

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 769**

51 Int. Cl.:

**C08F 297/08** (2006.01)

**C08F 110/06** (2006.01)

**C08L 23/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2014 PCT/EP2014/062023**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14202432**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2014 E 14729319 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 3010947**

54 Título: **Procedimiento para la producción de polipropileno con alta polidispersidad**

30 Prioridad:

**19.06.2013 EP 13172864**

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

**30.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GAHLEITNER, MARKUS;  
HAFNER, NORBERT y  
BERNREITNER, KLAUS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 644 769 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

Procedimiento para la producción de polipropileno con alta polidispersidad

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento que permite que el experto en la técnica produzca polipropileno con alta distribución de peso molecular de manera muy eficiente, por ejemplo con alta productividad. Además, la presente invención se refiere a un nuevo polipropileno.

10 La posibilidad de producir polipropileno con alta polidispersidad se ha investigado durante muchos años. Para obtener una amplia distribución de peso molecular, hasta ahora era necesario producir polipropileno en un procedimiento de polimerización secuencial que comprende varios reactores conectados en serie. Sin embargo, incluso cuando se aplican tales plantas de polimerización, la producción de polipropileno con una distribución de peso molecular extremadamente amplia fracasó debido a la baja actividad en los reactores segundo y tercero.

15 Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento que permita que el experto produzca polipropileno con una distribución de peso molecular bastante amplia sin la necesidad de varios reactores conectados en serie. Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un procedimiento que permita que el experto en la técnica aumente la actividad en el segundo y/o el tercer reactor de polimerización de un procedimiento de polimerización secuencial, que permita a su vez la fabricación de polipropileno con una distribución de peso molecular extremadamente amplia. El hallazgo de la presente invención es que debe realizarse una prepolimerización de propileno en presencia de un catalizador Ziegler-Natta con una alimentación de hidrógeno bastante baja y una baja concentración de cocatalizador. Pueden lograrse resultados mejorados adicionalmente una temperatura de funcionamiento bastante alta, por ejemplo más de 20°C, en el reactor de prepolimerización.

20 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polipropileno en un procedimiento de polimerización que comprende un reactor de prepolimerización (PR) y al menos un reactor de polimerización (R1), en el que la polimerización en el al menos un reactor de polimerización (R1) tiene lugar en presencia de un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), dicho catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) comprende

(a) un procatalizador (PC) que comprende

25 (a1) un compuesto de un metal de transición (TM),

(a2) un compuesto de un metal (M), metal que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC),

(a3) un donador interno de electrones (ID),

(b) un cocatalizador (Co) y

30 (c) un donador externo (ED),

en el que

la razón molar de cocatalizador (Co) con respecto a metal de transición (TM) [Co/TM] es como máximo de 130, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 130, dicho catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) está presente en el reactor de prepolimerización (PR)

35 y

se alimenta propileno (C<sub>3</sub>) y opcionalmente hidrógeno (H<sub>2</sub>) a dicho reactor de prepolimerización (PR) en una razón de alimentación H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> de 0,00 a 0,10 mol/kmol.

Preferiblemente, la temperatura de funcionamiento en el reactor de prepolimerización (PR) está en el intervalo de más de 20°C a 80°C.

40 Con el procedimiento de la invención también puede obtenerse un nuevo polipropileno. Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un nuevo polipropileno que tiene

(a) una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) medida según la norma ISO 1133 de al menos 20 g/10 min;

(b) una razón de peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) con respecto a peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) [M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>] de al menos 10,0 y/o una razón de viscosidad compleja  $\eta^*(0,05 \text{ rad/s})/\eta^*(300 \text{ rad/s})$  de al menos 5,0 y

(c) un contenido de componentes solubles en xileno en frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) de al menos el 2,8% en peso.

Preferiblemente, este polipropileno se obtiene en un procedimiento de polimerización que sólo comprende un reactor de polimerización (R1).

- 5 En lo que sigue, se describirá la invención con más detalle. En primer lugar, se define el procedimiento y posteriormente los polipropilenos que pueden obtenerse con un procedimiento de este tipo.

El procedimiento según la presente invención comprende una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización (PR). De manera posterior a la misma, tiene lugar la polimerización (principal) en el al menos un reactor de polimerización (R1).

- 10 Dependiendo de las propiedades deseadas del polipropileno producido según el procedimiento de la invención, tiene lugar la polimerización (principal) en un reactor de polimerización (R1), en dos reactores de polimerización (R1) y (R2) o en al menos tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), como en tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3) o cuatro reactores de polimerización (R1), (R2), (R3) y (R4). En una realización preferida específica, tiene lugar la polimerización (principal) en un reactor de polimerización (R1). En otra realización preferida, tiene lugar la polimerización (principal) en dos reactores de polimerización (R1) y (R2). En otra realización preferida, tiene lugar la polimerización (principal) en al menos tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), como en tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3) o cuatro reactores de polimerización (R1), (R2), (R3) y (R4).

- 20 Todos los reactores, es decir el reactor de prepolimerización (PR) y los demás reactores de polimerización dispuestos aguas abajo del reactor de prepolimerización (PR), por ejemplo el reactor de polimerización (R1), o los reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), están conectados en serie.

- 25 El término "prepolimerización" así como el término "reactor de prepolimerización (PR)" indica que esto no es la polimerización principal en la que se produce el polipropileno de la presente invención. A su vez en el "al menos un reactor (R1)" tiene lugar la polimerización principal, es decir se produce el polipropileno de la presente invención. Por consiguiente, en el reactor de prepolimerización (PR), es decir en la etapa de prepolimerización, se polimeriza propileno en bajas cantidades para dar el polipropileno (Pre-PP). Normalmente, la razón en peso del polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) y el metal de transición (TM) del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) está por debajo de 100 kg de Pre-PP/g de TM, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 kg de Pre-PP/g de TM, todavía más preferiblemente en el intervalo de 5 a 80 kg de Pre-PP/g de TM, aún más preferiblemente en el intervalo de 10 a 50 kg de Pre-PP/g de TM.

- 30 Además, el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) del polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) es bastante alto. Por tanto, se prefiere que el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) tenga un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de al menos 600.000 g/mol, más preferiblemente de al menos 1.600.000 g/mol, todavía más preferiblemente al menos 3.000.000 g/mol. En realizaciones preferidas, el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) del polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) está en el intervalo de 600.000 a 20.000.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 35 1.600.000 a 16.000.000 g/mol, incluso más preferiblemente en el intervalo de 3.000.000 a 11.000.000 g/mol.

