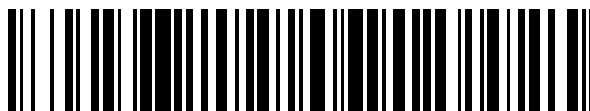


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 851**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/10** (2006.01)

**C08L 23/12** (2006.01)

**C08L 23/14** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2013 PCT/EP2013/053767**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013 WO13127760**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2013 E 13706011 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2820082**

54 Título: **Composición de polipropileno que combina blandura, tenacidad, baja turbidez y alta resistencia térmica**

30 Prioridad:

**27.02.2012 EP 12157066**

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

**26.07.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**REICHELT, KRISTIN;  
HAKOLA, SAMELI y  
RESCONI, LUIGI**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 626 851 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

Composición de polipropileno que combina blandura, tenacidad, baja turbidez y alta resistencia térmica

5 Producir composiciones de polímero de propileno con un equilibrio apropiado rigidez-tenacidad-blandura es un problema duradero. Todavía existe la necesidad de diseñar materiales con turbidez reducida, blandura y tenacidad aumentadas, al tiempo que se mantenga un punto de fusión lo suficientemente alto como para garantizar la estabilidad térmica, por ejemplo para producir materiales esterilizables mediante tratamiento por vapor. Para aplicaciones de automóviles y moldeo, es importante proporcionar propiedades mejoradas en cuanto a impactos y transparencia.

Con frecuencia resulta que la mejora de una de estas propiedades se logra a costa de las otras propiedades.

10 El documento WO 2008/015113 A2 da a conocer un terpolímero que comprende propileno y dos comonómeros diferentes y que tiene una alta solubilidad en xileno.

15 Todavía existe la necesidad de diseñar materiales que tengan un equilibrio mejorado entre turbidez reducida, blandura y tenacidad (resistencia a impactos) aumentadas y una estabilidad térmica suficientemente alta. Además, sería interesante suprimir lo más posible el blanqueamiento por tensión en artículos (por ejemplo artículos moldeados) producidos a partir de polipropileno.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado que comprende polipropileno y da como resultado baja turbidez, blandura y tenacidad aumentadas, a la vez que suprime el blanqueamiento por tensión lo máximo posible.

20 Según un primer aspecto de la presente invención, el objeto se resuelve proporcionando una composición de polipropileno que comprende unidades de comonómero derivadas de etileno en una cantidad de desde el 1,5% en peso hasta el 25% en peso, y de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en una cantidad de desde el 1,0% en moles hasta el 3,0% en moles, en el que la composición de polipropileno tiene una cantidad de componentes solubles en xileno XS de al menos el 40% en peso, y los componentes solubles en xileno tienen una cantidad de unidades de comonómero derivadas de etileno de desde el 4,0% en peso hasta el 70% en peso. Preferiblemente, la al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> se selecciona de 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier mezcla de los mismos.

25 En una realización preferida, la cantidad de las unidades de comonómero derivadas de etileno en la composición de polipropileno es de desde el 2,0% en peso hasta el 25% en peso, más preferiblemente desde el 2,5% en peso hasta el 15% en peso, incluso más preferiblemente desde el 2,5% en peso hasta el 10% en peso. Tal como se indicó anteriormente, la composición de polipropileno comprende unidades de comonómero derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en una cantidad de desde el 1,0% en moles hasta el 3,0% en moles.

30 En una realización preferida, la cantidad de las unidades de comonómero derivadas de la al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub>, más preferiblemente de 1-hexeno o 1-octeno, en la composición de polipropileno es de desde el 1,0% en moles hasta el 2,5% en moles.

35 Si la alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es 1-hexeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad de unidades de comonómero derivadas de 1-hexeno en la composición de polímero de propileno es preferiblemente de desde el 2,0% en peso hasta el 6,0% en peso, más preferiblemente desde el 2,5% en peso hasta el 5,0% en peso.

Si la alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es 1-octeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad de unidades de comonómero derivadas de 1-octeno en la composición de polímero de propileno es preferiblemente de desde el 2,5% en peso hasta el 7,5% en peso, más preferiblemente desde el 3,0% en peso hasta el 6,5% en peso.

40 Tal como se comentará a continuación, la composición de polipropileno puede contener opcionalmente uno o más aditivos. Preferiblemente, las cantidades de unidades de comonómero derivadas de etileno y/o al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en la composición de polipropileno se basan en la cantidad total de polímero(s) de propileno que están presentes en la composición. Tal como se comentará en mayor detalle a continuación, la composición de polipropileno puede contener sólo una fracción de polímero de propileno (es decir preparada en un procedimiento de polimerización de una sola etapa) o puede contener alternativamente una mezcla de dos o más (por ejemplo tres) fracciones de polímero de propileno que se preparan preferiblemente en una secuencia de al menos dos (por ejemplo tres) reactores de polimerización (es decir, la denominada combinación en reactor). Si hay dos o más fracciones de polímero de propileno, es en el peso total de esas fracciones en el que se basan las cantidades de unidades de comonómero derivadas de etileno y/o al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en la composición de polipropileno.

50 En una realización preferida, la composición de polipropileno no contiene ninguna unidad de comonómero derivada

de buteno (tal como derivada de 1-buteno).

- 5 En una realización preferida, la composición de polipropileno es un terpolímero, en el que la alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es preferiblemente o bien 1-hexeno o bien 1-octeno. Por tanto, la composición de polipropileno es preferiblemente o bien una composición de terpolímero que contiene unidades de comonómero derivadas de etileno y 1-hexeno o bien alternativamente una composición de terpolímero que contiene unidades de comonómero derivadas etileno y 1-octeno.

Tal como se indicó anteriormente, la composición de polipropileno tiene una cantidad de componentes solubles en xileno XS de al menos el 40% en peso.

- 10 La cantidad de componentes solubles en xileno XS (en ocasiones también denominados componentes solubles en xileno frío XCS) es un parámetro usado frecuentemente para determinar la cantidad de componentes elastoméricos y/o amorfos dentro de una composición de polímero. El método de medición se describe en mayor detalle bajo el epígrafe "Métodos de medición". Como primera aproximación, la cantidad de los componentes solubles en xileno XS corresponde a la cantidad de caucho y aquellas cadenas poliméricas de la matriz con bajo peso molecular y baja esterregularidad.

