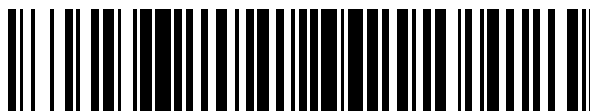


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 896**

51 Int. Cl.:

F16L 9/127 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012** **E 12198501 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017** **EP 2746336**

54 Título: **Mezcla de polipropileno para tuberías a presión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
16.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

REICHELT, KRISTIN;
STUBENRAUCH, KURT;
BRAUN, HERMANN y
BORAGNO, LUCA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 629 896 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

Mezcla de polipropileno para tuberías a presión

La presente invención se refiere a una mezcla de polipropileno que comprende un copolímero de propileno como componente (A) y un homo o copolímero de propileno como componente (B). La mezcla de polipropileno de la presente invención no está β -nucleada. La presente invención también se refiere al uso de la mezcla de polipropileno para la fabricación de tuberías, así como a las tuberías que comprenden la mezcla de polipropileno.

El documento WO 00/11077 desvela una composición de polipropileno que se dice que es útil para hacer películas orientadas al estado sólido. La composición comprende dos homopolímeros de propileno predominantemente isotácticos con puntos de fusión, valores de MFR (índice de fluidez, del inglés "*melt flow rate*") y tacticidades diferentes. El punto de fusión del polipropileno más alto puede conseguirse mediante catálisis de Ziegler-Natta, mientras que el punto de fusión del polipropileno más bajo puede conseguirse mediante catálisis de metaloceno.

El documento WO 03/037981 se refiere a una composición de polipropileno para tuberías que comprende (partes en peso): 1) 100 partes de un copolímero aleatorio cristalino de propileno con un 1-15 % en peso de una α -olefina C_4 - C_{10} o un copolímero aleatorio cristalino de propileno con un 1-15 % en peso de una α -olefina C_4 - C_{10} y con un 1-7 % en peso de etileno; 2) de 0 a 70 partes de una poliolefina elastomérica seleccionada entre el grupo que consiste en: (a) un copolímero de etileno con propileno y, opcionalmente un dieno, que tiene un contenido de etileno del 17 al 45 % en peso y un contenido de propileno del 55 al 83 % en peso; o (b) un copolímero de etileno con una α -olefina C_3 - C_{10} que tienen una relación de peso etileno/ α -olefina C_3 - C_{10} del 29 al 86 % (análisis por RMN- ^{13}C) y que tienen una relación P_M/P_n de menos de 3,5; y 3) 0-30 partes de un polímero de etileno que tiene una temperatura de fusión superior a 120 °C y una viscosidad intrínseca de 2 a 6 dl/g. Cuando la poliolefina elastomérica está presente, el polímero de etileno tiene al menos 12 partes sobre la base de 100 partes del polipropileno aleatorio. Se dice que las tuberías producidas a partir de la composición tienen un rendimiento mejorado de presión de rotura (resistencia a la fluencia) en combinación con buenas propiedades de rigidez e impacto.

El documento WO 98/30629 desvela una composición de polímero de propileno que se dice que tiene un buen equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto adecuado para películas o tuberías. La composición de polímero de propileno comprende dos fracciones (A) y (B), en la que la fracción A está comprendida en una cantidad del 10-90 % en peso y es un copolímero de propileno con una α -olefina C_4 - C_{20} , tiene un MFR₂ (230 °C) de 0,001-8 g/10 min, una T_f de 95-145 °C y una densidad de 885-905 kg/m³. La fracción B está comprendida en una cantidad del 90-10 % en peso y es un homopolímero o copolímero de propileno con una α -olefina C_4 - C_{20} , tiene un MFR₂ (230 °C) de 0,1 a 600 g/10 min, una T_f de 147-170 °C y una densidad de 905-916 kg/m³.

El documento WO 2005/040271 se refiere a una tubería a presión de polipropileno que comprende una resina formada a partir del 70 a 90 % en peso de un copolímero aleatorio que comprende propileno y del 0,2 al 5 % en peso de unidades de una α -olefina C_2 - C_{10} , que tiene un MFR de 0,1-5 g/10 min; del 10 al 30 % en peso de un elastómero que comprende propileno y del 30 al 55 % en peso de unidades de etileno, en las que el MFR de la resina es de 0,1 a 2 g/10 minutos.

El documento WO 2008/077773 describe una composición polimérica para sistemas de tuberías y chapas. La composición polimérica es una composición de poliolefina que comprende: 1) un 10-60 % en peso de un copolímero de propileno y hexeno-1 en el que dicho copolímero comprende del 0,2 al 10 % en peso de unidades recurrentes derivadas de hexeno-1; y 2) un 10-85 % en peso de un polímero de propileno seleccionado entre homopolímero de propileno y un polímero de propileno con en 0,1-10 % en peso de una α -olefina seleccionada entre etileno, una α olefina C_4 - C_{10} , excluido hexeno-1 y una mezcla de los mismos, en la que el polímero de propileno es insoluble en xileno a temperatura ambiente en una cantidad por encima del 85 % y tiene un índice de polidispersidad que varía de 3 a 20; y 3) un 5-30 % en peso de un copolímero de etileno con una α -olefina C_3 - C_{10} y opcionalmente un dieno, que tiene un contenido de etileno del 15 al 60 % en peso y un valor de viscosidad intrínseca de al menos 1 dl/g.

El documento US2009/111945 desvela una composición de mezcla homogénea que comprende un primer copolímero de propileno y un segundo homopolímero o copolímero de propileno. El primer copolímero tiene un MFR superior a 250 g/10 min.

Las resinas de polipropileno adecuadas para la aplicación de tuberías se producen por lo general con catalizadores de Ziegler-Natta en un proceso multimodal con el fin de producir una alta fracción de P_M en vista de propiedades de fluencia suficientes y una distribución de peso molecular DPM amplia (es decir, un índice de polidispersidad IP alto) en vista de una mejor capacidad de extrusión.

Por otro lado, los catalizadores de metaloceno producen inherentemente una DPM estrecha y su capacidad para producir polipropilenos que tengan un MFR muy bajo con una actividad aceptable es limitada y, por tanto, las propiedades finales de los polipropilenos a base de metaloceno no son capaces de satisfacer las propiedades

deseadas en los términos de capacidad de extrusión, resistencia a la presión y propiedades de fluencia. El uso de catalizadores de metalloceno para la incorporación de comonomeros tales como hexeno en el polipropileno, sin embargo, tiene ventajas sobre la catálisis de Ziegler-Natta en términos de la cantidad de comonomero que se ha de incorporar y la distribución del comonomero.

- 5 Los presentes inventores han descubierto que una combinación de diferentes materiales de polipropileno ofrece características sorprendentemente interesantes para aplicaciones de tuberías. Por tanto, la presente invención proporciona una mezcla de polipropileno que comprende un componente (A) que es un copolímero de propileno y un
 10 componente (B) que es un homo o copolímero de propileno diferente. El uso de β -nucleación no es necesario y no se emplea de acuerdo con la presente invención. En una realización, el componente (A) tiene regio-defectos 2,1 de más del 0,4 % y el componente (B) tiene regio-defectos 2,1 del 0,4 % o menos determinados por espectroscopia de RMN-¹³C. En una realización alternativa, el componente (A) se produce con un sistema catalizador de sitio único, tal como un sistema catalizador de metalloceno y el componente (B) se produce con un sistema catalizador de Ziegler-Natta. El componente (A), que normalmente tiene un MFR más alto, contribuye a través de la estructura controlada del polímero a la resistencia a la fluencia de la mezcla de polipropileno. El componente (B), que normalmente tiene
 15 un MFR más bajo y un peso molecular más alto también influye positivamente en la resistencia a la fluencia, así como una distribución de peso molecular amplia necesaria para la elaborabilidad.

- Los presentes inventores descubrieron sorprendentemente que las tuberías formadas a partir de la mezcla de polipropileno de la invención muestran una resistencia a la presión claramente mejorada en comparación con los grados de referencia comerciales tales como el homopolímero de propileno o el copolímero aleatorio de propileno.
 20 La presente invención se equilibra ventajosamente y combina las ventajas aportadas por el componente (A) y el componente (B). Especialmente, mejora de forma significativa la resistencia a la presión, en particular a temperaturas más altas, de los tubos formados a partir de la mezcla de polipropileno de la invención. Estos resultados pueden conseguirse sorprendentemente incluso sin el uso de tecnología de nucleación, especialmente sin nucleación β .

- 25 En consecuencia, la presente invención se refiere en una realización a una mezcla de polipropileno que comprende:
- (a) Componente (A) que es un copolímero de propileno y una α -olefina C₄-C₁₂, y que tiene regio-defectos 2,1, especialmente regio-defectos 2,1 eritro, de más del 0,40 % determinados por espectroscopía de RMN-¹³C, en la que el componente (A) tiene un MFR₂ a 230 °C de acuerdo con la norma ISO 1133 de 0,25 a 10 g/10 min, y
 - (b) Componente (B) que es un homo o copolímero de propileno que tiene regio-defectos 2,1 especialmente regio-defectos 2,1 eritro, del 0,40 % o menos determinados por espectroscopía de RMN-¹³C,

en la que la mezcla de polipropileno no está β -nucleada.

En una realización alternativa, la presente solicitud se refiere a una mezcla de polipropileno que comprende:

- (a) Componente (A) que es un copolímero de propileno y una α -olefina C₄-C₁₂ hecho con un sistema catalizador de sitio único, y
- (b) Componente (B) que es un homo o copolímero de propileno hecho con un catalizador de Ziegler-Natta,

en la que la mezcla de polipropileno no está β -nucleada.

La presente invención también se refiere al uso de la mezcla de polipropileno anterior para la fabricación de tuberías tales como tuberías de una sola capa o una capa de una tubería multicapa.

- 40 La presente invención también incluye tuberías que comprenden la mezcla de polipropileno anterior. Estas tuberías normalmente muestran un rendimiento en el ensayo de presión medido de acuerdo con la norma ISO 1167 de:

- (a) al menos 400 h a 5 MPa y 95 °C (diámetro de la tubería 32 mm; espesor de la pared 3 mm), preferentemente al menos 900 h, y/o
- (b) al menos 6000 h a 3,5 MPa y 95 °C (diámetro de la tubería 32 mm; espesor de la pared 3 mm), y/o
- (c) al menos 3000 h a 16 MPa y 20 °C (diámetro de la tubería 32 mm; espesor de la pared 3 mm).

- 45 Se describen realizaciones adicionales de la presente invención en la siguiente descripción detallada y en las reivindicaciones dependientes.