- 40 Un aspecto del presente procedimiento es que debe usarse una razón específica de alimentación de hidrógeno ( $H_2$ ) y propileno ( $C_3$ ) en el reactor de prepolimerización (PR). Por consiguiente, se alimenta el hidrógeno al reactor de prepolimerización (PR) además de propileno en una razón de alimentación  $H_2/C_3$  de 0,00 a 0,10 mol/kmol, preferiblemente de 0,00 a 0,08 mol/kmol, más preferiblemente de 0,00 a 0,04 mol/kmol, todavía más preferiblemente de 0,00 a 0,015 mol/kmol.

La reacción de prepolimerización se lleva a cabo preferiblemente una temperatura de funcionamiento bastante alta, es decir una temperatura de funcionamiento de más de 20 a 80°C, preferiblemente de desde 30 hasta 70°C, y más preferiblemente de desde 40 hasta 65°C.

- 45 La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta como para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por tanto, la presión puede ser de desde 10 hasta 100 bar, por ejemplo de 15 a 70 bar.

- 50 El tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) se define como la razón del volumen de reacción ( $V_R$ ) con respecto a la velocidad de flujo de salida volumétrico del reactor ( $Q_o$ ) (es decir  $V_R/Q_o$ ), es decir  $\tau = V_R/Q_o$  [ $\tau = V_R/Q_o$ ]. En caso de un reactor de bucle, el volumen de reacción ( $V_R$ ) es igual al volumen del reactor.

El tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) en el reactor de prepolimerización (PR) está preferiblemente en el intervalo de 3 a 20 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de más de 4 a 15 min, como en el intervalo de 5 a 12 min.

En una realización preferida, se lleva a cabo la prepolimerización como polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir la fase líquida comprende principalmente propileno, opcionalmente con componentes inertes disueltos en la misma. Además, según la presente invención, puede emplearse una alimentación de hidrógeno (H<sub>2</sub>) durante la prepolimerización tal como se mencionó anteriormente.

5 Tal como se mencionó anteriormente, se lleva a cabo la prepolimerización en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C). Por consiguiente, todos los componentes del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), es decir el procatalizador (PC), el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED), se introducen todos en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, esto no excluirá la opción de que, en una etapa posterior, por ejemplo se añada cocatalizador (Co) adicional en el procedimiento de polimerización, por ejemplo en el primer reactor (R1). En una realización preferida,  
10 el procatalizador (PC), el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) sólo se añaden en el reactor de prepolimerización (PR).

Es posible añadir otros componentes también en la etapa de prepolimerización. Por tanto, puede usarse un aditivo antiestático para impedir que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

15 El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción está dentro de los conocimientos de la técnica.

De manera posterior a la prepolimerización, la mezcla (MI) del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) se transfiere al primer reactor (R1). Normalmente, la cantidad total del polipropileno (Pre-PP) en el polipropileno final (PP) es bastante baja y normalmente de no más del 5,0% en peso, más preferiblemente de no más del 4,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 4,0% en peso, como en el intervalo del 0,2 al 3,0% en peso.  
20

Un requisito adicional de la presente invención es que el procedimiento para la preparación (principal) de polipropileno (PP) comprende un procedimiento de polimerización secuencial que comprende al menos un reactor de polimerización (R1).

En una realización, el procedimiento de polimerización secuencial consiste en un reactor de polimerización (R1).

25 En otra realización, el procedimiento de polimerización secuencial consiste en dos reactores de polimerización (R1) y (R2).

En todavía otra realización, el procedimiento de polimerización secuencial consiste en al menos tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), como que consiste en tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3) o cuatro reactores de polimerización (R1), (R2), (R3) y (R4). Por consiguiente, el procedimiento de polimerización secuencial puede consistir en tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3).  
30

El término "procedimiento de polimerización secuencial" indica que se produce el polipropileno en reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente procedimiento comprende preferiblemente al menos un primer reactor de polimerización (R1), opcionalmente un segundo reactor de polimerización (R2) y opcionalmente un tercer reactor de polimerización (R3). El término "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Eso significa que la expresión "reactor de polimerización" no incluye el reactor de prepolimerización empleado según la presente invención. Por tanto, en el caso en el que el procedimiento "consiste en" tres reactores de polimerización, esta definición no excluye en absoluto que el procedimiento global comprenda la etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" sólo es una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principal.  
35

Por consiguiente, en el al menos un reactor de polimerización (R1), como en el reactor de polimerización (R1) o en los tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), se produce el polipropileno. Por tanto, el polipropileno según esta invención comprende preferiblemente al menos una fracción de polipropileno (PP1), al menos dos fracciones de polipropileno (PP1) y (PP2) o al menos tres fracciones (PP1), (PP2) y (PP3). Más preferiblemente el polipropileno consiste en una fracción de polipropileno (PP1) o consiste en dos fracciones de polipropileno (PP1) y (PP2) o  
40 consiste en tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3). En el caso en el que el polipropileno comprende más de una fracción de polipropileno, se prefiere que estas fracciones difieran en el peso molecular y, por tanto, en la velocidad de flujo del fundido (véase a continuación). El término "consisten en" con respecto a las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) no excluirá la opción de que se añadan aditivos al polipropileno final. El término "consisten en" sólo indicará que el polipropileno no contendrá fracciones de polipropileno adicionales obtenidas mediante el procedimiento de polimerización. Por tanto, si por ejemplo, el polipropileno consiste en una fracción de polipropileno (PP1) que el polipropileno consiste en el polipropileno (Pre-PP) (véase lo comentado a continuación), la fracción de polipropileno (PP1) y aditivos opcionales. Por supuesto, los aditivos también pueden ser polímeros, como es el caso, por ejemplo, para agentes de  $\alpha$ -nucleación, o los aditivos contienen soportes de polímero. En cualquier caso, si el polipropileno consiste en las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) no estará presente polímero  
50

adicional en una cantidad que supera el 5% en peso.

Además de las fracciones definidas en el párrafo anterior, el polipropileno comprende también bajas cantidades del polipropileno (Pre-PP) tal como se definió anteriormente. Según esta invención, el polipropileno (Pre-PP) obtenido en la etapa de prepolimerización se considera preferiblemente que forma parte de la primera fracción de polipropileno (PP1). Por consiguiente, las propiedades definidas para la primera fracción de polipropileno (PP1) en la presente invención son de hecho la combinación del polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización y el polipropileno producido en el primer reactor de polimerización (R1).

El primer reactor de polimerización (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de bucle o reactor discontinuo de tanque agitado simple o continuo que funciona en masa o suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60% (p/p) de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (LR) (en masa).

En caso en el que el procedimiento de polimerización de la presente invención comprende más de un reactor de polimerización (R1), el polipropileno, es decir la primera fracción de polipropileno (PP1) del polipropileno, del primer reactor de polimerización (R1), más preferiblemente suspensión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de polipropileno (PP1) del polipropileno, se alimenta directamente al segundo reactor de polimerización (R2), por ejemplo a un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), sin una etapa de evaporación instantánea entre las etapas. Esta clase de alimentación directa se describe en los documentos EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A y EP 991684 A. Por "alimentación directa" quiere decirse un procedimiento en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir del reactor de bucle (LR), la suspensión de polímero que comprende la primera fracción de polipropileno (PP1) del polipropileno, se dirige directamente al reactor de fase gaseosa de la siguiente etapa.