- 15 Preferiblemente, la cantidad de componentes solubles en xileno XS de la composición de polipropileno es de desde el 40% en peso hasta el 60% en peso, más preferiblemente desde el 45% en peso hasta el 55% en peso.

- 20 Preferiblemente, la cantidad de componentes solubles en xileno de la composición de polipropileno se basa en la cantidad total de polímero(s) de propileno que están presentes en la composición. La composición de polipropileno puede contener sólo una fracción de polímero de propileno (es decir preparada en un procedimiento de polimerización de una sola etapa) o puede contener alternativamente una mezcla de dos o más (por ejemplo tres) fracciones de polímero de propileno que se preparan preferiblemente en una secuencia de al menos dos (por ejemplo tres) reactores de polimerización (es decir, la denominada combinación en reactor). Si hay dos o más fracciones de polímero de propileno, es en el peso total de esas fracciones en el que se basa la cantidad de componentes solubles en xileno de la composición de polipropileno.

- 25 Tal como se indicó anteriormente, los componentes solubles en xileno de la composición de polipropileno tienen una cantidad de unidades de comonómero derivadas de etileno de desde el 4,0% en peso hasta el 70% en peso.

En una realización preferida, la cantidad de las unidades de comonómero derivadas de etileno en los componentes solubles en xileno es de desde el 4,0% en peso hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 5,0% en peso hasta el 30% en peso, incluso más preferiblemente desde el 6,0% en peso hasta el 20% en peso.

- 30 En la presente invención, se prefiere que la mayoría de las unidades de comonómero derivadas de etileno de la composición de polipropileno estén presentes en los dominios o partes elastoméricas de la composición.

En una realización preferida, la composición de polipropileno satisface la siguiente relación:

$$[C2(XS) \times XS/100] / C2(\text{total}) \geq 0,9$$

en la que

- 35 C2(XS) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonómero derivadas de etileno en los componentes solubles en xileno,

XS es la cantidad en % en peso de componentes solubles en xileno de la composición de polipropileno,

C2(total) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonómero derivadas de etileno en la composición de polipropileno.

- 40 En una realización preferida,  $[C2(XS) \times XS/100] / C2(\text{total}) \geq 0,95$ ; incluso más preferiblemente  $1,0 \geq [C2(XS) \times XS/100] / C2(\text{total}) \geq 0,95$ .

Preferiblemente, los componentes solubles en xileno contienen una cantidad de unidades de comonómero que se derivan de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> tal como 1-hexeno y/o 1-octeno de desde el 0,01% en moles hasta el 2,0% en moles, más preferiblemente desde el 0,05% en moles hasta el 1,0% en moles.

- 45 Si la alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es 1-hexeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad de unidades de comonómero derivadas de 1-hexeno en los componentes solubles en xileno es preferiblemente de desde el 0,02% en peso hasta

el 4,0% en peso, más preferiblemente desde el 0,1% en peso hasta el 2,0% en peso.

Si la alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es 1-octeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de 1-octeno en los componentes solubles en xileno es preferiblemente de desde el 0,03% en peso hasta el 5,0% en peso, más preferiblemente desde el 0,2% en peso hasta el 2,5% en peso.

- 5 Preferiblemente, la cantidad total de unidades de comonomero, más preferiblemente de las unidades de comonomero derivadas de etileno y al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub>, en la composición de polipropileno es preferiblemente de desde el 3,0% en moles hasta el 48% en moles, más preferiblemente desde el 5,0% en moles hasta el 17% en moles.

- 10 Si la alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es 1-hexeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad total de unidades de comonomero derivadas de etileno y 1-hexeno en la composición de polipropileno es preferiblemente de desde el 3,5% en peso hasta el 41% en peso, más preferiblemente desde el 5,0% en peso hasta el 15% en peso.

Si la alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es 1-octeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad total de unidades de comonomero derivadas de etileno y 1-octeno en la composición de polipropileno es preferiblemente de desde el 4,0% en peso hasta el 42,5% en peso, más preferiblemente desde el 5,5% en peso hasta el 16,5% en peso.

- 15 Tal como ya se indicó anteriormente, las cantidades de unidades de comonomero derivadas de etileno y/o al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en la composición de polipropileno se basan preferiblemente en la cantidad total de polímero(s) de propileno que están presentes en la composición. Si hay dos o más fracciones de polímero de propileno, es en el peso total de esas fracciones en el que se basan las cantidades de unidades de comonomero derivadas de etileno y/o al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en la composición de polipropileno.

- 20 La velocidad de flujo del fundido MFR (2,16 kg, 230°C) de la composición de polipropileno puede variarse a lo largo de un amplio intervalo. Preferiblemente, la composición de polipropileno tiene una velocidad de flujo del fundido MFR (2,16 kg, 230°C) de desde 2 hasta 100 g/10 min, más preferiblemente de 4 a 80 g/10 min, incluso más preferiblemente desde 5 hasta 50 g/10 min, tal como desde 8 hasta 30 g/10 min.

- 25 Los componentes solubles en xileno de la composición de polipropileno pueden tener una viscosidad intrínseca VI de al menos 0,7 dl/g, más preferiblemente desde 0,7 hasta 5,0 dl/g, incluso más preferiblemente desde 0,7 hasta 3,0 dl/g, tal como de 0,8 a 2,0 dl/g.

Con el fin de proporcionar blandura suficiente, puede preferirse que la composición de polipropileno tenga un módulo de tracción de menos de 450 MPa, más preferiblemente menos de 350 MPa, incluso más preferiblemente menos de 300 MPa. Como límite inferior preferido para el módulo de tracción, puede elegirse un valor de 100 MPa.

- 30 Tal como ya se indicó anteriormente, la composición de polipropileno puede contener sólo una fracción de polímero propileno (es decir, preparada en un procedimiento de polimerización de una sola etapa) o puede contener alternativamente una mezcla de dos o más (por ejemplo tres) fracciones de polímero de propileno que se preparan preferiblemente en una secuencia de al menos dos (por ejemplo tres) reactores de polimerización (es decir, la denominada combinación en reactor).

- 35 En una realización preferida, la composición de polipropileno es una combinación en reactor. Preferiblemente, la combinación en reactor comprende al menos dos, más preferiblemente al menos tres fracciones de polímero de propileno diferentes preparadas mediante polimerización secuencial en al menos tres reactores de polimerización.