Componente (A)

- La mezcla de polipropileno de acuerdo con la presente invención comprende como una fracción esencial un copolímero de propileno como componente (A). El copolímero de propileno como componente (A) es un copolímero de propileno que tiene regio-defectos 2,1, especialmente regio-defectos 2,1 eritro, de más del 0,40 %, determinado
 50

por espectroscopía de RMN-¹³C.

La expresión "regio defectos" define la suma de los regio-defectos 2,1 eritro, los regio-defectos 2,1 treo y regio-defectos de isomerización 3,1. La expresión "regio-defectos 2,1" define la suma de regio-defectos 2,1 eritro y regio-defectos 2,1 treo. En cualquier parte de la presente invención la cantidad de regio defectos se proporciona como un porcentaje en promedio con respecto a todo el propeno insertado, es decir, la suma de todas las unidades de propeno insertadas en 1,2, 2,1 y 3,1 en la cadena de polímero. Los regio-defectos aislados, es decir, relacionados con grupos no terminales, en los polipropilenos, pueden ser de tres tipos diferentes, a saber, regio-defectos 2,1-eritro (2,1e), 2,1-treo (2,1t) y de isomerización 3,1. Una descripción detallada de la estructura y el mecanismo de formación de regio-defectos en polipropileno puede encontrarse en *Chemical Reviews* 2000,100(4), páginas 1316-1327. Pueden prepararse polipropilenos que tengan dichos regio-defectos, por ejemplo, mediante el uso de un catalizador de metalloceno simétrico-C₂, iso-específico, para proporcionar una microestructura diferente en comparación con los polipropilenos preparados usando catalizadores de Ziegler-Natta (ZN). La presencia de dichos regio-defectos normalmente puede usarse para identificar un polipropileno como se produce con un catalizador de metalloceno. El regio-defecto más común, presente en casi todos los polipropilenos isotácticos producidos con catalizadores de metalloceno altamente iso-específicos, es el defecto 2,1e.

Mediante la introducción de defectos en la cadena polimérica, tales como comonómeros, estéreo-errores o regio-defectos, pueden modificarse las propiedades físicas del polipropileno. En particular, mediante el aumento de la cantidad de defectos de cadena, puede reducirse la cristalinidad y el punto de fusión de polipropileno. Dichos defectos de la cadena pueden introducirse por copolimerización (introducción de unidades de comonómeros en la cadena) o mediante la modificación de la estructura química del catalizador (es decir, la modificación de su selectividad) con el fin de permitir que se formen más estereo- o regio-defectos durante la polimerización.

Por tanto, como alternativa, el copolímero de propileno como componente (A) puede definirse como un copolímero de propileno hecho con un sistema catalizador de sitio único.

Se describen en el presente documento sistemas de catalizador de sitio único conocidos en la técnica. Los sistemas de catalizador de sitio único pueden comprender, por ejemplo, un catalizador de metalloceno.

En una realización preferida, el copolímero de propileno como componente (A) que tiene regio-defectos 2,1, especialmente regio-defectos 2,1 eritro, de más del 0,40 % se hace con un sistema catalizador de sitio único, por ejemplo con un catalizador de metalloceno.

Además, se prefiere que el copolímero de propileno como componente (A) tenga regio-defectos 2,1 eritro de más del 0,40 %, determinado por espectroscopía de RMN-¹³C. Aún más preferentemente, el copolímero de propileno como componente (A) tiene regio-defectos 2,1, especialmente regio-defectos 2,1 eritro, del 0,60 % o más, más preferentemente tiene regio-defectos 2,1, especialmente regio-defectos 2,1 eritro, del 0,70 % o más.

El copolímero de propileno como componente (A) tiene un MFR₂ a 230 °C de acuerdo con la norma ISO 1133 de 0,25 a 10,0 g/10 min, de 0,5 a 9,0 g/10 min o de 1,0 a 8,0 g/10 min.

Preferentemente, el copolímero de propileno como componente (A) tiene una temperatura de fusión (T_f) medida de acuerdo con la norma ISO 11357-3 en el intervalo de 125 a 160 °C, más preferentemente en el intervalo de 128 a 155 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 135 a 155 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 135 a 160 °C, como en el intervalo de 140 a 155 °C.

Adicionalmente el copolímero de propileno como componente (a) puede definirse por el contenido soluble en xileno frío (XCS, del inglés *xylene cold soluble*). En consecuencia, el copolímero de propileno como componente (A) se caracteriza preferentemente por un contenido soluble en xileno frío (XCS) inferior al 25,0 % en peso, más preferentemente inferior al 22,0 % en peso, aún más preferentemente igual o inferior al 20,0 % en peso, aún más preferentemente inferior al 16,0 % en peso. Por tanto, se aprecia en particular que el copolímero de propileno como componente (A) tiene un contenido soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 0,5 al 25,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 20,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 16,0 % en peso.

La cantidad soluble en xileno frío (XCS) indica adicionalmente que el copolímero de propileno como componente (A) está preferentemente libre de cualquier componente de polímero elastomérico, como un caucho de etileno propileno. En otras palabras, el copolímero de propileno como componente (A) no deberá ser un polipropileno heterofásico, es decir, un sistema que consiste en una matriz de polipropileno en la que se dispersa una fase elastomérica. Dichos sistemas se caracterizan por un contenido soluble en xileno frío relativamente alto. En consecuencia, en una realización preferida el copolímero de propileno como componente (A) es un polímero semicristalino y monofásico, es decir, ninguna fase diferente es, por ejemplo, visible por microscopía de alta resolución, como la microscopía electrónica o microscopía de fuerza de barrido.

El componente (A) es un copolímero de propileno que comprende unidades de propileno y unidades de comonomero. Los comonomeros adecuados incluyen una α -olefina C_4 a C_{12} .

Este copolímero de polipropileno como componente (A) puede ser un copolímero que contenga del 90,0 al 99,8 % en moles, preferentemente del 94,0 al 99,8 % en moles, más preferentemente del 95,5 al 99,8 % en moles de propileno y del 0,2 al 10 % en moles, preferentemente del 0,2 al 6,0 % en moles, más preferentemente del 0,2 al 4,5 % en moles de una o más de una α -olefina C_4 a C_{12} , preferentemente una α -olefina C_4 a C_{12} lineal. Más preferentemente, los comonomeros del componente (A) se seleccionan entre α -olefinas C_4 a C_{10} , como α -olefinas C_4 a C_{10} lineales, aún más preferentemente entre α -olefinas C_4 a C_8 , como α -olefinas C_4 a C_8 lineales, aún más preferentemente entre α -olefinas C_4 a C_6 , como α -olefinas C_4 a C_6 lineales, tales como 1-buteno o 1-hexeno.

En una realización preferida adicional, el componente (A) tiene un contenido de comonomeros del 1,0 % en moles o más, preferentemente del 1,5 % en moles o más, más preferentemente del 2,0 % en moles o más. El límite superior de la cantidad de comonomeros es preferentemente del 6 % en moles o menos, más preferentemente del 4,5 % en moles o menos, aún más preferentemente del 3,0 % en moles o menos. En consecuencia, se prefiere que el componente (A) tenga un contenido de comonomeros en el intervalo del 1,0 al 6,0 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 1,5 al 4,5 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo del 2,0 al 3,0 % en moles.

La α -olefina C_4 a C_{12} se selecciona preferentemente entre 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Se prefiere en particular 1-buteno o 1-hexeno, especialmente 1-hexeno.

Por tanto son comonomeros preferidos 1-buteno y 1-hexeno o mezclas de los mismos.

Sin embargo, se prefiere más que el copolímero de propileno no comprenda un comonomero o comonomeros adicionales, por ejemplo, 1-hexeno o 1-buteno es el único comonomero del copolímero de propileno (copolímero de propileno-hexeno o de propileno-buteno binario).

Se prefiere en particular el copolímero de propileno-1-hexeno binario.

Como se ha establecido anteriormente, el un comonomero como, por ejemplo, 1-hexeno es obligatorio, mientras que pueden haber otras α -olefinas adicionalmente presentes. Sin embargo la cantidad de α -olefinas adicionales preferentemente no superará la cantidad del comonomero obligatorio en el copolímero de propileno del componente (A). Preferentemente, no hay otros comonomeros aparte de las α -olefinas C_4 a C_{12} descritas anteriormente presentes en el copolímero de propileno del componente (A). Aún más preferentemente el copolímero de propileno del componente (A) es un copolímero de propileno con un comonomero seleccionado entre el grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Se prefiere en particular 1-buteno o 1-hexeno. Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno del componente (A) sea un copolímero de propileno-hexeno. Un copolímero de propileno de este tipo como se define en este párrafo, preferentemente un copolímero de propileno con solo un comonomero adicional, tiene un contenido de comonomero del 1,0 % en moles o más, preferentemente del 1,5 % en moles o más, más preferentemente del 2,0 % en moles o más. El límite superior de la cantidad de comonomero en el copolímero de propileno, preferentemente en el copolímero de propileno con solo un comonomero adicional, es preferentemente del 6,0 % en moles o menos, más preferentemente del 4,5 % en moles o menos, aún más preferentemente del 3,0 % en moles o menos. En consecuencia, se prefiere que el componente (A) como un copolímero de propileno con solo un comonomero adicional tenga un contenido de comonomero, especialmente el contenido de 1-hexeno, en el intervalo del 1,0 al 6,0 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 1,5 al 4,5 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo del 2,0 al 3,0 % en moles.

Más preferentemente, el copolímero de propileno del componente (A) definido anteriormente consiste en la incorporación de comonomero asilado solamente. De este modo, el copolímero de propileno de acuerdo con la presente invención tiene una distribución de comonomeros aleatoria de unidades de α -olefina como se ha descrito anteriormente, tal como 1-hexeno o 1-buteno si está presente con unidades de una segunda α -olefina, como se ha definido anteriormente, para proporcionar un terpolímero aleatorio.

Adicionalmente, se prefiere que el copolímero de propileno del componente (A) sea un copolímero de propileno isotáctico. Por tanto, se prefiere que el copolímero de propileno tenga un contenido bajo de estereo defectos y, por tanto, una isotacticidad de tríada relativamente alta, es decir, [mm] mayor del 94 %, más preferentemente mayor del 95 %, aún más preferentemente mayor del 97 % y todavía más preferentemente mayor del 99 %.

Además, el copolímero de propileno del componente (A) puede ser unimodal o multimodal, como bimodal. En una realización, el copolímero de propileno del componente (A) es bimodal.

La modalidad del copolímero de propileno del componente (A) puede referirse a la distribución de peso de la cantidad de comonomero y/o en la distribución de peso molecular bimodal en las cadenas de polímero individuales.