Alternativamente al párrafo anterior, el polipropileno, es decir la primera fracción de polipropileno (PP1) del polipropileno, del primer reactor de polimerización (R1), más preferiblemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de polipropileno (PP1) del polipropileno, también puede dirigirse a una etapa de evaporación instantánea o a través de una etapa de concentración adicional antes de alimentarse al segundo reactor de polimerización (R2), por ejemplo al primer reactor de fase gaseosa (GPR-1). Por consiguiente, esta "alimentación indirecta" se refiere a un procedimiento en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de bucle (LR), es decir la suspensión de polímero, se alimenta al segundo reactor de polimerización (R2), por ejemplo al primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), mediante una unidad de separación de medio de reacción y el medio de reacción como gas desde la unidad de separación.

Un reactor de fase gaseosa (GPR) según esta invención es preferiblemente un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho fluidizado rápido o un reactor de lecho sedimentado o cualquier combinación de los mismos.

Más específicamente, el segundo reactor de polimerización (R2), el tercer reactor de polimerización (R3) y cualquier reactor de polimerización posterior, si está presente, son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o mezclado mecánicamente. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es reactor del tipo de lecho fluido preferiblemente con un agitador mecánico.

Por tanto, en una realización preferida, el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor de suspensión (SR), como reactor de bucle (LR), mientras que cualquier reactor de polimerización posterior opcional, como el segundo reactor de polimerización (R2) o el tercer reactor de polimerización (R3), son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente procedimiento se usan al menos un reactor, preferiblemente uno, dos o tres reactores de polimerización, concretamente un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) conectados en serie. Antes del reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de prepolimerización según la presente invención.

Tal como se mencionó anteriormente, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), se alimenta al reactor de prepolimerización (PR) y se transfiere posteriormente con el polipropileno (Pre-PP) obtenido en el reactor de prepolimerización (PR) al primer reactor de polimerización (R1).

Un procedimiento en múltiples etapas preferido es un procedimiento "en bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en el documento WO 00/68315.

Un procedimiento en suspensión-fase gaseosa adecuado adicional es el procedimiento Spheripol® de Basell.

En el caso en el que el procedimiento de polimerización consiste en un reactor de polimerización (R1) las condiciones son preferiblemente tal como sigue:

5 La temperatura de funcionamiento en el reactor de polimerización (R1), es decir en el reactor de bucle (LR), preferiblemente en el intervalo de 60 a 100°C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 90°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 70 a 90°C, como en el intervalo de 70 a 80°C.

Normalmente, la presión en el reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), está en el intervalo de desde 20 hasta 80 bar, preferiblemente de 30 a 60 bar.

La razón de alimentación de hidrógeno con respecto a propileno [H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>] al reactor de polimerización (R1) está en el intervalo de 10 a 60 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 50 mol/kmol.

10 El tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) en el reactor de polimerización (R1) es preferiblemente de al menos 20 min, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 60 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 20 a 40 min, como en el intervalo de 20 a 35 min. El tiempo de residencia promedio total ( $\tau$ ) en el procedimiento de polimerización sólo con un reactor de polimerización (R1) es muy similar al tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) en el reactor de polimerización (R1). Por consiguiente, El tiempo de residencia promedio total ( $\tau$ ) en el procedimiento de polimerización que incluye prepolimerización y polimerización principal sólo en un reactor de polimerización está preferiblemente en el intervalo de 20 a 80 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 24 a 55 min, como en el intervalo de 30 a 45 min.

Por consiguiente, el procedimiento según la presente invención sólo con un reactor de polimerización (R1) comprende preferiblemente las siguientes etapas en las condiciones expuestas anteriormente

20 a) en el reactor de prepolimerización (PR) se hace reaccionar propileno en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende el procatalizador (PC), el donador externo (ED) y el cocatalizador (Co), obteniéndose de ese modo una mezcla (MI) del polipropileno producido (Pre-PP) y el catalizador Ziegler-Natta usado (ZN-C),

b) transferir dicha mezcla (MI) que comprende el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) al primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente al reactor de bucle (LR),

25 c) en el reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), se polimeriza(n) propileno y opcionalmente al menos una de otras  $\alpha$ -olefinas, como opcionalmente una  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> distinta de propileno, en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) obteniéndose el polipropileno,

Según un aspecto específico, el procedimiento según la presente invención sólo con un reactor de polimerización (R1) comprende preferiblemente las siguientes etapas en las condiciones expuestas anteriormente

30 (a) en el reactor de prepolimerización (PR) se hace reaccionar propileno en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende el procatalizador (PC), el donador externo (ED) y el cocatalizador (Co), obteniéndose de ese modo una mezcla (MI) del polipropileno producido (Pre-PP) y el catalizador Ziegler-Natta usado (ZN-C),

(b) transferir dicha mezcla (MI) que comprende el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) al primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente al reactor de bucle (LR),

35 (c) en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), se polimeriza propileno en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) obteniéndose el homopolímero de propileno (H-PP).

Después de la polimerización el polipropileno, como el homopolímero de propileno (H-PP), se descarga y se mezcla con aditivos tal como se mencionó anteriormente.

40 El polipropileno, preferiblemente el homopolímero de propileno (H-PP), obtenido mediante un procedimiento de polimerización sólo con un reactor de polimerización (R1) tiene preferiblemente una razón de peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) con respecto a peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) [M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>] de al menos 11,0 y/o una razón de viscosidad compleja  $\eta^*(0,05 \text{ rad/s})/\eta^*(300 \text{ rad/s})$  de al menos 7,0. Se definen propiedades preferidas de dicho polipropileno, preferiblemente de dicho homopolímero de propileno (H-PP), en detalle a continuación (véase la sección polipropileno (PP-I)).

45 En el caso en el que el procedimiento de polimerización consiste en dos reactores de polimerización, concretamente un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2), las condiciones son preferiblemente tal como sigue:

La temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1), es decir en el reactor de bucle (LR), preferiblemente en el intervalo de 60 a 100°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 65 a 90°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 70 a 90°C, como en el intervalo de 70 a 80°C.

5 Se prefiere que la temperatura de funcionamiento del primer reactor de polimerización (R1), es decir del reactor de bucle (LR), sea menor que la temperatura de funcionamiento del segundo reactor de polimerización (R2), es decir del primer reactor de fase gaseosa (GPR1). Preferiblemente, la diferencia de temperatura de funcionamiento está en el intervalo de 2 a 15°C, más preferiblemente en el intervalo de 3 a 10°C.