En una realización preferida, la composición de polipropileno es una combinación, preferiblemente una combinación en reactor, que comprende las siguientes fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3:

- 40 (P1) un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en una cantidad de menos del 1,0% en moles, más preferiblemente desde el 0,1% en moles hasta menos del 0,1% en moles, o desde el 0,2% en moles hasta menos del 0,8% en moles,

- 45 (P2) un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en una cantidad de desde el 2,0% en moles hasta el 7,0% en moles, más preferiblemente de desde el 2,6% en moles hasta el 5,3% en moles, y

- 50 (P3) un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de desde el 4,0% en peso hasta el 70% en peso, más preferiblemente de desde el 4,0% en peso hasta el 50% en peso, incluso más preferiblemente desde el 5,0% en peso hasta el 30% en peso, como desde el 6,0% en peso hasta el 20% en peso.

Preferiblemente, cada una de las fracciones de polímero de propileno P1 y P2 contiene menos del 1,0% en peso de unidades de comonomero derivadas de etileno, más preferiblemente ni P1 ni P2 contienen unidades de comonomero derivadas de etileno.

5 Si la fracción de polímero de propileno P1 contiene unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> tal como 1-hexeno y/o 1-octeno, es preferiblemente la misma alfa-olefina C<sub>5-12</sub> que en la fracción de polímero de propileno P2.

Preferiblemente, la fracción de polímero de propileno P1 tiene una velocidad de flujo del fundido MFR (2,16 kg/230°C) de desde 2 hasta 1000 g/10 min.

10 Preferiblemente, la fracción de polímero de propileno P2 tiene una velocidad de flujo del fundido MFR (2,16 kg/230°C) de desde 2 hasta 1000 g/10 min.

15 Opcionalmente, la fracción de polímero de propileno P3 puede contener adicionalmente unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub>, tal como 1-hexeno o 1-octeno. Si está presente, es preferiblemente la misma alfa-olefina C<sub>5-12</sub> que en el componente de polímero P2. En una realización preferida, la fracción de polímero de propileno P3 contiene menos del 2,0% en moles, más preferiblemente desde el 0,1% en moles hasta menos del 1,0% en moles de unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub>.

Preferiblemente, la fracción de polímero de propileno P1 está presente en la composición de polipropileno en una cantidad de desde el 15 hasta el 40% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 35% en peso, basado en el peso total de P1+P2+P3.

20 Preferiblemente, la fracción de polímero de propileno P2 está presente en la composición de polipropileno en una cantidad de desde el 15 hasta el 40% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 35% en peso, basado en el peso total de P1+P2+P3.

Preferiblemente, la fracción de polímero de propileno P3 está presente en la composición de polipropileno en una cantidad de desde el 40 hasta el 60% en peso, más preferiblemente desde el 45 hasta el 55% en peso, basado en el peso total de P1+P2+P3.

25 Preferiblemente, la fracción de polímero de propileno P3 tiene una viscosidad intrínseca VI de desde 0,7 hasta 5,0 dl/g, más preferiblemente desde 0,7 hasta 3,0 dl/g o desde 0,8 hasta 2,0 dl/g.

En una realización preferida, la composición de polipropileno es una composición de polipropileno heterofásica que comprende una matriz de polímero y una fase de polímero dispersa (es decir, dispersa en dicha matriz).

30 Preferiblemente, la fase de polímero dispersa comprende la fracción de polímero de propileno P3 tal como se describió anteriormente.

La composición de polipropileno puede contener aditivos conocidos en la técnica, como antioxidantes, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento y agentes antiestáticos. Normalmente, el material compuesto no contiene más del 7% en peso, más preferiblemente no más del 5% en peso, o no más del 2,5% en peso de los aditivos mencionados en el presente documento, basado en el peso total de la composición de polipropileno.

35 Según un aspecto adicional, la presente invención proporciona un artículo moldeado que comprende la composición de polipropileno tal como se definió anteriormente.

El artículo moldeado puede prepararse mediante cualquier procedimiento de moldeo conocido, tal como moldeo por inyección (es decir, artículo moldeado por inyección) o moldeo por extrusión (es decir, artículo moldeado por extrusión).

40 Según un aspecto adicional, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar la composición de polipropileno tal como se describió anteriormente, que comprende:

(i) preparar como primera fracción de polímero de propileno un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en un primer reactor de polimerización PR1,

45 (ii) transferir la primera fracción de polímero de propileno obtenida en el primer reactor de polimerización a un segundo reactor de polimerización PR2 y preparar una segunda fracción de polímero de propileno polimerizando propileno y al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en presencia de la primera fracción de polímero de propileno,

obteniendo así una combinación en reactor de las fracciones de polímero de propileno primera y segunda,

- 5 (iii) transferir la combinación en reactor de la etapa (ii) a un tercer reactor de polimerización PR3 y preparar una tercera fracción de polímero de propileno polimerizando propileno y etileno en presencia de la combinación en reactor de la etapa (ii), obteniendo así una combinación en reactor de las fracciones de polímero de propileno primera, segunda y tercera.

Si está presente en la etapa (i), la al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> es preferiblemente la misma que en la etapa (ii).

Preferiblemente, no se introduce alimentación separada de alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en el tercer reactor de polimerización PR3. Sin embargo, el tercer reactor de polimerización PR3 puede contener alfa-olefina C<sub>5-12</sub> sin reaccionar procedente del segundo reactor de polimerización PR2.

- 10 Preferiblemente, las fracciones de polímero de propileno primera, segunda y tercera preparadas en las etapas (i), (ii) y (iii) corresponden a aquellas fracciones que ya se han descrito anteriormente, es decir a las fracciones de polímero de propileno P1, P2, y P3.

Preferiblemente, la división entre la primera fracción de polímero de propileno de PR1 y la segunda fracción de polímero de propileno de PR2 es de 70/30 a 30/70, más preferiblemente de 60/40 a 40/60.

- 15 Preferiblemente, la división entre la combinación en reactor de la etapa (ii) (es decir las fracciones de PR1 y PR2) y la tercera fracción de polímero de propileno de PR3 es de 60/40 a 40/60, más preferiblemente de 55/45 a 45/55.

Preferiblemente, el primer reactor de polimerización PR1 es un reactor de suspensión, tal como un reactor de bucle.