Preferentemente, el componente (A) de copolímero de propileno tiene una distribución de peso multimodal, más preferentemente bimodal, en el comonomero, como 1-hexeno. Como se explicará a continuación, los componentes poliméricos de la presente invención pueden producirse en un proceso en etapas secuenciales, usando reactores en configuración en serie y operando en diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico puede tener su propio contenido de comonomeros, por ejemplo, un contenido de 1-hexeno, en el que el contenido de comonomeros, por ejemplo, el contenido en hexeno, de cada fracción puede ser diferente uno de otro. Un polímero de este tipo, producido en dos o más etapas en serie, se denomina bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

En una realización, el copolímero de propileno del componente (A) es al menos un copolímero de propileno bimodal, más preferentemente es un copolímero de propileno bimodal, que comprende una primera fracción que es la fracción pobre en comonomero y una segunda fracción que es la fracción rica en comonomero. En otras palabras, se prefiere que el contenido de comonomero de la primera fracción sea menor que el contenido de comonomero de la segunda fracción. Por tanto, se prefiere que el contenido de comonomero, como 1-hexeno, entre la primera fracción y la segunda fracción se diferencie en al menos un 1,5 % en moles, más preferentemente en al menos un 2,0 % en moles, aún más preferentemente difieren del 1,0 al 5,0 % en moles, aún más preferentemente difieren del 1,5 al 4,5 % en moles, como del 2,0 al 4,0 % en moles.

Por tanto, en una realización, el copolímero de propileno del componente (A) es al menos un copolímero de propileno bimodal, más preferentemente es un copolímero de propileno bimodal, que comprende una primera fracción que tiene un contenido de α -olefinas C_4 - C_{12} , como de 1-hexeno, del 0,2 al 2,5 % en moles, preferentemente del 0,2 al 2,0 % en moles y una segunda fracción que tiene un contenido de α -olefinas C_4 - C_{12} , como de 1-hexeno, de más del 2,5 al 6,0 % en moles, preferentemente del 3,0 al 5,0 % en moles.

Preferentemente, la relación de peso entre la primera fracción y la segunda fracción del copolímero de propileno del componente (A) es de 30/70 a 70/30, más preferentemente de 40/60 a 60/40, como de 45/55 a 55/45 [1ª fracción/2ª fracción].

Además, el componente (A) como se ha definido anteriormente puede producirse en un proceso de polimerización en presencia del sistema catalizador como se define a continuación.

El equipo del proceso de polimerización puede comprender cualquier reactor de polimerización de diseño convencional para la producción del componente (A). Para el propósito de la presente invención "reactor de suspensión" designa cualquier reactor, tal como un reactor de tanque agitado continuo o de lote simple o reactor de bucle, que opere en masa o en suspensión y en el que el polímero se forme en forma de partículas. "En masa" significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60 % en peso de monómero. De acuerdo con una realización preferida el reactor de suspensión comprende (o es) un reactor de bucle en masa. Por "reactor de fase gaseosa" se entiende cualquier reactor de lecho mezclado mecánicamente o fluido. Preferentemente, el reactor de fase gaseosa comprende un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s.

De este modo, el sistema reactor de polimerización puede comprender uno o más reactores de suspensión de tanque agitado convencionales, como se describe en el documento WO 94/26794, y/o uno o más reactores de fase gaseosa.

Preferentemente, los reactores utilizados se seleccionan entre el grupo de los reactores de bucle y de fase gaseosa y, en particular, el proceso emplea al menos un reactor de bucle y al menos un reactor de fase gaseosa. También es posible usar varios reactores de cada tipo, por ejemplo, un reactor de bucle y dos o tres reactores de fase gaseosa o dos reactores de bucle y un reactor de fase gaseosa, en serie.

Además de los reactores de polimerización reales utilizados para la producción del componente (A) el sistema de reacción de polimerización también puede incluir varios reactores adicionales, tales como pre- y/o post-reactores. Los pre-reactores incluyen cualquier reactor para la pre-polimerización del catalizador con propileno. Los post-reactores incluyen reactores utilizados para modificar y mejorar las propiedades del producto polimérico.

Todos los reactores del sistema reactor se disponen preferentemente en serie.

El reactor de fase gaseosa puede ser un reactor de lecho fluido, aunque pueden usarse otros tipos de reactores de fase gaseosa. En un reactor de lecho fluido, el lecho consiste en las partículas de polímero formadas y en crecimiento, así como el catalizador todavía activo va junto con la fracción de polímero. El lecho se mantiene en un estado fluido mediante la introducción de componentes gaseosos, por ejemplo un monómero en dicho caudal que hará que las partículas actúen como un fluido. El gas fluidificador también puede contener gases transportadores inertes, como el nitrógeno y también el hidrógeno como modificador. El reactor de fase gaseosa fluida puede estar equipado con un mezclador mecánico.

El reactor de fase gaseosa utilizado puede operarse en el intervalo de temperaturas de 50 a 115 °C, preferentemente entre 60 y 110 °C y la presión de reacción entre 5 y 50 bar (0,5-5 MPa) y la presión parcial de monómero entre 2 y 45 bar (0,2-4,5 MPa).

- 5 La presión del efluente, es decir, el producto de polimerización que incluye el medio de reacción gaseoso, puede liberarse después del reactor de fase gaseosa con el fin de separar opcionalmente parte de los componentes volátiles gaseosos y posibles del producto, por ejemplo, en un tanque ultrarrápido. La corriente superior o parte de la misma se recircula al reactor.

Pueden producirse polímeros multimodales de acuerdo con varios procesos que se describen, por ejemplo, en el documento WO 92/12182, el documento EP 0 887 379 y el documento WO 98/58976.

- 10 Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso en "fase gaseosa en bucle", tal como el desarrollado por Borealis (conocido como tecnología BORSTAR®), descrito por ejemplo en la bibliografía de patentes, tal como en el documento EP 0 887 379 o en el documento WO 92/12182.

La polimerización tiene lugar en presencia de un sistema catalizador de sitio único sólido (CSU), dicho sistema catalizador de sitio único sólido comprende

- 15 (i) un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en la que

- "M" es circonio (Zr) o hafnio (Hf),
 cada "X" es independientemente un σ -ligando aniónico monovalente,
 20 cada "Cp'" es un ligando orgánico de tipo ciclopentadienilo seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido o sin sustituir, dichos ligandos orgánicos se coordinan con el metal de transición (M),
 "R" es un grupo de unión bivalente que une dichos ligandos orgánicos (Cp'),
 "n" es 1 o 2, preferentemente 1, y

- 25 (ii) opcionalmente un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), preferentemente un cocatalizador (Co) que comprende un compuesto de Al.

- En una realización específica, el sistema catalizador de sitio único sólido tiene una porosidad medida de acuerdo con la norma ASTM 4641 de menos de 1,40 ml/g y/o un área superficial medida de acuerdo con la norma ASTM D 3663 de menos de 25 m²/g. Preferentemente, el sistema catalizador sólido (SCS) tiene un área superficial inferior a 15 m²/g, incluso inferior a 10 m²/g y mucho más preferentemente inferior a 5 m²/g, que es el límite de medición más bajo. El área superficial de acuerdo con la presente invención se mide de acuerdo con la norma ASTM D 3663 (N₂). Como alternativa o adicionalmente, se apreciará que el sistema catalizador de sitio único sólido tiene una porosidad inferior a 1,30 ml/g y más preferentemente inferior a 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido de acuerdo con la norma ASTM 4641 (N₂). En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método
 30 aplicado de acuerdo con la norma ASTM 4641 (N₂).

Además, el sistema catalizador de sitio único sólido tiene normalmente un tamaño medio de partícula de no más de 500 μ m, es decir, preferentemente en el intervalo de 2 a 500 μ m, más preferentemente de 5 a 200 μ m. En particular, se prefiere que el tamaño medio de partícula sea inferior a 80 μ m, aún más preferentemente inferior a 70 μ m. Un intervalo preferido para el tamaño medio de partícula es de 5 a 70 μ m o incluso de 10 a 60 μ m.

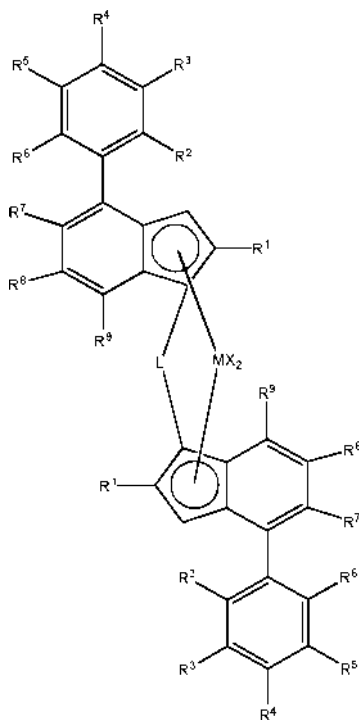
- 40 Como se ha establecido anteriormente el metal de transición (M) es circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferentemente circonio (Zr).

- La expresión " σ -ligando" se entiende en toda la descripción de una manera conocida, es decir, un grupo unido al metal mediante un enlace sigma. De este modo, los ligandos aniónicos "X" puede ser independientemente halógeno o pueden seleccionarse independientemente entre el grupo que consiste en un grupo R', OR', SiR'₃, OSiR'₃, OSO₂CF₃, OCOR', SR', NR'₂ o PR'₂ en los que R' es independientemente hidrógeno, un alquilo-C₁-C₂₀, alquienilo-C₂-C₂₀, alquinilo-C₂-C₂₀, cicloalquilo-C₃-C₁₂, arilo-C₆-C₂₀, arilalquilo-C₇-C₂₀, alquilarilo-C₇-C₂₀, arilalquienilo-C₈-C₂₀, lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos, en los que el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos pertenecientes a los grupos 14 a 16. En una realización preferida, los ligandos aniónicos "X" son idénticos y son o bien halógeno, como Cl, o metilo o bencilo.