10 Por consiguiente, se prefiere que la temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de polimerización (R2), de los primeros reactores de fase gaseosa (GPR1), esté en el intervalo de 60 a 100°C, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 95°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 75 a 90°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 78 a 85°C.

15 Normalmente, la presión en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), está en el intervalo de desde 20 hasta 80 bar, preferiblemente de 30 a 60 bar, mientras que la presión en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir en el primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), está en el intervalo de desde 5 hasta 50 bar, preferiblemente de 15 a 35 bar.

Preferiblemente, se añade hidrógeno en cada reactor de polimerización con el fin de controlar el peso molecular, es decir la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub>.

20 Por consiguiente, se prefiere que la razón de alimentación de hidrógeno con respecto a propileno [H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>] al primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 10 a 60 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 50 mol/kmol, y/o la razón de alimentación de hidrógeno con respecto a propileno [H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>] al segundo reactor de polimerización (R2) esté en el intervalo de 10 a 260 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 180 mol/kmol.

25 El tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) en el primer reactor de polimerización (R1) es preferiblemente de al menos 20 min, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 60 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 20 a 40 min, como en el intervalo de 20 a 35 min, y/o el tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) en el segundo reactor de polimerización (R2) es preferiblemente de al menos 30 min, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 120 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 35 a 100 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 40 a 80 min.

30 Además, se prefiere que el tiempo de residencia promedio total ( $\tau$ ) en los dos reactores de polimerización (R1) y (R2) sea como máximo de 300 min, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 300 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 60 a 200 min, más preferiblemente en el intervalo de 60 a 160 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 65 a 140 min.

Por consiguiente, el procedimiento según la presente invención que consiste en dos reactores de polimerización (R1) y (R2) comprende preferiblemente las siguientes etapas en las condiciones expuestas anteriormente

35 (a) en el reactor de prepolimerización (PR) se hace reaccionar propileno en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende el procatalizador (PC), el donador externo (ED) y el cocatalizador (Co), obteniéndose de ese modo una mezcla (MI) del polipropileno producido (Pre-PP) y el catalizador Ziegler-Natta usado (ZN-C),

(b) transferir dicha mezcla (MI) que comprende el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) al primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR),

40 (c) en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), se polimeriza(n) propileno y opcionalmente al menos una de otras  $\alpha$ -olefinas, como opcionalmente una  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> distinta de propileno, en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) obteniéndose una primera fracción de polipropileno (PP1) del polipropileno,

(d) transferir dicha primera fracción de polipropileno (PP1) al segundo reactor de polimerización (R2), preferiblemente al primer reactor de fase gaseosa (GPR-1),

45 (e) en el segundo reactor de polimerización (R2), preferiblemente en el primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), se polimeriza(n) propileno y opcionalmente al menos una de otras  $\alpha$ -olefinas, como opcionalmente una  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> distinta de propileno, en presencia de la primera fracción de polipropileno (PP1) obteniéndose una segunda fracción de polipropileno (PP2) del polipropileno, dicha primera fracción de polipropileno (PP1) y dicha segunda fracción de polipropileno (PP2) forman el polipropileno.

Debido a la transferencia de la primera fracción de polipropileno (PP1) automáticamente también se transfiere el catalizador Ziegler-Natta (ZNC) al siguiente reactor.

Después de la polimerización, el polipropileno se descarga y se mezcla con aditivos tal como se mencionó anteriormente.

5 El polipropileno, preferiblemente el homopolímero de propileno (H-PP), obtenido mediante un procedimiento de polimerización que consiste en un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2) tiene una razón de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) con respecto a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) [ $M_w/M_n$ ] de al menos 10,0 y/o una razón de viscosidad compleja  $\eta^*(0,05 \text{ rad/s})/\eta^*(300 \text{ rad/s})$  de al menos 5,0. Preferiblemente, el polipropileno después del primer reactor de polimerización (R1) tiene una mayor razón de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) con respecto a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) [ $M_w/M_n$ ] que el polipropileno después del segundo reactor de polimerización (R2). Se definen propiedades preferidas de dicho polipropileno, preferiblemente de dicho homopolímero de propileno (H-PP), obtenido mediante un procedimiento de polimerización que consiste en un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2) en detalle a continuación (véase la sección polipropileno (PP-II)).

15 En el caso en el que el procedimiento de polimerización comprende, preferiblemente consiste en, tres reactores de polimerización, concretamente un primer reactor de polimerización (R1), un segundo reactor de polimerización (R2) y un tercer reactor de polimerización (R3), las condiciones son preferiblemente tal como sigue:

La temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1), es decir en el reactor de bucle (LR), preferiblemente en el intervalo de 60 a 100°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 65 a 90°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 70 a 90°C, como en el intervalo de 70 a 80°C.

Se prefiere además que la temperatura de funcionamiento del primer reactor de polimerización (R1), es decir del reactor de bucle (LR), sea menor que la temperatura de funcionamiento de los reactores de polimerización segundo y tercero (R2 y R3), es decir de los reactores de fase gaseosa primero y segundo (GPR1 y GPR2). Preferiblemente, la diferencia de temperatura de funcionamiento está en el intervalo de 2 a 15°C, más preferiblemente en el intervalo de 3 a 10°C.

Por tanto, se prefiere que la temperatura de funcionamiento de los reactores de polimerización segundo y tercero ((R2) y (R3)), es decir de los reactores de fase gaseosa primero y segundo ((GPR1) y (GPR2)), esté en el intervalo de 60 a 100°C, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 95°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 75 a 90°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 78 a 85°C.

30 Normalmente, la presión en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), está en el intervalo de desde 20 hasta 80 bar, preferiblemente de 30 a 60 bar, mientras que la presión en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir en el primer reactor de fase gaseosa (GPR-1) y en el tercer reactor de polimerización (R3), es decir en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y en cualquier reactor de polimerización posterior, si está presente, está en el intervalo de desde 5 hasta 50 bar, preferiblemente de 15 a 35 bar.

Preferiblemente, se añade hidrógeno a cada reactor de polimerización con el fin de controlar el peso molecular, es decir la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub>.

40 Por consiguiente, se prefiere que la razón de alimentación de hidrógeno con respecto a propileno [ $H_2/C_3$ ] al primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 10 a 60 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 50 mol/kmol, y/o la razón de alimentación de hidrógeno con respecto a propileno [ $H_2/C_3$ ] al segundo reactor de polimerización (R2) esté en el intervalo de 10 a 260 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 180 mol/kmol. A su vez, la razón de alimentación de hidrógeno con respecto a propileno [ $H_2/C_3$ ] al tercer reactor de polimerización (R3) está en el intervalo de 0 a 20 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 0 a mol/kmol.