- 20 Las condiciones apropiadas para hacer funcionar un reactor de suspensión tal como un reactor de bucle y cómo ajustar y configurar las propiedades del polímero final se conocen generalmente por el experto o pueden determinarse mediante experimentación de rutina. Las condiciones de funcionamiento a modo de ejemplo en el reactor de suspensión pueden ser las siguientes:

- temperatura dentro del intervalo de 40°C a 110°C, más preferiblemente entre 60°C y 100°C,
- presión dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, más preferiblemente entre 40 bar y 70 bar,
- puede añadirse hidrógeno controlando la masa molar de una manera conocida *per se*.

- 25 Preferiblemente, los reactores de polimerización segundo y tercero son ambos un reactor de fase gaseosa.

Las condiciones apropiadas para hacer funcionar un reactor en fase gaseosa y cómo ajustar y configurar las propiedades del polímero final se conocen generalmente por el experto o pueden determinarse mediante experimentación de rutina. Las condiciones de funcionamiento a modo de ejemplo en el reactor de fase gaseosa pueden ser las siguientes:

- 30 - temperatura dentro del intervalo de 50°C a 130°C, más preferiblemente entre 60°C y 100°C,
- presión dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, más preferiblemente entre 15 bar y 40 bar,
  - puede añadirse hidrógeno controlando la masa molar de una manera conocida *per se*.

Opcionalmente, se hace funcionar un reactor de prepolimerización aguas arriba del primer reactor de polimerización PR1.

- 35 Preferiblemente, se usa una composición de catalizador que comprende un catalizador de sitio único en al menos uno de los reactores de polimerización PR1 a PR3. En una realización preferida, se usa el mismo catalizador de sitio único en todos los reactores de polimerización PR1 a PR3.

Las composiciones de catalizador basadas en catalizadores de sitio único tales como compuestos de metaloceno se conocen generalmente por el experto.

- 40 La composición de catalizador puede soportarse sobre un portador o material de soporte externo tal como un óxido inorgánico (por ejemplo, un soporte de sílice de volumen de poro y/o área superficial mediante BET suficientemente altos).

## ES 2 626 851 T3

Alternativamente, puede preferirse usar una composición de catalizador que comprende partículas de catalizador sólidas que no contienen ningún material de soporte externo. Este tipo de composición de catalizador se describe por ejemplo en el documento WO 03/051934 y puede prepararse mediante una tecnología de solidificación en emulsión.

- 5 En una realización preferida, la composición de catalizador es un sistema de catalizador sólido (SCS) que tiene una porosidad medida según la norma ASTM 4641 de menos de 1,40 ml/g y/o un área superficial medida según la norma ASTM D 3663 inferior a 25 m<sup>2</sup>/g.

10 Preferiblemente, el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene un área superficial inferior a 15 m<sup>2</sup>/g, todavía inferior a 10 m<sup>2</sup>/g y lo más preferido inferior a 5 m<sup>2</sup>/g, que es el límite de medición más bajo. El área superficial se mide según la norma ASTM D 3663 (N<sub>2</sub>).

Alternativa o adicionalmente, se prefiere que el sistema de catalizador sólido (SCS) tenga una porosidad de menos de 1,30 ml/g y más preferiblemente menos de 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido según la norma ASTM 4641 (N<sub>2</sub>). En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado según la norma ASTM 4641 (N<sub>2</sub>).

- 15 Además, el sistema de catalizador sólido (SCS) normalmente tiene un tamaño medio de partícula de no más de 500 μm, es decir preferiblemente en el intervalo de 2 a 500 μm, más preferiblemente de 5 a 200 μm. Se prefiere en particular que el tamaño medio de partícula sea menor de 80 μm, todavía más preferiblemente menor de 70 μm. Un intervalo preferido para el tamaño medio de partícula es de 5 a 70 μm, o incluso de 10 a 60 μm

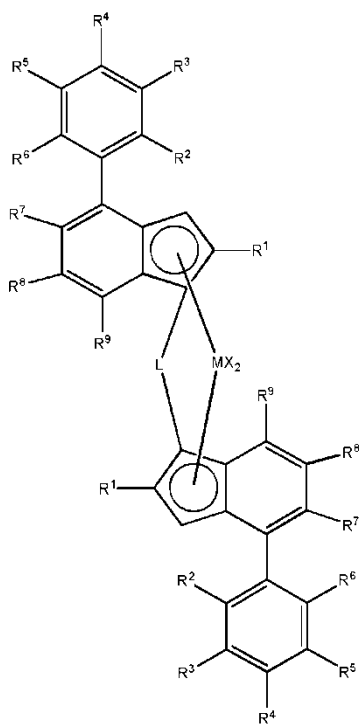
20 Tal como se estableció anteriormente, el metal de transición (M) es preferiblemente circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente circonio (Zr).

25 El término "ligando σ" se entiende en toda la descripción de manera conocida, es decir un grupo unido al metal a través de una unión sigma. Por tanto, los ligandos aniónicos "X" pueden ser independientemente halógeno o pueden seleccionarse del grupo que consiste en grupo R', OR', SiR'<sub>3</sub>, OSiR'<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCOR', SR', NR'<sub>2</sub> o PR'<sub>2</sub> en el que R' es independientemente hidrógeno, un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alqueno de C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquino de C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, arilaquilo de C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo de C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, arilalqueno de C<sub>8</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, cíclico o acíclico, en que el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14 a 16. En una realización preferida, los ligandos aniónicos "X" son idénticos y son o bien halógeno, como Cl, o bien metilo o bien bencilo.

30 Un ligando aniónico monovalente preferido es halógeno, en particular cloro (Cl). El/los ligando(s) de tipo ciclopentadienilo sustituido pueden tener uno o más sustituyente(s) que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alqueno de C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquino de C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, como alquil de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> - cicloalquilo de C<sub>5</sub> a C<sub>20</sub> sustituido, arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquil de C<sub>5</sub> a C<sub>20</sub> - alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> sustituido en el que el residuo de cicloalquilo está sustituido con alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilaquilo de C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub> que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en el resto de anillo, heteroarilo de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, haloalquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, -SiR'<sub>3</sub>, -SR', -PR'<sub>2</sub> o -NR'<sub>2</sub>, siendo cada R" independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alqueno de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquino de C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub> o arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>) o por ejemplo en el caso de -NR'<sub>2</sub>, los dos sustituyentes R" pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno en el que se unen.