Un ligando aniónico monovalente preferido es halógeno, en particular cloro (Cl). El ligando o ligandos de tipo ciclopentadienilo sustituido puede tener uno o más sustituyentes que se seleccionan entre el grupo que consiste en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo-C₁-C₂₀, alquenilo-C₂-C₂₀, alquinilo-C₂-C₂₀, cicloalquilo-C₃-C₂₀, como cicloalquilo-C₅-C₂₀ sustituido con alquilo-C₁-C₂₀, arilo-C₆-C₂₀, alquilo-C₁-C₂₀ sustituido con cicloalquilo-C₅-C₂₀ en el

- 5 que el resto cicloalquilo está sustituido con alquilo-C₁-C₂₀, arilalquilo-C₇-C₂₀, cicloalquilo-C₃-C₁₂ que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomos en el resto de anillo, heteroarilo-C₆-C₂₀, haloalquilo-C₁-C₂₀, -SiR³₃, -SR³, -PR³₂ o -NR³₂, cada R³ es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo alquilo-C₁-C₂₀, alquenilo-C₁-C₂₀, alquinilo-C₂-C₂₀, cicloalquilo-C₃-C₁₂ o arilo C₆-C₂₀) o, por ejemplo, en el caso de -NR³₂, los dos sustituyentes R³ pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.
- 10 Adicionalmente "R" de la fórmula (I) es preferentemente una unión de 1 a 4 átomos, siendo dichos átomos independientemente un átomo o átomos carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), mediante el cual cada uno de los átomos de la unión pueden soportar sustituyentes independientemente, tales como hidrocarbilo-C₁-C₂₀, tri(alquil-C₁-C₂₀)sililo, tri(alquil-C₁-C₂₀)siloxi y más preferentemente "R" es una unión de un solo átomo, como,
- 15 por ejemplo, -SiR³₃, en el que cada R³ es independientemente alquilo-C₁-C₂₀, alquenilo-C₂-C₂₀, alquinilo-C₂-C₂₀, cicloalquilo-C₃-C₁₂, arilo-C₆-C₂₀, alquilarilo o arilalquilo, o un resto tri(alquil-C₁-C₂₀)sililo, tal como trimetilsililo-, o los dos R³ pueden ser parte de un sistema de anillo que incluye el átomo de unión de Si.

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



en la que

- 20 M es circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferentemente circonio (Zr),

X son ligandos con un enlace σ al metal "M", preferentemente aquellos como se han definido anteriormente para la fórmula (I), preferentemente cloro (Cl) o metilo (CH₃), prefiriéndose especialmente el primero,

- 25 R¹ son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y se seleccionan entre el grupo que consiste en alquilo-C₁-C₂₀ lineal saturado, alquilo-C₁-C₂₀ lineal insaturado, alquilo-C₁-C₂₀ ramificado saturado, alquilo-C₁-C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y arilalquilo C₇-C₂₀, conteniendo opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferentemente son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y son hidrocarbilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, más preferentemente son iguales o diferentes entre sí, preferentemente iguales, y son alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado,

- 30 R² a R⁶ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo-C₁-C₂₀ lineal saturado, alquilo-C₁-C₂₀ lineal insaturado, alquilo-C₁-C₂₀ ramificado saturado, alquilo-C₁-C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y arilalquilo C₇-C₂₀, conteniendo opcionalmente uno

o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferentemente son iguales o diferentes entre sí y son hidrocarbilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, más preferentemente son iguales o diferentes entre sí y son alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado,

R^7 y R^8 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo- C_1-C_{20} lineal saturado, alquilo- C_1-C_{20} lineal insaturado, alquilo- C_1-C_{20} ramificado saturado, alquilo- C_1-C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} , conteniendo opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR^{10}_3 , GeR^{10}_3 , OR^{10} , SR^{10} y NR^{10}_2 , en los que

R^{10} se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo- C_1-C_{20} lineal saturado, alquilo- C_1-C_{20} lineal insaturado, alquilo- C_1-C_{20} ramificado saturado, alquilo- C_1-C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo- C_3-C_{20} , arilo- C_6-C_{20} , alquilarilo- C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20} , conteniendo opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), y/o

R^7 y R^8 siendo parte opcionalmente de un sistema de anillo de carbono- C_4-C_{20} junto con los carbonos de indenilo a los que están unidos, preferentemente un anillo C_5 , opcionalmente un átomo de carbono puede estar sustituido con un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

R^9 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo- C_1-C_{20} lineal saturado, alquilo- C_1-C_{20} lineal insaturado, alquilo- C_1-C_{20} ramificado saturado, alquilo- C_1-C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo- C_3-C_{20} , arilo- C_6-C_{20} , alquilarilo- C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20} , OR^{10} y SR^{10} , preferentemente R^9 son iguales o diferentes entre sí y son H o CH_3 , en el que R^{10} se define como anteriormente,

L es un grupo bivalente que une los dos ligandos de indenilo, siendo preferentemente una unidad $C_2R^{11}_4$ o un SiR^{11}_2 o GeR^{11}_2 , en el que,

R^{11} se selecciona entre el grupo que consiste en H, alquilo- C_1-C_{20} lineal saturado, alquilo- C_1-C_{20} lineal insaturado, alquilo- C_1-C_{20} ramificado saturado, alquilo- C_1-C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo- C_3-C_{20} , arilo- C_6-C_{20} , alquilarilo- C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20} , conteniendo opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferentemente $Si(CH_3)_2$, $SiCH_3C_6H_{11}$ o $SIPH_2$, en los que C_6H_{11} es ciclohexilo.

Preferentemente, el compuesto de metal de transición de fórmula (II) es simétrico- C_2 o pseudo-simétrico- C_2 . 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 mismo.

Preferentemente, los restos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan entre el grupo que consiste en alquilo- C_1-C_{10} lineal saturado, alquilo- C_1-C_{10} lineal insaturado, alquilo- C_1-C_{10} ramificado saturado, alquilo- C_1-C_{10} ramificado insaturado y arilalquilo C_7-C_{12} . Incluso más preferentemente los restos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan entre el grupo que consiste en alquilo- C_1-C_6 lineal saturado, alquilo- C_1-C_6 lineal insaturado, alquilo- C_1-C_6 ramificados saturados, alquilo- C_1-C_6 ramificado insaturado y arilalquilo- C_7-C_{10} . Aún más preferentemente, los restos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan entre el grupo que consiste hidrocarbilo- C_1-C_4 lineal o ramificado, tal como, por ejemplo, metilo o etilo.

Preferentemente, los restos R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí y alquilo- C_1-C_4 lineal saturado o alquilo- C_1-C_4 ramificado saturado. Incluso más preferentemente los restos R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí, más preferentemente iguales, y se seleccionan entre el grupo que consiste en metilo, etilo, iso-propilo y terc-butilo.

Preferentemente R^7 y R^8 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre hidrógeno y metilo, o que son parte de un anillo de 5-metileno incluyendo los dos carbonos del anillo de indenilo a los que están unidos. En otra realización preferida, R^7 se selecciona entre OCH_3 y OC_2H_5 y R^8 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 una segunda realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilandiil bis(2-metil-4-fenil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)circonio.

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

Como requisito adicional, el sistema catalizador de sitio único sólido de acuerdo con la presente invención puede comprender un catalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo el cocatalizador (Co) comprende un compuesto de Al. Son ejemplos de dicho cocatalizador (Co) compuestos de organoaluminio, tales como compuestos de aluminóxano.

Dichos compuestos de Al, preferentemente aluminóxanos, pueden usarse como el único compuesto en el cocatalizador (Co) o junto con otro compuesto o compuestos cocatalizadores. Por tanto, aparte de o además de los compuestos de Al, es decir, los aluminóxanos, pueden usarse otros compuestos cocatalizadores que forman complejos de cationes, como compuestos de boro. Dichos cocatalizadores están disponibles en el mercado o pueden prepararse de acuerdo con la bibliografía de la técnica anterior. Preferentemente, sin embargo, en la fabricación del sistema catalizador sólido solamente se emplean compuestos de Al como cocatalizador (Co).

Son cocatalizadores (Co) preferidos en particular los aluminóxanos, en particular los alquilaluminóxanos- C_1 a C_{10} , más en particular metilaluminóxano (MAO).

Preferentemente, el compuesto de organocirconio de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema catalizador de sitio único sólido representan al menos el 70 % en peso, más preferentemente al menos el 80 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 90 % en peso, incluso aún más preferentemente al menos el 95 % en peso del sistema catalizador sólido.

Por tanto, se aprecia que el sistema catalizador de sitio único sólido se caracteriza por el hecho de que está autosoportado, es decir, no comprende ningún vehículo catalíticamente inerte, como por ejemplo sílice, alúmina o $MgCl_2$ o material polimérico poroso, que de otro modo se usa habitualmente en sistemas catalizadores heterogéneos, es decir, el catalizador no está soportado sobre ningún soporte o vehículo externo. Como consecuencia de eso, el sistema catalizador de sitio único sólido está autosoportado y tiene un área superficial relativamente baja.

En una realización, el sistema catalizador de sitio único sólido se obtiene mediante la tecnología de emulsión/solidificación, cuyos principios básicos se describen en el documento WO 03/051934. Este documento se incluye adjunto al presente documento en su totalidad por referencia.

Por tanto, el sistema catalizador de sitio único sólido está preferentemente en forma de partículas sólidas de catalizador, obtenibles mediante un proceso que comprende las etapas de

a) preparar una solución de uno o más componentes del catalizador;

b) dispersar dicha solución en un segundo disolvente para formar una emulsión en la que dichos uno o más componentes del catalizador están presentes en las gotitas de la fase dispersa,

c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotitas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

Preferentemente, se usa un primer disolvente, más preferentemente un primer disolvente orgánico, para formar dicha solución. Aún más preferentemente el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que consiste en un alcano lineal, alcano cíclico, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

Además, el segundo disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte a los componentes del catalizador. El segundo disolvente puede ser inmiscible con la solución de los componentes del catalizador al menos en las condiciones (como la temperatura) durante la etapa de dispersión. La expresión "inmiscible con la solución de catalizador" significa que el segundo disolvente (fase continua) es totalmente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir, no totalmente miscible con la solución de fase dispersa.

Preferentemente, el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, incluso más preferentemente el disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semi-, altamente o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. Se prefiere en particular, que dicho disolvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferentemente perfluoroalcanos-, alquenos- o cicloalcanos- C_3 - C_{30} , más preferidos perfluoroalcanos-, alquenos- o cicloalcanos- C_4 - C_{10} , particularmente preferidos perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro(metilciclohexano) o perfluoro(1,3-dimetilciclohexano) o una mezcla de los mismos. Además se prefiere que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersa sea un sistema bi- o multifásico tal como se conoce en la técnica. Puede usarse un emulsionante para formar y estabilizar la emulsión. Después de la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma in situ a partir de componentes del catalizador en dicha solución.

En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser, por ejemplo, un tensioactivo basado en hidrocarburos opcionalmente interrumpidos con (a) un heteroátomo o heteroátomos, preferentemente hidrocarburos halogenados que tengan opcionalmente un grupo funcional, preferentemente hidrocarburos semi-, altamente o perfluorados como se conocen en la técnica. Como alternativa, el agente emulsionante puede prepararse durante la preparación de la emulsión, por ejemplo, por reacción de un precursor de tensioactivo con un compuesto de la solución de catalizador. Dicho precursor de tensioactivo puede ser un hidrocarburo halogenado con al menos un grupo funcional, por ejemplo, un alcohol C_1-C_n (adecuadamente C_4-C_{30} o C_5-C_{15}) altamente fluorado (por ejemplo, heptanol, octanol o nonanol altamente fluorados), un óxido (por ejemplo propenóxido) o un éster de acrilato que reacciona, por ejemplo, con un componente cocatalizador, tal como aluminóxano para formar el tensioactivo "real".