45 El tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) en el primer reactor de polimerización (R1) es preferiblemente de al menos 20 min, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 60 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 20 a 40 min, como en el intervalo de 20 a 35 min, y/o el tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) en el segundo reactor de polimerización (R2) es preferiblemente de al menos 30 min, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 120 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 35 a 100 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 40 a 80 min. Preferiblemente, el tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) en el tercer reactor de polimerización (R3) es de al menos 80 min, más preferiblemente en el intervalo de 80 a 260 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 100 a 250 min.

Además, se prefiere que el tiempo de residencia promedio total ( $\tau$ ) en los tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3) sea como máximo de 500 min, más preferiblemente en el intervalo de 130 a 500 min, todavía más

preferiblemente en el intervalo de 200 a 400 min, más preferiblemente en el intervalo de 220 a 360 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 230 a 340 min.

Por consiguiente, el procedimiento según la presente invención comprende preferiblemente las siguientes etapas en las condiciones expuestas anteriormente

- 5 (a) en el reactor de prepolimerización (PR) se hace reaccionar propileno en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende el procatalizador (PC), el donador externo (ED) y el cocatalizador (Co), obteniéndose de ese modo una mezcla (MI) del polipropileno producido (Pre-PP) y el catalizador Ziegler-Natta usado (ZN-C),
- (b) transferir dicha mezcla (MI) que comprende el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) al primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR),
- 10 (c) en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), se polimeriza(n) propileno y opcionalmente al menos una de otras  $\alpha$ -olefinas, como opcionalmente una  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> distinta de propileno, en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) obteniéndose una primera fracción de polipropileno (PP1) del polipropileno,
- (d) transferir dicha primera fracción de polipropileno (PP1) al segundo reactor de polimerización (R2), preferiblemente al primer reactor de fase gaseosa (GPR-1),
- 15 (e) en el segundo reactor de polimerización (R2), preferiblemente en el primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), se polimeriza(n) propileno y opcionalmente al menos una de otras  $\alpha$ -olefinas, como opcionalmente una  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> distinta de propileno, en presencia de la primera fracción de polipropileno (PP1) obteniéndose una segunda fracción de polipropileno (PP2) del polipropileno, dicha primera fracción de polipropileno (PP1) y dicha segunda fracción de polipropileno (PP2) forman una mezcla (M),
- 20 (f) transferir dicha mezcla (M) al tercer reactor de polimerización (R3), preferiblemente al segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y
- (g) en el tercer reactor de polimerización (R3), preferiblemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2), se polimeriza(n) propileno y opcionalmente al menos una de otras  $\alpha$ -olefinas, como opcionalmente una  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> distinta de propileno, en presencia de la mezcla (M) obteniéndose una tercera fracción de polipropileno (PP3) del polipropileno, dicha mezcla (M) y dicha tercera fracción de polipropileno (PP3) forman el polipropileno.
- 25

Según un aspecto específico, el procedimiento según la presente invención comprende preferiblemente las siguientes etapas en las condiciones expuestas anteriormente

- 30 (a) en el reactor de prepolimerización (PR) se hace reaccionar propileno en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende el procatalizador (PC), el donador externo (ED) y el cocatalizador (Co), obteniéndose de ese modo una mezcla (MI) del polipropileno producido (Pre-PP) y el catalizador Ziegler-Natta usado (ZN-C),
- (b) transferir dicha mezcla (MI) que comprende el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) al primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR),
- (c) en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), se polimeriza propileno en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) obteniéndose una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) del homopolímero de propileno (H-PP),
- 35 (d) transferir dicha primera fracción de polipropileno (PP1) al segundo reactor de polimerización (R2), preferiblemente al primer reactor de fase gaseosa (GPR-1),
- (e) en el segundo reactor de polimerización (R2), preferiblemente en el primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), se polimeriza propileno en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) obteniéndose una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) del homopolímero de propileno (H-PP), dicha primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y dicha segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) forman una mezcla (M),
- 40 (f) transferir dicha mezcla (M) al tercer reactor de polimerización (R3), preferiblemente al segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y
- 45 (g) en el tercer reactor de polimerización (R3), preferiblemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2), se polimeriza propileno en presencia de la mezcla (M) obteniéndose una tercera fracción de homopolímero de propileno

(H-PP3) del homopolímero de propileno (H-PP), dicha mezcla (M) y dicha tercera fracción de homopolímero de propileno (H-PP3) forman el homopolímero de propileno (H-PP).

Debido a la transferencia de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la mezcla (M), respectivamente automáticamente también se transfiere el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) a los siguientes reactores.

- 5 Después de la polimerización, el polipropileno se descarga y se mezcla con aditivos tal como se mencionó anteriormente.

El polipropileno, preferiblemente el homopolímero de propileno (H-PP), obtenido mediante un procedimiento de polimerización que comprende, preferiblemente que consiste en, un primer reactor de polimerización (R1), un segundo reactor de polimerización (R2) y un tercer reactor de polimerización (R3) tiene una razón de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) con respecto a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) [ $M_w/M_n$ ] de al menos 15,0 y/o una razón de viscosidad compleja  $\eta^*(0,05 \text{ rad/s})/\eta^*(300 \text{ rad/s})$  de al menos 17,0. Preferiblemente, el polipropileno después del primer reactor de polimerización (R1) tiene una mayor razón de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) con respecto a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) [ $M_w/M_n$ ] que el polipropileno después del segundo reactor de polimerización (R2). Se definen propiedades preferidas del polipropileno, preferiblemente del homopolímero de propileno (H-PP), obtenido mediante un procedimiento de polimerización que consiste en un primer reactor de polimerización (R1), un segundo reactor de polimerización (R2) y un tercer reactor de polimerización (R3) en detalle a continuación (véase la sección polipropileno (PP-III)).

#### Catalizador Ziegler-Natta (ZN-C)

20 Tal como se mencionó anteriormente en el procedimiento para la preparación del polipropileno tal como se definió anteriormente debe usarse un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C). Por consiguiente, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se describirá ahora con más detalle.

El procatalizador (PC) según esta invención comprende un compuesto de un metal de transición (TM), un compuesto de un metal (M), metal que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) y un donador interno de electrones (ID).

- 25 Preferiblemente, dicho metal de transición (TM) es titanio (Ti), más preferiblemente dicho compuesto de metal de transición (TM) es un compuesto de titanio (TC) que tiene al menos un enlace titanio-halógeno.

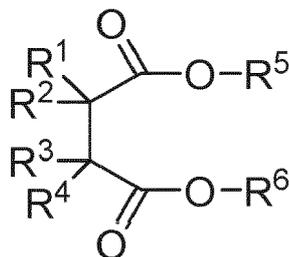
Preferiblemente, el compuesto de metal (M) es un haluro de magnesio, preferiblemente en forma activa.

30 Por tanto, en una realización específica de la presente invención, el procatalizador (PC) comprende un compuesto de titanio (TC), que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donador interno (ID), ambos soportados sobre haluro de magnesio, preferiblemente en forma activa.