40 Además, "R" de fórmula (I) es preferiblemente un puente de 1 a 4 átomos, siendo tales átomos independientemente átomo(s) de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), mediante lo cual cada uno de los átomos de puente puede portar independientemente sustituyentes, tales como hidrocarbilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, tri(alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)sililo, tri(alquil de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)siloxilo y más preferiblemente "R" es un puente de átomos como por ejemplo -SiR'" 2-, en el que cada R'" es independientemente alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alqueno de C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquino de C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo o arilalquilo, o residuo de tri(alquil de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)sililo, tal como trimetilsililo-, o los dos R'" pueden formar parte de un sistema de anillos que incluye el átomo de Si puente.

45 En una realización preferida, el compuesto de metal de transición tiene la fórmula (II)



en la que

M es circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente circonio (Zr),

5 X son ligandos con una unión  $\sigma$  al metal "M", preferiblemente aquellos tal como se definió anteriormente para la fórmula (I), preferiblemente cloro (Cl) o metilo (CH<sub>3</sub>), prefiriéndose especialmente el primero,

10 R<sup>1</sup> son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo de C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, y arilaquilo de C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales a o diferentes entre sí, preferiblemente iguales, y son hidrocarbilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> lineal o ramificado, más preferiblemente son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales, y son alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineal o ramificado,

15 R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> y arilaquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales o diferentes entre sí y son hidrocarbilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> lineal o ramificado, más preferiblemente son iguales o diferentes entre sí y son alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineal o ramificado,

20 R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo de C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, arilaquilo de C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), SiR<sup>10</sup><sub>3</sub>, GeR<sup>10</sup><sub>3</sub>, OR<sup>10</sup>, SR<sup>10</sup> y NR<sup>10</sup><sub>2</sub>,

en los que

25 R<sup>10</sup> se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, arilaquilo de C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> y arilaquilo de C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), y/o

30 formando parte opcionalmente R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> de un sistema de anillos de carbono de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> junto con los carbonos de indenilo a los que se unen, preferiblemente un anillo C<sub>5</sub>, pudiendo estar opcionalmente



sustituido un átomo de carbono por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

R<sup>9</sup> son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo de C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, arilaquilo de C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, OR<sup>10</sup>, y SR<sup>10</sup>, preferiblemente R<sup>9</sup> son iguales o diferentes entre sí y son H o CH<sub>3</sub>,

en los que

R<sup>10</sup> se define como anteriormente,

L es un grupo bivalente que une mediante puente los dos ligandos de indenilo, siendo preferiblemente una unidad de C<sub>2</sub>R<sup>11</sup><sub>4</sub> o una de SiR<sup>11</sup><sub>2</sub> o GeR<sup>11</sup><sub>2</sub>,

en el que,

R<sup>11</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado lineal, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado lineal, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> saturado ramificado, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> insaturado ramificado, cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo de C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> o arilaquilo de C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SiCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> o SiPh<sub>2</sub>, en el que C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> es ciclohexilo.

Preferiblemente, el compuesto de metal de transición de fórmula (II) es simétrico en C<sub>2</sub> o pseudosimétrico en C<sub>2</sub>. Con respecto a la definición de simetría, se hace referencia a Resconi *et al.* Chemical Reviews, 2000, Vol. 100, n.º 4 1263 y las referencias citadas en el presente documento.

Preferiblemente, los residuos R<sup>1</sup> son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> saturado lineal, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> insaturado lineal, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> saturado ramificado, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> insaturado ramificado y arilalquilo de C<sub>7</sub> a C<sub>12</sub>. Incluso más preferiblemente, los residuos R<sup>1</sup> son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> saturado lineal, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> insaturado lineal, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> saturado ramificado, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> insaturado ramificado y arilalquilo de C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub>. Aun más preferiblemente, los residuos R<sup>1</sup> son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarbilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> lineal o ramificado, tal como por ejemplo metilo o etilo.

Preferiblemente, los residuos R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> son iguales o diferentes entre sí y son alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> saturado lineal o alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> saturado ramificado. Incluso más preferiblemente, los residuos R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo, iso-propilo y terc-butilo.

Preferiblemente, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de hidrógeno y metilo, o forman parte de un anillo de 5-metileno que incluye los dos carbonos en anillo de indenilo al que se unen. En otra realización preferida, R<sup>7</sup> se selecciona de OCH<sub>3</sub> y OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, y R<sup>8</sup> es terc-butilo.

En una realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-metil(ciclohexil)silanodiil-bis(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)indenil)circonio.

En otra realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-4-fenil-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-il)circonio.

En otra realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butilindenil)circonio.

Preferiblemente, el sistema de catalizador sólido (SCS) comprende un cocatalizador que comprende un elemento del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo el cocatalizador comprende un compuesto de Al.

Ejemplos de tal cocatalizador son compuestos de organoaluminio, tales como compuestos de aluminóxano.

Cotatalizadores particularmente preferidos son los aluminóxanos, en particular los alquil de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>-aluminóxanos, lo más particularmente metilaluminóxano (MAO).

Preferiblemente, el compuesto de organocirconio de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema de catalizador sólido (SCS) representan al menos el 70% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso, incluso más

preferiblemente al menos el 90% en peso, incluso de manera adicionalmente preferible al menos el 95% en peso del sistema de catalizador sólido. Por tanto, se aprecia que el sistema de catalizador sólido se caracteriza por el hecho de que está autosoportado, es decir no comprende ningún material de soporte catalíticamente inerte, como por ejemplo sílice, alúmina o  $MgCl_2$  ni material polimérico poroso, que en cualquier caso se usa comúnmente en sistemas de catalizadores heterogéneos, es decir el catalizador no está soportado sobre un material portador o de soporte externo. Como consecuencia de esto, el sistema de catalizador sólido (SCS) está autosoportado y tiene un área superficial bastante baja.

Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de la composición de polipropileno tal como se describió anteriormente para preparar un artículo moldeado, tal como un artículo moldeado por inyección o un artículo moldeado por extrusión.

La presente invención se describirá ahora en mayor detalle mediante los siguientes ejemplos.

## Ejemplos

### I. Métodos de medición

Si no se indica de otro modo, los parámetros mencionados en la presente solicitud se miden mediante los métodos explicados resumidamente a continuación.