En principio puede usarse cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotitas dispersadas. De acuerdo con una realización preferente, la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por tanto, la emulsión sometida a cambio de temperatura gradual de hasta 10 °C/min, preferentemente de 0,5 a 6 °C/min y más preferentemente de 1 a 5 °C/min. Incluso más preferentemente, la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40 °C, preferentemente de más de 50 °C en menos de 10 segundos, preferentemente en menos de 6 segundos.

Para detalles, realizaciones y ejemplos adicionales del sistema de fase continua y dispersa, el método de formación de la emulsión, el agente emulsionante y los métodos de solidificación se hace referencia, por ejemplo, a la solicitud de patente internacional WO 03/051934 citada anteriormente.

Todas o parte de las etapas de preparación pueden hacerse de una manera continua. Se hace referencia al documento WO 2006/069733 que describe principios de dichos métodos de preparación continuos o semicontínuos de los tipos de catalizadores sólidos, preparados de acuerdo con el método de emulsión/solidificación.

Los componentes catalíticos descritos anteriormente se preparan de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 01/48034.

De acuerdo con la presente invención, el componente (A) normalmente no es ningún sistema heterofásico sino más bien comprende solamente una fase única.

Componente (B)

El segundo componente esencial de la mezcla de polipropileno de acuerdo con la presente invención es un homo- o copolímero de propileno como componente (B). El componente (B) tiene regio-defectos 2,1, especialmente regio-defectos 2,1 eritro, del 0,40 % o menos y/o se producen usando un catalizador de Ziegler-Natta. Además, el componente (B) puede emplearse para mejorar la capacidad de extrusión del componente (A) mediante la ampliación de la distribución del peso molecular en términos de índice de polidispersidad IP de toda la composición.

Por tanto, el componente (B) puede ser un homopolímero o copolímero de propileno, que puede producirse con cualquier catalizador de Ziegler-Natta adecuado conocido en el estado de la técnica. En otra realización, el componente (B) tiene regio-defectos 2,1, especialmente regio-defectos 2,1 eritro, del 0,30 % o menos como se determina por espectroscopía de RMN-¹³C, preferentemente tiene regio-defectos 2,1 especialmente regio-defectos 2,1 eritro, del 0,20 % o menos. En una realización preferida adicional, no hay regio-defectos 2,1 detectables, especialmente regio-defectos 2,1 eritro, en el componente (B) detectable.

Se conocen catalizadores de Ziegler-Natta adecuados en la técnica. Por ejemplo, se describen catalizadores de Ziegler-Natta adecuados para proporcionar el componente (B) de acuerdo con la presente invención en el documento EP 1 448 631, en el documento EP 2 014 715 y en el documento EP 2 279 216.

El MFR₂ del componente (B) es normalmente inferior al MFR₂ del componente (A). De este modo, el MFR₂ puede ser de 0,03 a menos de 10 g/10 min, tal como de 0,03 a 4,0 g/10 min. Preferentemente, el componente (B) tiene un MFR₂ a 230 °C de acuerdo con la norma ISO 1133 de menos de 2,0 g/10 min, preferentemente de 1,0 g/10 min o menos, más preferentemente de 0,6 g/10 min o menos, tal como de 0,03 a 2,0 g/10 min o de 0,1 a 1,0 g/10 min.

Sólo tiene que tenerse en cuenta que mediante la adición del componente (B) al componente (A) el MFR₂ global de la mezcla como se define a continuación debe estar dentro de los intervalos deseados con el fin de lograr las propiedades deseadas de la mezcla. De este modo, el MFR₂ del componente (B) depende también de la cantidad de componente (B) añadido y el MFR₂ final deseado de la mezcla.

Si se usa un copolímero de propileno como componente (B), este copolímero de polipropileno es un copolímero que contiene del 90,0 al 99,8 % en moles, preferentemente del 93,0 al 99,5 % en moles, más preferentemente del 95,0 al

99,0 % en moles de propileno y del 0,2 al 10 % en moles, preferentemente del 0,5 al 7,0 % en moles, más preferentemente del 1,0 al 5,0 % en moles de uno o más de etileno o una α -olefina C_4-C_8 . La α -olefina C_4-C_8 se selecciona preferentemente entre 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. En particular se prefiere 1-buteno o 1-hexeno.

5 Por tanto, son comonómeros preferidos el etileno, 1-buteno y 1-hexeno o mezclas de los mismos. Sin embargo, se prefiere más que el copolímero de propileno no comprenda un comonómero o comonómeros adicionales, por ejemplo, 1-hexeno o 1-buteno o etileno es el único comonómero del copolímero de propileno (copolímero de propileno-hexeno o propileno-buteno o propileno-etileno binario). Un copolímero de propileno-etileno binario se menciona en particular.

10 Si se usa un homopolímero de propileno como componente (B), este homopolímero contiene más del 99,8 % en moles de unidades de propileno, más preferentemente contiene el 100 % en moles de unidades de propileno, es decir, no contiene unidades de comonómero detectables. En general, se prefiere de acuerdo con la presente invención que el componente (B) sea un homopolímero de propileno.

15 Además, se prefiere que el componente (B) tenga un índice de polidispersidad (P_m/P_n) de al menos 3,0, más preferentemente de al menos 3,2, incluso más preferentemente en el intervalo de 3,0 a 8,0, aún más preferentemente en el intervalo de 3,2 a 5,0.

Además, en una realización adicionalmente preferida el componente (B) tiene un contenido soluble en xileno frío (XS) del 10 % en peso o menos, más preferentemente del 6,0 % en peso o menos, aún más preferentemente del 4,0 % en peso o menos, tal como del 0,5 al 10 % en peso o del 1,0 al 6,0 % en peso.

20 La cantidad contenido soluble en xileno frío (XCS) indica adicionalmente que el copolímero de propileno como componente (B) está preferentemente libre de cualquier componente de polímero elastomérico, como un caucho de etileno propileno. En otras palabras, el copolímero de propileno como componente (B) no será un polipropileno heterofásico, es decir, un sistema que consiste en una matriz de polipropileno en la que se dispersa una fase elastomérica. Dichos sistemas se caracterizan por un contenido soluble en xileno frío relativamente alto. En
25 consecuencia, en una realización preferida el copolímero de propileno como componente (B) es un polímero semicristalino y monofásico, es decir, por ejemplo, no existen fases diferentes visibles por microscopía de alta resolución, como la microscopía electrónica o la microscopía de fuerza de barrido.

Preferentemente, el copolímero de propileno como componente (B) tiene una temperatura de fusión (T_f) medida de acuerdo con la norma ISO 11357-3 en el intervalo de 150 a 170 °C, más preferentemente en el intervalo de 155 a 168°C, aún más preferentemente en el intervalo de 158 a 166 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 160 a 166 °C.

Mezcla de polipropileno

Preferentemente, la mezcla de polipropileno de la presente invención comprende el componente (A) y el componente (B) sustancialmente como los únicos componentes poliméricos de dicha mezcla, es decir, la mezcla
35 puede comprender aditivos adicionales pero ningún otro polímero adicional o sólo una pequeña cantidad de un (tercer) polímero adicional, es decir, sólo hasta el 5 % en peso, preferentemente sólo hasta el 2,5 % en peso basado en la mezcla del componente (A) y (B) y el polímero adicional. De este modo, los dos componentes poliméricos, es decir, el componente (A) y el componente (B), representan juntos preferentemente al menos el 90 % en peso, más preferentemente al menos el 95 % en peso, aún más preferentemente al menos el 97 % en peso hasta el 99 % en
40 peso, de la mezcla de polipropileno, mientras que la parte restante, es decir, preferentemente no más del 10 % en peso, más preferentemente no más del 5 % en peso, aún más preferentemente no más del 3 % en peso, como el 1 % en peso de la mezcla de polipropileno representa aditivos como es habitual en la técnica, como, por ejemplo, cargas, antioxidantes, estabilizantes, neutralizantes de ácidos, adyuvantes de procesamiento, agentes antiestáticos, agentes antibloqueo, pigmentos y agentes de refuerzo, proporcionados opcionalmente en una matriz polimérica. Sin
45 embargo, puesto que la mezcla de polipropileno de acuerdo con la presente invención no está β -nucleada, no se incluye ningún agente de β -nucleación. Los aditivos anteriores pueden añadirse junto con hasta un 2 % en peso (basado en el peso total de la composición), preferentemente hasta el 1,5 % en peso de un polímero adicional como se ha esbozado anteriormente.

Por tanto, la mezcla de polipropileno de la presente invención comprende preferentemente, consiste esencialmente
50 en o consiste en:

- a) del 90 al 99 % en peso de una mezcla del componente (A) y el componente (B)
- b) del 1 al 10 % en peso de aditivos que comprenden

- b₁) del 0 al <2 % en peso, preferentemente del 0 al <1,5 % en peso de un tercer polímero, más preferentemente ningún tercer polímero
 b₂) opcionalmente uno o más aditivos adicionales habituales en la técnica, excepto agentes de β-nucleación, que están excluidos.

5 Dicho polímero adicional, respectivamente el tercero, se introduce normalmente en la mezcla mediante el uso de mezclas madre que comprenden los aditivos. Por tanto el polímero adicional, respectivamente el tercero, puede ser cualquier polímero utilizado en la técnica para preparar dichas mezclas madre.