El donador interno (ID) usado en la presente invención comprende preferiblemente un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un succinato, citraconato, una dicetona y una enamino-imina. El donador interno (ID) también puede comprender una mezcla de dos o tres de los compuestos seleccionados del grupo que consiste en succinato, citraconato, dicetona y enamino-imina. Además, el donador interno (ID) puede comprender compuestos adicionales a los mencionados antes, como ftalato o diéter. Por consiguiente, en una realización, el donador interno (ID) consiste en un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinato, citraconato, dicetona, enamino-imina y una mezcla de los mismos. En otra realización, el donador interno (ID) consiste en un succinato y un ftalato o consiste en un succinato y un diéter. El donador interno (ID) preferido es un succinato o una mezcla de un succinato y un ftalato. Se prefiere especialmente que el donador interno (ID) sea sólo un succinato. Por consiguiente, se prefiere que el donador interno (ID) comprenda un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinato, citraconato, dicetona, enamino-imina, y mezclas de los mismos, comprenda preferiblemente un succinato, de al menos el 80% en peso, más preferiblemente al menos el 90% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 95% en peso e incluso más preferiblemente al menos el 99% en peso, del peso total del donador interno (ID). Sin embargo, se prefiere que el donador interno (ID) consista esencialmente, por ejemplo sea, un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinato, citraconato, dicetona, enamino-imina, y mezclas de los mismos, y preferiblemente sea un succinato.

El procatalizador (PC) que comprende un succinato, citraconato, una dicetona o una enamino-imina como donador interno (ID) puede obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de un haluro de magnesio anhidro con un alcohol, seguido por titanación con un haluro de titanio y reacción con el compuesto de succinato, citraconato, +dicetona o enamino-imina respectivo como donador interno (ID). Un catalizador de este tipo comprende del 2 al 6% en peso de titanio, del 10 al 20% en peso de magnesio y del 5 al 30% en peso de donador interno (ID), estando constituido el resto por cloro y disolvente.

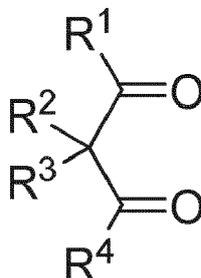
Los succinatos adecuados tienen la fórmula



5 en la que R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son iguales o diferentes entre sí y son hidrógeno, o un grupo alquilo, alqueniilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> al estar unidos al mismo átomo de carbono, pueden unirse entre sí para formar un ciclo; y R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son iguales o diferentes entre sí y son un grupo alquilo, alqueniilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos.

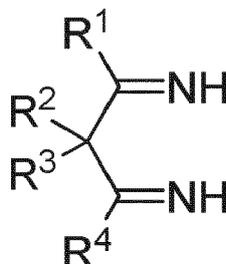
10 Citraconatos adecuados son (di)ésteres del ácido citracónico y derivados. Los restos éster, es decir los restos derivados de un alcohol (es decir, el grupo alcoxilo del éster), pueden ser idénticos o diferentes, preferiblemente estos restos éster son idénticos. Normalmente, los restos éster son grupos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos. 5 ejemplos preferidos de los mismos son grupos alifáticos lineales o ramificados que tienen desde 1 hasta 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 16 átomos de carbono, más preferiblemente desde 2 hasta 12 átomos de carbono, o grupos aromáticos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos de los grupos 14 a 17 de la tabla periódica de IUPAC, especialmente N, O, S y/o P.

15 Diketonas adecuadas son 1,3-diketonas de fórmula



20 en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes entre sí y son hidrógeno, o un grupo alquilo, alqueniilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, al estar unidos al mismo átomo de carbono, pueden unirse entre sí para formar un ciclo; y R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> son iguales o diferentes entre sí y son un grupo alquilo, alqueniilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos.

Las enamino-iminas adecuadas tienen la fórmula general



25 en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes entre sí y son hidrógeno, o un grupo alquilo, alqueniilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, al estar unidos al mismo átomo de carbono, pueden unirse entre sí para formar un ciclo; y R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> son iguales o diferentes entre sí y son un grupo alquilo, alqueniilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos.

Diéteres adecuados son 1,3-diéteres de fórmula



5 en la que  $R^1$  y  $R^2$  son iguales o diferentes y son radicales alquilo  $C_1$  a  $C_{18}$ , cicloalquilo  $C_3$ - $C_{18}$  o arilo  $C_7$  a  $C_{18}$  o son átomos de hidrógeno;  $R^3$  y  $R^4$  son iguales o diferentes y son radicales alquilo  $C_1$  a  $C_4$ ; o son los 1,3-diéteres en los que el átomo de carbono en la posición 2 pertenece a una estructura cíclica o policíclica compuesta por 5, 6 ó 7 átomos de carbono y que contiene dos o tres insaturaciones. Se dan a conocer éteres de este tipo en las solicitudes de patente europea publicadas EP-A-0 361 493 y EP-A-0 728 769. Ejemplos representativos de dichos diéteres son 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano; 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano; 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxipropano; 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

10 Se seleccionan ftalatos adecuados de los ftalatos de alquilo, cicloalquilo y arilo, tales como por ejemplo ftalato de dietilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de dioctilo, ftalato de difenilo y ftalato de bencilbutilo.

Están disponibles comercialmente procatalizadores (PC) que comprenden un succinato, un diéter, un ftalato como donador interno (ID), por ejemplo de Basell con el nombre comercial Avant ZN. Un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) particularmente preferido es el catalizador ZN168M de Basell.

15 Como componente adicional en el presente procedimiento de polimerización debe estar presente un donador externo (ED). Los donadores externos (ED) incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y combinaciones de estos. Se prefiere especialmente usar un silano. Lo más preferido es usar silanos de fórmula general



20 en la que  $R^a$ ,  $R^b$  y  $R^c$  indican un radical hidrocarbonado, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la que p y q son números que oscilan entre 0 y 3, siendo su suma p + q igual a o menor de 3.  $R^a$ ,  $R^b$  y  $R^c$  pueden elegirse independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes.

25 Por consiguiente, un donador externo (ED) preferido está representado por la fórmula  $Si(OCH_3)_2R^5$  en la que  $R^5$  representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

Se prefiere en particular que  $R^5$  se seleccione del grupo que consiste en iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Otro donador externo (ED) preferido está representado por la fórmula



en la que  $R_x$  y  $R_y$  pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

35  $R_x$  y  $R_y$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupo hidrocarbonado alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarbonado alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y grupo hidrocarbonado alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que  $R_x$  y  $R_y$  se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferiblemente, ambos  $R_x$  y  $R_y$  son iguales, aún más preferiblemente ambos  $R_x$  y  $R_y$  son un grupo etilo.