#### 1. Contenido en comonomero mediante espectroscopía de RMN

Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar la tacticidad, la regio-regularidad y el contenido en comonomero de los polímeros

Se registraron espectros de RMN  $^{13}C\{^1H\}$  cuantitativa en estado fundido usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 que funciona a 500,13 y 125,76 MHz para  $^1H$  y  $^{13}C$ , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda con rotación de ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizado para  $^{13}C$  a 180°C usando gas nitrógeno para todas las unidades neumáticas. Se empaquetaron aproximadamente 200 mg de material en un rotor MAS de circonia de 7 mm de diámetro exterior y se hicieron girar a 4 kHz. Esta configuración se eligió principalmente por la necesidad de alta sensibilidad para la identificación rápida y la cuantificación precisa. Se empleó excitación de un solo pulso convencional utilizando el NOE con retardo corto de nuevo ciclo y el esquema de desacoplamiento de RS-HEPT. Se adquirieron un total de 1024 (1k) transitorios por espectro.

Los espectros de RMN  $^{13}C\{^1H\}$  cuantitativa se procesaron, se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos tienen como referencia interna la péntada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm. Se observaron señales características correspondientes a regio-defectos.

Se cuantificó la distribución de la tacticidad a través de la integración de la región metilo entre 23,6-19,7 ppm que corrige cualquier sitio no relacionado con las estereosecuencias de interés.

Específicamente, se corrigió la influencia de los regio-defectos y el comonomero sobre la cuantificación de la distribución de la tacticidad restando el regio-defecto representativo y las integrales de comonomero de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

Se determinó la isotacticidad a nivel de tríada y se notificó como el porcentaje de secuencias de tríada isotáctica (mm) con respecto a todas las secuencias de tríada:

$$[mm] \% = 100 * (mm / (mm + mr + rr))$$

donde mr representa la suma de las secuencias de tríada reversibles mr y rm.

La presencia de regio-defectos eritro 2,1 se indicó por la presencia de los dos sitios de metilo en 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó por otros sitios característicos.

No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regio-defectos.

Se cuantificó la cantidad de regio-defectos eritro 2,1 usando la integral promedio de los dos sitios metilo característicos en 17,7 y 17,2 ppm:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

Se cuantificó la cantidad de propeno con inserción primaria 1,2 basándose en la región metilo con corrección realizada para los sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para los sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

- 5 Se cuantificó la cantidad total de propeno como la suma del propeno con inserción primaria (1,2) y el resto de los regio-defectos presentes:

$$P_{total} = P_{12} + P_{21e}$$

Se cuantificó el porcentaje en moles de regio-defectos eritro 2,1 con respecto a todo propeno:

$$[21e] \% \text{ en moles} = 100 * (P_{21e} / P_{total})$$

- 10 Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de alfa-olefina C<sub>5-12</sub>. Se cuantificó la cantidad de alfa-olefina C<sub>5-12</sub> aislada incorporada en secuencias PPC<sub>5-12</sub>PP usando la integral de los sitios correspondientes que representa el número de sitios de notificación por comonomero.

Se cuantificó la cantidad de 1-hexeno aislado incorporado en secuencias PPHPP usando la integral de los sitios αB4 en 44,1 ppm que representa el número de sitios de notificación por comonomero:

- 15 
$$H = I[\alpha B4] / 2$$

No observándose sitios indicativos de incorporación consecutiva, se calculó el contenido total en comonomeros de 1-hexeno basándose únicamente en esta cantidad:

$$H_{total} = H$$

- 20 Se cuantificó la cantidad de 1-octeno aislado incorporado en secuencias PPOPP usando la integral de los sitios αB6 en 44,0 ppm que representa el número de sitios de notificación por comonomero:

$$O = I[\alpha B6] / 2$$

No observándose sitios indicativos de incorporación consecutiva, se calculó el contenido total en comonomeros de 1-octeno basándose únicamente en esta cantidad:

$$O_{total} = O$$

- 25 Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno. Se cuantificó la cantidad de etileno aislado incorporado en secuencias PPEPP usando la integral de los sitios Sαγ en 37,8 ppm que representa el número de sitios de notificación por comonomero:

$$E = I[S\alpha\gamma] / 2$$

- 30 Se cuantificó la cantidad de etileno incorporada consecutivamente en secuencias PPEPP usando la integral del sitio Sβδ en 26,9 ppm que representa el número de sitios de notificación por comonomero:

$$EE = IS\beta\delta$$

- 35 Se cuantificaron los sitios indicativos de tipos adicionales de incorporación de etileno, por ejemplo PPEPEPP y PPEEPP, a partir de señales características como EPE y EEE y se representaron de una manera similar a las secuencias PPEPP. Se calculó el contenido en comonomero de etileno total basándose en la suma de etileno aislado, consecutivo e incorporado de manera no consecutiva:

$$E_{total} = E + EE + EPE + EEE$$

La fracción molar total de comonomero en el polímero se calculó como:

$$f_E = (E_{total} / (E_{total} + P_{total} + C_{5-12; total}))$$

$$f_{C5-12} = (E_{total} / (E_{total} + P_{total} + C_{5-12; total}))$$

## ES 2 626 851 T3

La incorporación de comonomero en porcentaje molar en el polímero se calculó a partir de la fracción molar según:

$$[C_{5-12}] \% \text{ en moles} = 100 * f_{C_{5-12}}$$

$$[E] \% \text{ en moles} = 100 * f_E$$

5 Se calculó la incorporación en porcentaje en peso de 1-hexeno y etileno en el polímero a partir de la fracción molar según:

$$[H] \% \text{ en peso} = 100 * (f_H * 84,16) / ((f_E * 28,05) + (f_H * 84,16) + ((1-(f_E+f_H)) * 42,08))$$

$$[E] \% \text{ en peso} = 100 * (f_E * 28,05) / ((f_E * 28,05) + (f_H * 84,16) + ((1-(f_E+f_H)) * 42,08))$$

Se calculó la incorporación en porcentaje en peso de 1-octeno y etileno en el polímero a partir de la fracción molar según:

10  $[O] \% \text{ en peso} = 100 * (f_O * 112,21) / ((f_E * 28,05) + (f_O * 112,21) + ((1-(f_E+f_O)) * 42,08))$

$$[E] \% \text{ en peso} = 100 * (f_E * 28,05) / ((f_E * 28,05) + (f_O * 112,21) + ((1-(f_E+f_O)) * 42,08))$$

2. Cantidad de componentes solubles en xileno (XS,% en peso)

Se determinó la cantidad de componentes solubles en xileno a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 01-07-2005.

