (B) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama de valores que va desde un porcentaje igual o superior a un 3,5% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 10,0% en peso.
4. Copolímero de propileno (R-PP) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación MFR (C-A) / MFR (R-PP) está situada dentro de la gama de valores que va desde 0,70 hasta 1,20, en donde
MFR (C-A) es el índice de fusión MFR₂ (a 230°C) [g/10 min.] medido según la norma ISO 1133 de la fracción de copolímero 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).
5. Copolímero de propileno (R-PP) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fracción de copolímero de propileno (C-A) tiene
 - (a) 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
 - (b) un contenido de solubles en xileno (XCS) determinado a 25°C según la norma ISO 16152 de menos de un 5,0% en peso
6. Copolímero de propileno (R-PP) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fracción de copolímero de propileno (B) tiene
 - (a) 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
 - (b) 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 un porcentaje igual o superior a un 3,0% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 20,0% en peso.
7. Copolímero de propileno (R-PP) 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 un porcentaje igual o superior a un 3,0% en peso hasta un porcentaje igual o inferior a un 20,0% en peso,
y/o
 - (b) una temperatura de fusión T_m determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 138°C.

- 8. Envase de pared delgada que comprende un copolímero de propileno (R-PP) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 5 9. Envase de pared delgada que comprende un copolímero de propileno (R-PP) según la reivindicación 8, en donde el envase de pared delgada comprende al menos un 70% en peso del copolímero de propileno (R-PP).
- 10. Envase de pared delgada que comprende un copolímero de propileno (R-PP) según la reivindicación 8 o 9, en donde el envase tiene un espesor igual o inferior a 2 mm.
- 10 11. Envase de pared delgada según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 8 a 11, en donde el envase es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de copas, cajas, bandejas, cubos, cubetas, cuencos, tapas, opérculos, tapaderas, cubiertas de CD y cubiertas de DVD.