40 Ejemplos específicos de tales silanos son (terc-butil) $_2Si(OCH_3)_2$ , ciclohexilmetildimetoxisilano (ciclohexil)(metil) $Si(OCH_3)_2$  (denominado "donador C"), (fenil) $_2Si(OCH_3)_2$ , diciticlopentildimetoxisilano (ciclopentil) $_2Si(OCH_3)_2$  (denominado "donador D") y dietilaminotrietoxisilano  $(CH_3CH_2)_2NSi(OCH_2CH_3)_3$  (denominado donador U).

45 El cocatalizador es preferiblemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio, como compuesto de alquilaluminio, haluro de aluminio o haluro de alquilaluminio. Por consiguiente, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquilaluminio o sesquicloruro de alquilaluminio. En una realización específica, el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

Ventajosamente, el trietilaluminio, como el trietilaluminio (TEAL) tiene un contenido de hidruro, expresado como  $\text{AlH}_3$ , de menos del 1,0% en peso con respecto al trietilaluminio, como el trietilaluminio (TEAL). Más preferiblemente, el contenido de hidruro es menor del 0,5% en peso, y lo más preferiblemente el contenido de hidruro es menor del 0,1% en peso.

- 5 Para obtener mejor el polipropileno deseado de la presente invención, la razón entre, por un lado, el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) [Co/ED] y, por otro lado, el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] deben elegirse cuidadosamente.

10 Por consiguiente, la razón molar de cocatalizador (Co) con respecto a metal de transición (TM) [Co/TM] es como máximo de 130, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 130, todavía más preferiblemente está en el intervalo de 20 a 80, aún más preferiblemente está en el intervalo de 30 a 70, todavía aún más preferiblemente está en el intervalo de 30 a 60.

15 Preferiblemente, la razón molar de cocatalizador (Co) con respecto a donador externo (ED) [Co/ED] debe estar por debajo de 20,0, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a por debajo de 20,0, más preferiblemente está en el intervalo de 1,0 a 10, todavía más preferiblemente está en el intervalo de 1,0 a 5,0, aún más preferiblemente está en el intervalo de 1,25 a 4,0.

De manera alternativa o adicional al requisito de Co/TM, se prefiere que la razón molar de donador externo (ED) con respecto a metal de transición [ED/TM] está por debajo de 50, más preferiblemente en el intervalo de más de 5 a por debajo de 50, todavía más preferiblemente en el intervalo de 10 a 40, aún más preferiblemente en el intervalo de 15 a 30.

- 20 Tal como se mencionó anteriormente con el procedimiento de la presente invención, pueden obtenerse nuevos polipropilenos, preferiblemente nuevos homopolímeros de propileno. Dependiendo del número de reactores de polimerización usados, las propiedades difieren. Por tanto, en lo que sigue, se definen los polipropilenos que pueden obtenerse después de los reactores de polimerización primero (R1), segundo (R2) y tercero (R3), respectivamente.

25 Para una fácil comparación entre los diferentes polímeros en lo que sigue, el polipropileno obtenido mediante un procedimiento que consiste en un reactor de polimerización (R1) se indica como (PP-I). A su vez, el polipropileno obtenido mediante un procedimiento que consiste en dos reactores de polimerización (R1) y (R2) se indica en lo que sigue como (PP-II) mientras que el polipropileno obtenido mediante un procedimiento que consiste en tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3) se indica como (PP-III).

#### El polipropileno (PP-I)

- 30 El polipropileno (PP-I), preferiblemente homopolímero de propileno (H-PP-I), tiene

(a) una velocidad de flujo del fundido  $\text{MFR}_2$  (230°C) medida según la norma ISO 1133 de al menos 50 g/10 min; preferiblemente en el intervalo de 50 a 1.000 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 80 a 900 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 100 a 800 g/10 min;

35 (b) una razón de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) con respecto a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) [ $M_w/M_n$ ] de al menos 11,0, preferiblemente en el intervalo de 11,0 a 25,0, más preferiblemente en el intervalo de 12,0 a 20,0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 13,0 a 18,0 y/o una razón de viscosidad compleja  $\eta^*(0,05 \text{ rad/s})/\eta^*(300 \text{ rad/s})$  de al menos 7,0, preferiblemente en el intervalo de 7,0 a 30,0, aún más preferiblemente en el intervalo de 10,0 a 20,0 y

40 (c) un contenido de componentes solubles en xileno en frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) de al menos el 2,5% en peso, preferiblemente de al menos el 2,8% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 2,5 al 7,5% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 2,8 al 7,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 3,5 al 6,5% en peso.

45 Adicionalmente, se prefiere que el polipropileno (PP-I), como el homopolímero de propileno (H-PP-I), tenga una razón de peso molecular promedio z ( $M_z$ ) con respecto a peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) [ $M_z/M_w$ ] de al menos 10,0, más preferiblemente de 10,0 a 25,0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 10,0 a 20,0.

De manera adicional o alternativa a lo anterior, el polipropileno (PP-I), como el homopolímero de propileno (H-PPI), tiene una razón de peso molecular promedio z ( $M_z$ ) con respecto a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) [ $M_z/M_n$ ] de al menos 130, más preferiblemente en el intervalo de 130 a 400, todavía más preferiblemente en el intervalo de 150 a 350.

El polipropileno (PP-I), como el homopolímero de propileno (H-PP-I), puede ser  $\alpha$ -nucleado.

En una realización preferida, el polipropileno (PP-I), como el homopolímero de propileno (H-PP-I), tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -20 a -12°C, más preferiblemente en el intervalo de -19 a -14°C. Estos valores se aplican en particular en el caso en el que el polipropileno (PP-I), como el homopolímero de propileno (H-PP-I), es  $\alpha$ -nucleado.

Además, el polipropileno (PP-I), como el homopolímero de propileno (H-PP-I), tiene preferiblemente una temperatura de fusión de más de 158°C, es decir de más de 158 a 166°C, más preferiblemente de al menos 159°C, es decir en el intervalo de 159 a 165°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 160 a 164°C.

Preferiblemente, el polipropileno (PP-I), como el homopolímero de propileno (H-PP-I), tiene una concentración de péntadas (% de mmmm) bastante alta es decir más del 94,0% molar, más preferiblemente al menos el 94,5% molar, todavía más preferiblemente más del 94,0 al 96,5% molar, aún más preferiblemente en el intervalo del 94,5 al 96,5%.

Debido a las bajas cantidades de regiodefectos, el polipropileno (PP-I), como el homopolímero de propileno (H-PP-I), se caracteriza adicionalmente por un alto contenido de láminas gruesas. La combinación específica de una concentración de péntadas mmmm bastante moderada y una baja cantidad de regiodefectos también tiene un impacto sobre el comportamiento de cristalización del polipropileno. Por tanto, el polipropileno de la presente invención se caracteriza por largas secuencias cristalizables y, por tanto, por una cantidad bastante alta de láminas gruesas. Para identificar tales láminas gruesas, la técnica de segregación isotérmica gradual (SIST) es el método de elección. Por tanto, el polipropileno (PP-I), como el homopolímero de propileno (H-PP-I), puede definirse de manera adicional o alternativa mediante la razón en peso de las fracciones cristalinas que se funden en el intervalo de temperatura de por encima de 160 a 180°C con respecto a las fracciones cristalinas que se funden en el intervalo de temperatura de 90 a 160 [( $>160-180$ ) / ( $90-160$ )].