15 3. MFR (230°C, 2,16 kg)

Se midió la velocidad de flujo del fundido MFR (230°C, 2,16 kg) según la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg).

4. Temperatura de fusión ( $T_f$ ) y entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ):

20 Se midieron con calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un dispositivo Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. La DSC se realiza según la norma ISO 3146 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor / frío / calor con una velocidad de barrido de 10°C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210°C. La temperatura de cristalización y la entalpía de cristalización se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y la entalpía de fusión se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de las endotermas y las exotermas.

25 5. Turbidez

La turbidez se determinó según la norma ASTM D 1003-07 en placas de 60x60x2 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección en línea con la norma EN ISO 1873-2 usando una temperatura de fusión de 200°C.

6. Módulo de tracción, esfuerzo de tracción a la rotura

30 Se midieron según la norma ISO 527-2 (velocidad de cruceta = 1 mm/min; 23°C) usando muestras moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, 4 mm de grosor).

7. Ensayo de impacto de Charpy:

Se midió la resistencia a impactos con entalla de Charpy (Charpy NIS) según la norma ISO 179 1 eA a 23°C y 0°C, usando como muestras de ensayo barras moldeadas por inyección de 80x10x4 mm<sup>3</sup> preparadas según la norma ISO 294-1:1996

35 8. Viscosidad intrínseca

Se mide según la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135°C).

9. Cálculo del contenido en comonomero, componentes solubles en xileno XS y MFR (2,16 kg, 230°C) de las fracciones de polímero de propileno individuales P2 y P3, respectivamente

Cálculo del contenido en comonomero de la fracción de polímero de propileno P2:

$$\frac{C(P1 + P2) - w(P1) \times C(P1)}{w(P2)} = C(P2) \quad (I)$$

en la que

- 5
- w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,
- w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,
- C(P1) es el contenido en comonomero [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1,
- 10 C(P1+P2) es el contenido en comonomero [en % en peso] de la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,
- C(P2) es el contenido en comonomero calculado [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2.

Cálculo de la cantidad de componentes solubles en xileno XS de la fracción de polímero de propileno P2:

$$\frac{XS(P1 + P2) - w(P1) \times XS(P1)}{w(P2)} = XS(P2) \quad (II)$$

15 en la que

- w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,
- w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,
- 20 XS(P1) es la cantidad de componentes solubles en xileno XS [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1,
- XS(P1+P2) es la cantidad de componentes solubles en xileno XS [en % en peso] de la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,
- 25 XS(P2) es la cantidad calculada de componentes solubles en xileno XS [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2.

Cálculo de velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la fracción de polímero de propileno P2:

$$MFR(P2) = 10^{\left[ \frac{\log(MFR(P1+P2)) - w(P1) \times \log(MFR(P1))}{w(P2)} \right]} \quad (III)$$

en la que

- 30 w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,
- w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,
- MFR(P1) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [en g/10 min] de la fracción de polímero de propileno P1,
- 35 MFR(P1+P2) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [en g/10 min] de la combinación de fracciones de

polímero de propileno P1 y P2,

MFR(P2) es la velocidad calculada de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [en g/10 min] de la fracción de polímero de propileno P2.

Cálculo de contenido en comonomero de la fracción de polímero de propileno P3:

$$5 \quad \frac{C(P1 + P2 + P3) - w(P1 + P2) \times C(P1 + P2)}{w(P3)} = C(P3) \quad (IV)$$

en la que

w(P1+P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la cantidad de fracciones de polímero de propileno P1 y P2 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3,

10 w(P3) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P3 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3,

C(P1+P2) es el contenido en comonomero [en % en peso] de la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,

C(P1+P2+P3) es el contenido en comonomero [en % en peso] de la combinación de fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3,

15 C(P3) es el contenido calculado en comonomero [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P3.

#### 10. Blanqueamiento por tensión

20 El blanqueamiento por tensión se determina mediante el método según Altendorfer y Frank, (Kunststoffe 70 (1980), páginas 98-101). En este contexto, se llevó a cabo un ensayo de tracción a 23°C y a una velocidad de ensayo de 5 mm/min con una muestra modificada moldeada por inyección F3/4 según la norma DIN 53455/1981 donde la anchura de la muestra se reduce a la mitad con dos entallas de canto redondas de desde 10 hasta 8 mm. La longitud fijada es de 110 mm y la longitud medida es de 50 mm. Entonces se determina el blanqueamiento de la muestra con un sensor óptico en la parte estrechada de la muestra. A partir de la fuerza resultante y del diagrama de la intensidad de la luz frente a la elongación, puede determinarse la intensidad de blanqueamiento por tensión.

#### 25 II. Preparación de muestras

Se prepararon muestras de polipropileno. El catalizador usado en el proceso de polimerización fue un catalizador de metalloceno tal como se describe en el ejemplo 10 del documento WO 2010/052263A1.

Las condiciones de reacción se resumen en la tabla 1:

Tabla 1:

	Ejemplo	CE1	CE2	CE3	IE1	IE2
Bucle	Temperatura del reactor (°C)	70	70	70	75	75
	MFR2 (g/10 min)	3,80	3,3	4,3	4	4
	Contenido en C6 (% en peso)	1,4	1,6	1,7	0	0
	División bucle/(bucle+GPR1), %	44	46	49	47	47
	División con respecto a la combinación ternaria global (%)	38	30	38	24	23
GPR1	Temperatura del reactor (°C)	85	85	85	85	85
	MFR2 (g/10 min)	8,9	9,8	9,7	6,6	5,4
	Contenido en C6 (% en peso)	4,8	4,5	4,9	4,5	4,3
	Contenido en C6 calculado en la fracción de GPR1, (% en peso)	7,5	7,0	8,0	8,5	8,1
	División GPR1/(bucle+GPR1), %	56	54	51	53	53
	División con respecto a la combinación ternaria global (%)	47	36	39	28	27

	Ejemplo	CE1	CE2	CE3	IE1	IE2
GPR2	Temperatura del reactor (°C)	80	80	80	80	80
	Razón de alimentación C2/C3 GPR2 (kg/kg)	0,15	0,3	0,3	0,3	0,3
	División, %	15	34	23	48	50

Las propiedades de las composiciones de polipropileno preparadas se resumen en la tabla 2:

Tabla 2:

Ej.	CE1	CE2	CE3	IE1	IE2
MFR2 (g/10min)	6,8	17,0	15,0	14	15
C6 (% en peso)	4	3,3	4,2	2,9	2,9
C2 (% en peso)	0,4	3,4	2,1	3,8	4,1
C6 (% en moles)	2	1,7	2,2	1,5	1,5
C2 (% en moles)	0,6	5,0	3,2	5,6	6,0
total (% en moles)	2,6	6,7	5,4	7,1	7,5
Tf (°C)	134	134,5	133,8	149	149
XS (% en peso)	5,8	34,1	22,9	48	50
C6 en XS (% en peso)	n.d.	0,2	1,4	0,9	1,1
C2 en XS (% en peso)	n.d.	10,1	9,1	8,0	8,2
VI de XS (dl/g)	n.d.	1,0	1,0	1,2	1,1
Módulo de tracción (MPa)	941	484	572	263	240
Esfuerzo de tracción al límite de elasticidad (%)	10,7	13,2	12,8	20,3	20,8
Esfuerzo de tracción a la rotura (%)	549	476	494	721	718
Resistencia a impactos con entalla (NIS) a 23°C (KJ/m <sup>2</sup> )	5	80	22	84	80
NIS a 0°C (KJ/m <sup>2</sup> )	n.d.	n.d.	n.d.	4,3	8
TURBIDEZ, %	82,5	63,4	71,2	44,2	40,6

5 Tal como puede observarse a partir de los datos de la tabla 2, las composiciones de polipropileno según la presente invención tienen un equilibrio mejorado de alta temperatura de fusión, bajo módulo de tracción, buenas propiedades de impactos y baja turbidez.

Se sometió una muestra moldeada por inyección de IE2 a medición de blanqueamiento por tensión. Los resultados se muestran a continuación en la tabla 3.

Tabla 3: Intensidad de blanqueamiento por tensión (SW) de muestra moldeada por inyección IE1

Energía [Nm]	Fuerza [N]	Elongación [%]	Distancia [mm]	Intensidad de SW
-	-	184,7	123,17	0
0	1,068	0	0	0

10 Los datos de la tabla 3 demuestran claramente que el blanqueamiento por tensión se suprime más o menos completamente en la muestra según la presente invención.

**REIVINDICACIONES**

5 1. Composición de polipropileno que comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de desde el 1,5% en peso hasta el 25% en peso, y de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en una cantidad de desde el 1,0% en moles hasta el 3,0% en moles, en la que la composición de polipropileno tiene una cantidad de componentes solubles en xileno XS determinada a 25°C según la norma ISO 16152, primera edición, 01-07-2005, de al menos el 40% en peso, y los componentes solubles en xileno tienen una cantidad de unidades de comonomero derivadas de etileno de desde el 4,0% en peso hasta el 70% en peso

en la que se satisface la siguiente relación:

$$[C2(XS) \times XS/100] / C2(\text{total}) \geq 0,9$$

10 en la que

C2(XS) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de etileno en los componentes solubles en xileno,

XS es la cantidad en % en peso de componentes solubles en xileno de la composición de polipropileno, determinada a 25°C según la norma ISO 16152, primera edición, 01-07-2005,

15 C2(total) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de etileno en la composición de polipropileno.

2. Composición de polipropileno según la reivindicación 1, en la que la al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> se selecciona de 1-hexeno, 1-octeno o cualquier mezcla de los mismos.

20 3. Composición de polipropileno según una de las reivindicaciones anteriores, en la que los componentes solubles en xileno contienen una cantidad de unidades de comonomero que se derivan de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> de desde el 0,01% en moles hasta el 2,0% en moles, más preferiblemente desde el 0,05% en moles hasta el 1,0% en moles.

25 4. Composición de polipropileno según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad total de unidades de comonomero, más preferiblemente de las unidades de comonomero derivadas de etileno y al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub>, en la composición de polipropileno es de desde el 3,0% en moles hasta el 48% en moles, más preferiblemente desde el 5,0% en moles hasta el 17% en moles.

5. Composición de polipropileno según una de las reivindicaciones anteriores, que tiene un módulo de tracción (medido con la norma ISO 527-2) de menos de 450 MPa.

30 6. Composición de polipropileno según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polipropileno es una combinación, preferiblemente una combinación en reactor, que comprende las siguientes fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3:

(P1) un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en una cantidad de menos del 1,0% en moles,

35 (P2) un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en una cantidad de desde el 2,0% en moles hasta el 7,0% en moles, y

(P3) un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de desde el 4,0% en peso hasta el 70% en peso.

7. Artículo moldeado que comprende la composición de polipropileno según una de las reivindicaciones 1 a 6.

40 8. Procedimiento para preparar la composición de polipropileno según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende

(i) preparar como primera fracción de polímero de propileno un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en un primer reactor de polimerización PR1,

(ii) transferir la primera fracción de polímero de propileno obtenida en el primer reactor de polimerización a un



segundo reactor de polimerización PR2 y preparar una segunda fracción de polímero de propileno polimerizando propileno y al menos una alfa-olefina C<sub>5-12</sub> en presencia de la primera fracción de polímero de propileno, obteniendo así una combinación en reactor de las fracciones de polímero de propileno primera y segunda,

5 (iii) transferir la combinación en reactor de la etapa (ii) a un tercer reactor de polimerización PR3 y preparar una tercera fracción de polímero de propileno polimerizando propileno y etileno en presencia de la combinación en reactor de la etapa (ii), obteniendo así una combinación en reactor de las fracciones de polímero de propileno primera, segunda y tercera.

10 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la división entre la primera fracción de polímero de propileno de PR1 y la segunda fracción de polímero de propileno de PR2 es de 70/30 a 30/70, más preferiblemente de 60/40 a 40/60; y/o en el que la división entre la combinación en reactor de la etapa (ii) y la tercera fracción de polímero de propileno de PR3 es de 60/40 a 40/60, más preferiblemente de 55/45 a 45/55.

10. Procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, en la que el primer reactor de polimerización PR1 es un reactor de suspensión, preferiblemente un reactor de bucle, y los reactores de polimerización segundo y tercero son ambos un reactor de fase gaseosa.

15 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que se usa un catalizador de sitio único en al menos uno de los reactores de polimerización PR1 a PR3.

12. Uso de la composición de polipropileno según una de las reivindicaciones 1 a 6 para preparar un artículo moldeado.