La expresión "β-nucleación" se conoce en la técnica en relación con la modificación de las propiedades del polímero. Los ejemplos de agentes de β-nucleación conocidos que están excluidos de acuerdo con la presente invención, comprenden:

(1) compuestos de diamida de tipo derivado de ácidos dicarboxílicos a partir de cicloalquil-C₅-C₈ monoaminas o monoaminas aromáticas-C₆-C₁₂ y ácidos dicarboxílicos alifáticos-C₅-C₈, cicloalifáticos-C₅-C₈ o ácidos dicarboxílicos aromáticos-C₆-C₁₂, por ejemplo

- 15 • compuestos de N,N'-di-cicloalquil-C₅-C₈-2,6-naftaleno dicarboxamida tales como N,N'-d ciclohexil-2,6-naftaleno dicarboxamida y N,N'-d ciclooctil-2,6-naftaleno dicarboxamida,
- compuestos de N,N'-di-cicloalquil-C₅-C₈-4,4-bifenildicarboxamida tales como N,N'-d ciclohexil-4,4-bifenildicarboxamida y N,N'-d ciclopentil-4,4-bifenil-dicarboxamida,
- compuestos de N,N'-di-cicloalquil-C₅-C₈-tereftalamida tales como N,N'-d ciclohexil-tereftalamida y N,N'-d ciclopentil-tereftalamida,
- 20 • compuestos de N,N'-di-cicloalquil-C₅-C₈-1,4-ciclohexanodicarboxamida tales como N,N'-d ciclohexil-1,4-ciclohexanodicarboxamida y N,N'-d ciclohexil-1,4-ciclo-pentanodicarboxamida,

(2) compuestos de diamida de tipo derivado de diamina a partir de ácidos cicloalquil-C₅-C₈ monocarboxílicos o ácidos monocarboxílicos aromáticos-C₆-C₁₂ y diaminas cicloalifáticas-C₅-C₈ o diaminas aromáticas-C₆-C₁₂, por ejemplo

- 25 • compuestos de N,N'-arilen-C₆-C₁₂-bis-benzamida tales como N,N'-p-fenilen-bis-benzamida y N,N'-1,5-naftalen-bis-benzamida,
- compuestos de N,N'-cicloalquil-C₅-C₈-bis-benzamida tales como N,N'-1,4-ciclopentano-bisbenzamida y N,N'-1,4-ciclohexano-bisbenzamida,
- 30 • compuestos de N,N'-p-arileno-C₆-C₁₂-bis-cicloalquilcarboxamida-C₅-C₈ tales como N,N'-1,5-naftalen-bis-ciclohexanocarboxamida y N,N'-1,4-fenilen-bis-ciclohexano-carboxamida, y
- compuestos de N,N'-cicloalquil-C₅-C₈-bis-ciclohexanocarboxamida tales como N,N'-1,4-ciclopentano-bis-ciclohexanocarboxamida y N,N'-1,4-ciclohexano-bis-ciclohexanocarboxamida,

(3) compuestos de diamida de tipo derivados de aminoácidos a partir de la reacción de amidación de alquilo-C₅-C₈-alquilo, cicloalquilo-C₅-C₈ o arilaminoácidos-C₆-C₁₂, cloruros del ácido alquil-C₅-C₈-, cicloalquil-C₅-C₈-monocarboxílico o cloruros del ácido monocarboxílico aromáticos-C₆-C₁₂ y alquil-C₅-C₈-, cicloalquil-C₅-C₈-monoaminas o monoaminas aromáticas-C₆-C₁₂, por ejemplo

- N-fenil-5-(N-benzoilamino)pentanoamida y N-ciclohexil-4-(N-ciclohexil-carbonilamino)benzamida,

(4) compuestos de tipo quinacridona, por ejemplo, quinacridona, dimetilquinacridona y dimetoxiquinacridona,

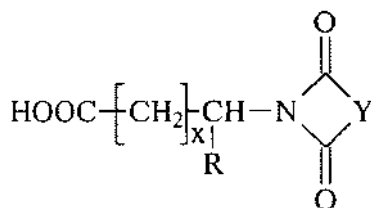
40 (5) compuestos de tipo quinacridonaquinona, por ejemplo quinacridonaquinona, un cristal mixto de 5,12-dihidro(2,3b)acridina-7,14-diona con quino(2,3b)acridina-6,7,13,14-(5H,12H)-tetrona y dimetoxiquinacridonaquinona,

(6) compuestos de tipo dihidroquinacridona, por ejemplo dihidroquinacridona, dimetoxidihidroquinacridona y dibenzodihidroquinacridona,

45 (7) sales de ácidos dicarboxílicos de metales del grupo IIa del sistema periódico, por ejemplo, la sal de calcio del ácido pimérico y la sal de calcio del ácido subérico,

(8) mezclas de ácidos dicarboxílicos y sales de metales del grupo IIa del sistema periódico,

(9) sales de metales del grupo IIa del sistema periódico e imido ácidos de fórmula



en la que $x =$ de 1 a 4; R se selecciona entre H, -COOH, alquilo-C₁-C₁₂, cicloalquilo-C₅-C₈ o arilo-C₆-C₁₂, e Y se selecciona entre alquilo-C₁-C₁₂, cicloalquilo-C₅-C₈ o restos C₆-C₁₂-aromáticos bivalentes sustituidos con arilo-C₆-C₁₂, por ejemplo, sales de calcio de ftaloilglicina, hexahidroftaloilglicina, N-ftaloilalanina y/o N-4-metilftaloilglicina.

- 5 Adicionalmente se prefiere que la composición de polipropileno en sí tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 0,3 g/10 min a 10 g/10 min, preferentemente de 0,3 g/10 min a 8 g/10 min, más preferentemente de 0,3 g/10 min a 6 g/10 min, como de 0,4 g/10 min a 4 g/10 min.

En el polipropileno de acuerdo con la presente invención, la relación de peso del componente (A) al componente (B) es preferentemente de 5:95 a 95:5, más preferentemente es de 8:92 a 92:8, incluso más preferentemente es de 10:90 a 90:10.

La mezcla final de polipropileno deberá ser adecuada como material para tuberías. De este modo, la mezcla debe cumplir las normas en este campo. Para conseguir los requisitos definidos en las normas, y para que por otra parte sea económicamente procesable, se ha descubierto que la mezcla debe tener un índice de polidispersidad (Pm/Pn) de al menos 3,0, más preferentemente de al menos 3,2, aún más preferentemente en el intervalo de 3,0 a 8,0, todavía más preferentemente en el intervalo de 3,2 a 5,0.

La mezcla de polipropileno de la presente invención se ha desarrollado en particular para mejorar las propiedades de las tuberías, en particular en términos de muy buen rendimiento de fluencia, manteniendo las otras propiedades, como la resistencia a la deformación y la resistencia al impacto, en un nivel alto. Por tanto, la presente invención también se refiere al uso de la mezcla de polipropileno de la presente invención como parte de una tubería, como una tubería a presión, y para la fabricación de tuberías. Además se aprecia que la mezcla de polipropileno permite proporcionar tuberías que tengan un rendimiento a la fluencia muy bueno. En particular, la presente invención también se refiere al uso de una mezcla de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para la fabricación de tuberías de una sola capa o una capa de una tubería multicapa.

Por tanto, se prefiere que la mezcla de polipropileno y/o las tuberías, respectivamente, a base de la mezcla de polipropileno tiene/tienen un rendimiento en el ensayo de presión medido de acuerdo con ISO 1167 de:

- (a) al menos 400 h a 5 MPa y 95 °C (diámetro de la tubería 32 mm; espesor de la pared 3 mm), preferentemente al menos 900 h y/o
- (b) al menos 6000 h a 3,5 MPa y 95 °C (diámetro de la tubería 32 mm; espesor de la pared 3 mm), y/o
- (c) al menos 3000 h a 16 MPa y 20 °C (diámetro de la tubería 32 mm; espesor de la pared 3 mm).

En consecuencia, la presente invención se refiere especialmente a tuberías, especialmente a tuberías de una sola capa o a tuberías multicapa. Más preferentemente, las tuberías, como las tuberías de una sola capa, o al menos una capa, preferentemente una capa, de las tuberías multicapa comprenden al menos el 60,0 % en peso, más preferentemente al menos el 80,0 % en peso, aún más preferentemente al menos el 90 % en peso, aún más preferentemente al menos el 95,0 % en peso, como que consiste, en la mezcla de polipropileno de la presente invención.

El término "tubería" como se usa en el presente documento pretende abarcar artículos huecos que tengan una longitud mayor que el diámetro. Además el término "tubería" también abarcará piezas suplementarias como empalmes, válvulas y todas las piezas que son habitualmente necesarias para, por ejemplo, un sistema de tuberías de agua caliente.

Las tuberías de acuerdo con la invención también abarcan tuberías de una sola capa y tuberías multicapa, donde por ejemplo una capa comprende la mezcla de polipropileno de la presente invención y una o más capas adicionales son capas de metal, capas de adhesivo u otras capas habituales en la técnica.

La mezcla del componente (A) con el componente (B) puede realizarse por métodos conocidos por sí mismos, por ejemplo, mediante la mezcla del componente (A) con el componente (B) en la relación de peso deseada usando un proceso discontinuo o uno continuo. Como ejemplos de mezcladoras discontinuas típicas pueden mencionarse el Banbury y el molino de rodillos calentados. Las mezcladoras continuas se ejemplifican por el mezclador Farrel, la co-amasadora Buss y las extrusoras de un sol tornillo o de doble tornillo, preferentemente se usa una extrusora de

doble tornillo de co-rotación o contra-rotación. También es posible usar una extrusora de un solo tornillo tal como la co-amasadora Buss, es decir, una mezcladora de un solo tornillo con una extrusora de tornillo único de descarga corriente abajo incluyendo una unidad de microgranulación. También pueden usarse mezcladoras estáticas tales como Kenics, Koch, etc.

- 5 En el caso de que se produzcan tuberías de la mezcla de polipropileno de la invención, después de la fabricación de la mezcla de polipropileno de la invención siguen las siguientes etapas. En general, la mezcla de polipropileno inventiva se extruye y posteriormente se conforma en una tubería o rodea un conductor o varios conductores.

10 En consecuencia, la tubería de la presente invención se produce preferentemente plastificando en primer lugar la mezcla de polipropileno de la presente invención en una extrusora a temperaturas en el intervalo de 200 a 300 °C y después extruyendo a través de un troquel anular y enfriando. Las extrusoras para producir la tubería pueden ser extrusoras de un solo tornillo con una relación L/D de 20 a 40 o extrusoras de doble tornillo o cascadas de extrusoras de homogenización (de un solo tornillo o de doble tornillo). Opcionalmente, pueden usarse adicionalmente una bomba de fusión y/o una mezcladora estática entre la extrusora y el cabezal del troquel de anillo. Son posibles troqueles en forma de anillo con diámetros que varían de aproximadamente 16 a 2000 mm e incluso más grandes.

15 La masa fundida que llega de la extrusora se distribuye primero encima de una sección transversal anular a través de orificios dispuestos cónicamente y después se alimenta a la combinación núcleo/troquel a través de un distribuidor helicoidal o pantalla. Si es necesario, pueden instalarse adicionalmente anillos restrictores u otros elementos estructurales para asegurar el flujo uniforme de la masa fundida, antes de la salida de la boquilla. Después de dejar el troquel anular, la tubería se saca sobre un mandril de calibración, normalmente acompañado de enfriamiento de la tubería por enfriamiento por aire y/o enfriamiento por agua, opcionalmente también con enfriamiento por agua interior.

La presente invención se describirá ahora en mayor detalle mediante los ejemplos que se proporcionan a continuación.

25 Ejemplos

1. Definiciones/Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación son aplicables a la anterior descripción general de la invención así como a los ejemplos a continuación a menos que se defina lo contrario.

Cuantificación de la microestructura del homopolímero de polipropileno mediante espectroscopía de RMN

30 Se usó la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar la isotacticidad y el contenido de regio-defectos de los homopolímeros de polipropileno. Los espectros cuantitativos de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se registraron en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 operando a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de excitación selectiva de 10 mm optimizado para ^{13}C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Esta configuración se eligió principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de la tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules* 30 (1997) 6251). Se empleó excitación de un solo pulso convencional utilizando el esquema de desacoplamiento NOE y WALTZ16 bi-nivel (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 11289). Se obtuvo un total de 8192 transitorios (8k) por espectro. Los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativos se procesaron, se integraron y las propiedades cuantitativas relevantes se determinaron a partir de las integrales usando programas informáticos patentados. Todos los desplazamientos químicos se referencian internamente a la señal del metilo de la pentada isotáctica mmmm a 21,85 ppm.

La distribución de la tacticidad se cuantificó mediante la integración de la región del metilo entre 23,6 y 19,7 ppm corrigiendo cualquier sitio no relacionado con las estereosecuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules* 30 (1997) 6251). La pentada de isotacticidad se determinó mediante la integración directa de la región del metilo y se expresó ya sea como la fracción molar o el porcentaje de pentada isotáctica mmmm con respecto a todas las pentadas estéricas, es decir, $[\text{mmmm}] = \text{mmmm} / \text{suma de todas las pentadas estéricas}$. Cuando fue necesario las integrales se corrigieron por la presencia de sitios no asociados directamente a las pentadas estéricas.

Se observaron señales características correspondientes a la inserción de propeno regio irregular (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253). La presencia de propeno insertado secundariamente en forma de regio defectos 2,1 eritro se indicó por la presencia de las dos señales de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó por la presencia de otras señales características. La cantidad de regio defectos 2,1 eritro se cuantificó usando la integral promedio (e) de los sitios e6 y e8 observados a 17,7 y 17,2 ppm, respectivamente, es decir, $e = 0,5 * (e6 + e8)$. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regio irregularidad (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253). La cantidad de propeno primario (p) insertado se cuantificó basándose en la integral de todas las señales en la región del metilo (CH₃) de 23,6 a 19,7 ppm prestando atención a la corrección de otras especies incluidas en la integral no relacionadas con la inserción primaria y de las señales de la inserción primaria excluidas de esta región de manera que $p = CH_3 + 2 * e$. El contenido relativo de un tipo específico de regio defecto se expresó como la fracción molar o el porcentaje de dicho regio defecto con respecto a todas las formas de inserción de propeno observadas, es decir, la suma de todas las unidades de propeno insertado primario (1,2), secundario (2,1) y terciario (3,1), por ejemplo, $[21e] = e / (p + e + t + i)$. La cantidad total de propeno insertado secundario en forma de regio defectos 2,1-eritro o 2,1-treo se cuantificó como la suma de todas dichas unidades regio irregulares, es decir, $[21] = [21e] + [21t]$.

Cuantificación de la microestructura del copolímero por espectroscopía de RMN

Se usó la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar la isotacticidad, la regio-regularidad, el contenido de comonómeros y la distribución de comonómeros de los copolímeros, específicamente de los copolímeros de propeno-co-1-hexeno. Los espectros cuantitativos de RMN ¹³C{¹H} se registraron en el estado fundido usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 operando a 500,13 y 125,76 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de giro de ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizado para ¹³C a 180 °C usando gas nitrógeno para todos los neumáticos. Se compactaron aproximadamente 200 mg de material en un rotor de MAS de circona de diámetro exterior de 7 mm y se centrifugaron a 4 kHz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta sensibilidad necesaria para la identificación rápida y la cuantificación exacta (Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006, 207, 382; Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2007, 208:2128; Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polymer* 50 (2009) 2373; Parkinson, M., Hubner, G., Fonseca, I. *ACS Symposium Series*, Vol. 1077, Capítulo 24, páginas 401-415). Se empleó excitación de un solo pulso convencional utilizando el NOE a retrasos de reciclaje cortos (Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004, 37, 813; Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006, 207, 382) y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT (Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239; Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S.P., *Mag. Res. in Chem.* 2007 45, S1, S198). Se obtuvo un total de 1024 transitorios (1k) por espectro. Los espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativos se procesaron, se integraron y las propiedades cuantitativas relevantes se determinaron a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos se referencian internamente a la pentada isotáctica del metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

La distribución de la tacticidad se cuantificó mediante la integración de la región del metilo entre 23,6 y 19,7 ppm corrigiendo cualquier sitio no relacionado con las estereosecuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules* 30 (1997) 6251). La triada de isotacticidad se determinó mediante la integración directa de la región del metilo y se expresó ya sea como la fracción molar o el porcentaje de triada isotáctica mm con respecto a todas las triadas estéricas, es decir, $[mm] = mm / \text{suma de todas las triadas estéricas}$. Cuando fue necesario las integrales se corrigieron por la presencia de sitios no asociados directamente a las triadas estéricas.

Se observaron señales características correspondientes a la inserción de propeno regio irregular (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253). La presencia de propeno insertado secundariamente en forma de regio defectos 2,1 eritro se indicó por la presencia de las dos señales de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó por la presencia de otras señales características. La cantidad de regio defectos 2,1 eritro se cuantificó usando la integral promedio (e) de los sitios e6 y e8 observados a 17,7 y 17,2 ppm, respectivamente, es decir, $e = 0,5 * (e6 + e8)$. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regio irregularidad (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253). La cantidad de propeno primario (p) insertado se cuantificó basándose en la integral de todas las señales en la región del metilo (CH₃) de 23,6 a 19,7 ppm prestando atención a la corrección de otras especies incluidas en la integral no relacionadas con la inserción primaria y de las señales de la inserción primaria excluidas de esta región de manera que $p = CH_3 + 2 * e$. El contenido relativo de un tipo específico de regio defecto se expresó como la fracción molar o el porcentaje de dicho regio defecto con respecto a todas las formas de inserción de propeno observadas, es decir, la suma de todas las unidades de propeno insertado primario (1,2), secundario (2,1) y terciario (3,1), por ejemplo, $[21e] = e / (p + e + t + i)$. La cantidad total de propeno insertado secundario en forma de regio defectos 2,1-eritro o 2,1-treo se cuantificó como la suma de todas dichas unidades regio irregulares, es decir, $[21] = [21e] + [21t]$.

Se observaron señales características correspondientes a la inserción de 1-hexeno. La presencia de copolimerización de 1-hexeno se indicó por la presencia de las señales de metilo y metileno a 13,9 y 34,0 ppm, respectivamente y se confirmó por la presencia de otras señales características. La cantidad de incorporación de comonomero aislado (PPHPP) se cuantificó usando la integral del sitio α B4 observado a 44,1 ppm, es decir, $H = \alpha B4/2$. No se observaron señales indicativas de doble incorporación de 1-hexeno consecutiva o no consecutiva y el contenido total de comonomero 1-hexeno se calculó basándose solo en el contenido de incorporación de hexeno aislado es decir $H_{total} = H$. Se sugirió una distribución de comonomero estadística a partir de la distribución de 1-hexeno presente como aislado (PPHPP) y la doble incorporación consecutiva (PPHHPP), es decir $HH < H^2$. El contenido de comonomero se calculó como la fracción molar o porcentaje de 1-hexeno incorporado en el copolímero con respecto a todo el monómero presente en el copolímero es decir, $[H] = H_{total} / (P_{total} + H_{total})$ donde fue la cantidad total de propeno en el copolímero se cuantificó como la suma de toda la inserción de propeno primaria (1,2) y regio-irregular, es decir, $P_{total} = p + e + t + i$. El contenido de comonomero en porcentaje en peso se calculó a partir de la fracción molar de la manera habitual, es decir, $[\% \text{ en peso de H}] = 100 * ([H] * 84,16) / (([H] * 84,16) + ((1 - [H]) * 42,08))$.

Peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio en peso (M_w) e índice de polidispersidad (P_n/P_n)

Se determinaron los promedios de peso molecular (P_m , P_n), la distribución de peso molecular (DPM) y su amplitud, descrita por el índice de polidispersidad, $IPD = P_m/P_n$ (en el que P_n es el peso molecular promedio en número y P_m es el peso molecular promedio en peso) mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) de acuerdo con la norma ISO 16014-4:2003 y la norma ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento PolymerChar GPC, equipado con detector de infrarrojos (IR) con 3 columnas Olexis y 1 columna Olexis Guardia de Polymer Laboratories y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 2,6-Di- terc-butil-4-metil-fenol 250 mg/l) como disolvente a 160 °C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 μ l de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró utilizando una calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) de DPM estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol. Se usaron constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP como se describe por la norma ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5,0-9,0 mg de polímero en 8 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) durante 2,5 horas para PP o 3 horas para PE a 160 °C máx., con agitación suave continua en el inyector automático del instrumento de CPG.

La fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (XS, % en peso): La cantidad de polímero soluble en xileno se determina a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; primera edición; 2005-07-01. El MFR₂ se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga). El índice de fluidez es aquella cantidad de polímero en gramos que el aparato de ensayo estandarizado a la norma ISO 1133 extruye en 10 minutos a una temperatura de 230 °C con una carga de 2,16 kg.

La Temperatura de fusión T_f , temperatura de cristalización T_c , se mide con calorimetría diferencial de barrido (CDB) Mettler TA820 en muestras de 5-10 mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión durante las exploraciones de enfriamiento y calentamiento a 10 °C/min entre 30 °C y 225 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de las endotermias y las exotermias.

El rendimiento del ensayo de presión se mide de acuerdo con la norma ISO 1167. En este ensayo, una muestra se expone a un estrés circunferencial constante (aro) de 16 MPa (para los copolímeros de PP), respectivamente 21 MPa (para los homopolímeros de PP) a una temperatura elevada de 20 °C en agua-en-agua o 4,2 MPa (para copolímeros de PP) respectivamente 3,5 MPa (para homopolímeros de PP) a una temperatura de 95 °C en agua-en-agua. Se registra el tiempo en horas hasta el fallo. Los ensayos se realizaron en tuberías producidas en un equipo de extrusión de tuberías convencional, las tuberías tienen un diámetro de 32 mm y un espesor de pared de 3 mm.

Porosidad: BET con gas N₂, norma ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de la muestra: a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

Área de uperficie: BET con gas N₂, norma ASTM 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de la muestra: a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

B. Ejemplos

Componente A

El catalizador utilizado se describe en el Ejemplo 1 del documento EP 1 741 725 A1

Tabla 1: Componente A: Condiciones del proceso y propiedades

Bucle		
Temperatura	[°C]	70,0
MFR ₂	[g/10 min]	4,6
División	[% en peso]	49,1
Contenido de C ₆	[% en peso]	1,4
Contenido de C ₂	[% en peso]	-
1ª Fase gaseosa		
Temperatura	[°C]	85
División	[% en peso]	50,9
MFR ₂	g/10 min	4,3
1ª Fase gaseosa		
Contenido de C ₆	[% en peso]	4,3
Contenido de C ₂	[% en peso]	-
2,1e	[%]	0,75
Tf	[°C]	147
XCS	[% en peso]	1,08

Componente B**Tabla 2:** Propiedades del Componente B

MFR ₂	g/10 min	0,3
Contenido de C ₆	[% en peso]	-
Contenido de C ₂	[% en peso]	-
2,1e	[%]	0
Tf	[°C]	163
XCS	[% en peso]	3,0

- 5 Se usaron las composiciones que comprenden solamente el componente (A) o solamente el componente (B), así como una composición que comprende solamente el copolímero de propileno aleatorio RA130E como composiciones de referencia. RA130E está disponible en el mercado de Borealis AG y tiene un MFR₂ a 230 °C de 0,25 g/10 min. Este producto se usa industrialmente para la fabricación de tuberías.

Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1 a 3

- 10 Se extruyeron tuberías con un diámetro de 32 mm y un espesor de pared de 3 mm usando RA130E, componente (A), componente (B), así como mezclas del componente (A) y el componente (B). Los resultados obtenidos en el ensayo de presión de la tubería a diferentes presiones y temperaturas (promedio de dos muestras) se muestran en la tabla 2.

Tabla 3:

		E1	E2	EC1	EC2	EC3
Componente (A)	[% en peso]	10	90	-	100	-
Componente (B)	[% en peso]	90	10	100	-	-
RA130E	[% en peso]	-	-	-	-	100
MFR ₂	[g/10 min]	0,44	4	0,3	4,3	0,25
Ensayos de presión de tuberías						
5 MPa a 95 °C	[h]	452	>9000	842	0	264
3,5 MPa a 95 °C	[h]	6202	>9000	1872	>9000	>9000
16 MPa a 20 °C	[h]	>13000	3432	>13000	7	31

- 15 La mezcla del ejemplo 1 que comprende el componente (A) y el componente (B) en una relación de peso de 10:90 muestra una resistencia a la presión a temperaturas bajas (20 °C) comparable a la del componente (B) solo superior a 10000 h (aún en marcha). A altas temperaturas (95 °C), sin embargo, la resistencia a la presión aumenta, especialmente a 3,5 MPa, por encima del componente (B) solo. En comparación con el componente (A) solo o el material de tuberías empleado industrialmente RA130E, el ejemplo 1 muestra una mejor resistencia a la presión a todas las temperaturas y presiones.

La mezcla del ejemplo 2 que comprende el componente (A) y el componente (B) en una relación de peso de 90:10 muestra sorprendentemente una buena resistencia a la presión, especialmente a altas temperaturas (95 °C) y a altas presiones. La mezcla supera el rendimiento a altas temperaturas del componente (A) solo, el del componente (B) solo o el del material de tuberías disponible en el mercado RA130E.

- 5 En resumen, la mezcla de la invención, a la vez que mantiene la resistencia a la presión a temperaturas bajas en un nivel satisfactorio, tiene claramente una resistencia mejorada a la presión a altas temperaturas.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polipropileno que comprende:

- 5 (a) Componente (A) que es un copolímero de propileno y una α -olefina C_4-C_{12} , y que tiene regio-defectos 2,1 de más del 0,40 % determinados por espectroscopía de RMN- ^{13}C , en la que el componente (A) tiene un MFR₂ a 230 °C de acuerdo con la norma ISO 1133 de 0,25 a 10 g/10 min, y
(b) Componente (B) que es un homo o copolímero de propileno que tiene regio-defectos 2,1 del 0,40 % o menos determinados por espectroscopía de RMN- ^{13}C ,

en la que la mezcla de polipropileno no está β -nucleada.

2. Una mezcla de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

- 10 (a) Componente (A) que es un copolímero de propileno y una α -olefina C_4-C_{12} hecho con un sistema catalizador de sitio único, y
(b) Componente (B) que es un homo o copolímero de propileno hecho con un catalizador de Ziegler-Natta,

en la que la mezcla de polipropileno no está β -nucleada.

15 3. La mezcla de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente (A) se hace con un sistema catalizador de sitio único y/o el componente (B) se hace con un catalizador de Ziegler-Natta.

4. La mezcla de polipropileno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente (B) tiene un MFR₂ a 230 °C de acuerdo con la norma ISO 1133 de 0,03 a 10 g/10 min, preferentemente de 0,03 a 4,0 g/10 min, más preferentemente de 0,03 a 2,0 g/10 min.

20 5. La mezcla de polipropileno de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación de peso del componente (A) al componente (B) es de 5:95 a 95:5, preferentemente es de 8:92 a 92:8, más preferentemente es de 10:90 a 90:10.

6. La mezcla de polipropileno de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que

- 25 (a) el Componente (A) tiene regio-defectos 2,1 eritro de más del 0,40 % determinados por espectroscopía de RMN- ^{13}C , preferentemente regio-defectos 2,1, especialmente regio-defectos 2,1 eritro del 0,60 % o más, más preferentemente tiene regio-defectos 2,1, especialmente regio-defectos 2,1 eritro del 0,70 % o más
y/o
(b) el Componente (B) tiene regio-defectos 2,1 del 0,30 % o menos determinados por espectroscopía de RMN- ^{13}C , preferentemente tiene regio-defectos 2,1 del 0,20 % o menos.

7. La mezcla de polipropileno de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que

- 30 (a) el componente (A) tiene un contenido de comonómeros del 1 % en moles o más, preferentemente del 1,5 % en moles o más, más preferentemente del 2 % en moles o más,
y/o
(b) los comonómeros del componente (A) se seleccionan entre α -olefinas C_4-C_{10} , preferentemente α -olefinas C_4-C_8 , más preferentemente entre α -olefinas C_4-C_6 ,
35 y/o
(c) el componente (B) es un homopolímero de propileno.

8. La mezcla de polipropileno de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que

(a) el componente (A) se ha producido en presencia de un sistema catalizador de sitio único sólido que comprende un compuesto de metal de transición de fórmula (I)

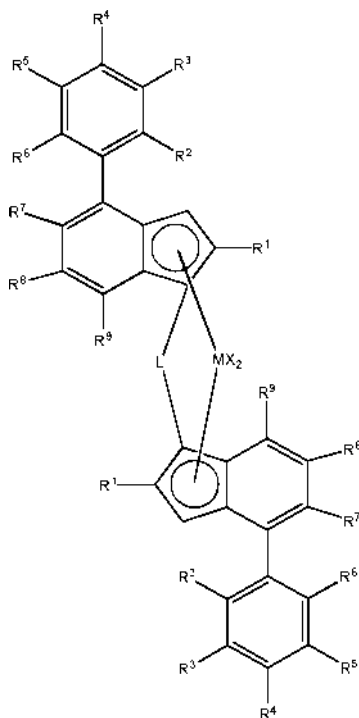


en la que

"M" es circonio (Zr) o hafnio (Hf),
cada "X" es independientemente un σ -ligando aniónico monovalente,
cada "Cp' " es un ligando orgánico de tipo ciclopentadienilo seleccionado independientemente entre el grupo
45 que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo

sustituido o sin sustituir, dichos ligandos orgánicos se coordinan con el metal de transición (M),
 "R" es un grupo de unión bivalente que une dichos ligandos orgánicos (Cp'),
 "n" es 1 o 2, preferentemente 1,
 opcionalmente en combinación con un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la
 tabla periódica (IUPAC), y en la que preferentemente

(b) el metal de transición tiene la fórmula (II)



en la que

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

X son ligandos con un enlace σ al metal "M", como se define para la fórmula (I),

R¹ son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan entre el grupo que consiste en alquilo C₁ a C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁ a C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀ y arilalquilo C₇ a C₂₀, conteniendo opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

R² a R⁶ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁-C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁-C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁-C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y arilalquilo C₇-C₂₀, conteniendo opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

R⁷ y R⁸ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁ a C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁ a C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, conteniendo opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR¹⁰₃, GeR¹⁰₃, OR¹⁰, SR¹⁰ y NR¹⁰₂,

en la que SiR¹⁰₃, GeR¹⁰₃, NR¹⁰₂,

en los que

R¹⁰ se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo C₁ a C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁ a C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, conteniendo opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

y/o

R⁷ y R⁸ siendo parte opcionalmente de un sistema de anillo de carbono C₄ a C₂₀ junto con los carbonos de indenilo a los que están unidos, opcionalmente un átomo de carbono puede estar sustituido con un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

R⁹ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁ a C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁ a C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, OR¹⁰ y

- SR¹⁰,
 en los que R¹⁰ se define como anteriormente,
 L es un grupo bivalente que une los dos ligandos de indenilo, seleccionado entre una unidad C₂R¹¹₄ o un
 SiR¹¹₂ o GeR¹¹₂,
 en los que,
 R¹¹ se selecciona entre el grupo que consiste en H, alquilo C₁ a C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁ a C₂₀ lineal
 insaturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃ a C₂₀,
 arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, conteniendo opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16
 de la Tabla Periódica (IUPAC), y en la que más preferentemente
- (c) el compuesto de metal de transición de fórmula (I) o (II) se selecciona entre dicloruro de rac-
 metil(ciclohexil)silanodiil bis(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)indenil)circonio, dicloruro de rac-dimetilsilandiil bis(2-metil-
 4-fenil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)circonio y dicloruro de rac-dimetilsilandiil bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-
 terc-butilindenil)circonio.
9. La mezcla de polipropileno de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que
- (a) el componente (B) tiene un índice de polidispersidad (Pm/Pn) de al menos 3,0, y/o
 (b) la mezcla de polipropileno tiene un índice de polidispersidad (Pm/Pn) en el intervalo de 3,0 a 8,0.
10. El uso de una mezcla de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9
 para la fabricación de tuberías de una sola capa o una capa de una tubería multicapa.
11. Tuberías que comprenden una mezcla de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1
 a 9.
12. Tuberías de acuerdo con la reivindicación 11, en las que las tuberías son tuberías de una sola capa o tuberías
 multicapa, en las que al menos una capa de las tuberías multicapa comprende una mezcla de polipropileno de
 acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
13. Tuberías de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en las que las tuberías tienen un rendimiento en el ensayo de
 presión medido de acuerdo con la norma ISO 1167 de
- (a) al menos 400 h a 5 MPa y 95 °C (diámetro de la tubería 32 mm; espesor de la pared 3 mm),
 y/o
 (b) al menos 6000 h a 3,5 MPa y 95 °C (diámetro de la tubería 32 mm; espesor de la pared 3 mm),
 y/o
 (c) al menos 3000 h a 16 MPa y 20 °C (diámetro de la tubería 32 mm; espesor de la pared 3 mm).