Por tanto, se prefiere que la razón en peso de las fracciones cristalinas que se funden en el intervalo de temperatura de por encima de 160 a 180°C con respecto a las fracciones cristalinas que se funden en el intervalo de temperatura de 90 a 160 [( $>160-180$ ) / ( $90-160$ )] del polipropileno (PP-I), como del homopolímero de propileno (H-PP-I), es de al menos 2,90, más preferiblemente en el intervalo de 3,00 a 4,10, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3,10 a 4,00, en el que se determinan dichas fracciones mediante la técnica de segregación isotérmica gradual (SIST). Los valores pueden aplicarse especialmente en el caso en el que el polipropileno (PP-I), como el homopolímero de propileno (H-PP-I), es  $\alpha$ -nucleado.

Preferiblemente, que la temperatura de cristalización del polipropileno es de al menos 120°C, más preferiblemente al menos 125°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 120 a 137°C, como en el intervalo de 125 a 134°C. Los valores pueden aplicarse especialmente en el caso en el que el polipropileno (PP-I), como el homopolímero de propileno (H-PP-I), es  $\alpha$ -nucleado.

El polipropileno (PP-I), como el homopolímero de propileno (H-PP-I), se caracteriza además por una rigidez muy alta. Por consiguiente, se prefiere que el módulo de tracción del polipropileno es de al menos 2.200 MPa, más preferiblemente al menos 2.300 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2.200 a 2.700 MPa, como en el intervalo de 2.300 a 2.600 MPa. Los valores pueden aplicarse especialmente en el caso en el que el polipropileno (PP-I), como el homopolímero de propileno (H-PP-I), es  $\alpha$ -nucleado.

Con respecto a propiedades adicionales del polipropileno (PP-I), como el homopolímero de propileno (H-PP-I) se hace referencia a la información proporcionada a continuación, en la que se comentan las características comunes de los polipropilenos (PP-I), (PP-II) y (PPIII).

#### El polipropileno (PP-II)

El polipropileno (PP-II), preferiblemente homopolímero de propileno (H-PP-II), tiene

(a) una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) medida según la norma ISO 1133 de al menos 20 g/10 min; preferiblemente en el intervalo de 20 a 500 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 400 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 100 a 350 g/10 min;

(b) una razón de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) con respecto a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) [ $M_w/M_n$ ] de al menos 10,0, preferiblemente en el intervalo de 10,0 a 20,0, más preferiblemente en el intervalo de 12,0 a 18,0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 12,5 a por debajo de 17,0 y/o una razón de viscosidad compleja  $\eta^*(0,05 \text{ rad/s})/\eta^*(300 \text{ rad/s})$  de al menos 5,0, preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 15,0, aún más preferiblemente en el intervalo de 5,0 a por debajo de 8,0 y

(c) un contenido de componentes solubles en xileno en frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) de al menos el 2,5% en peso, preferiblemente de al menos el 2,8% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 2,5 al 5,5% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 2,8 al 5,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 3,5 al 5,0% en peso.

- 5 Adicionalmente, se prefiere que el polipropileno (PP-II), como el homopolímero de propileno (H-PP-II), tenga una razón de peso molecular promedio z ( $M_z$ ) con respecto a peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) [ $M_z/M_w$ ] de al menos 8,0, más preferiblemente de 8,0 a 20,0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 8,0 a 15,0.

De manera adicional o alternativa a lo anterior, el polipropileno (PP-II), como el homopolímero de propileno (H-PP-II), tiene una razón de peso molecular promedio z ( $M_z$ ) con respecto a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) [ $M_z/M_n$ ] de al menos 100, más preferiblemente en el intervalo de 100 a 300, todavía más preferiblemente en el intervalo de 120 a 200.

El polipropileno (PP-II), como el homopolímero de propileno (H-PP-II), puede ser  $\alpha$ -nucleado.

En una realización preferida, el polipropileno (PP-II), como el homopolímero de propileno (H-PP-II), tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -15 a -8°C, más preferiblemente en el intervalo de por debajo de -14 a -9°C. Estos valores se aplican en particular en el caso en el que el polipropileno (PP-II), como el homopolímero de propileno (H-PP-II), es  $\alpha$ -nucleado.

Además, el polipropileno (PP-II), como el homopolímero de propileno (H-PP-II), tiene preferiblemente una temperatura de fusión de más de 159°C, es decir de más de 159 a 167°C, más preferiblemente de al menos 160°C, es decir en el intervalo de 160 a 166°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 160 a 165°C.

- 20 Preferiblemente, el polipropileno (PP-II), como el homopolímero de propileno (H-PP-II), tiene una concentración de péntadas (% de mmmm) bastante alta, es decir más del 94,0% molar, más preferiblemente al menos el 94,5% molar, todavía más preferiblemente más del 94,0 al 96,5% molar, aún más preferiblemente en el intervalo del 94,5 al 96,5%.

Preferiblemente, la razón en peso de las fracciones cristalinas que se funden en el intervalo de temperatura de por encima de 160 a 180°C con respecto a las fracciones cristalinas que se funden en el intervalo de temperatura de 90 a 160 [ $(> 160-180) / (90-160)$ ] del polipropileno (PP-II), como del homopolímero de propileno (H-PP-II), es de al menos 3,00, más preferiblemente en el intervalo de 3,00 a 4,20, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3,10 a 4,00, en el que se determinan dichas fracciones mediante la técnica de segregación isotérmica gradual (SIST). Los valores pueden aplicarse especialmente en el caso en el que el polipropileno (PP-II), como el homopolímero de propileno (H-PP-II), es  $\alpha$ -nucleado.

Preferiblemente, que la temperatura de cristalización del polipropileno es de al menos 120°C, más preferiblemente al menos 125°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 120 a 137°C, como en el intervalo de 125 a 134°C. Los valores pueden aplicarse especialmente en el caso en el que el polipropileno (PP-II), como el homopolímero de propileno (H-PP-II), es  $\alpha$ -nucleado.

- 35 El polipropileno (PP-II), como el homopolímero de propileno (H-PP-II), se caracteriza además por una rigidez muy alta. Por consiguiente, se prefiere que el módulo de tracción del polipropileno sea de al menos 2.100 MPa, más preferiblemente al menos 2.200 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2.100 a 2.600 MPa, como en el intervalo de 2.200 a 2.500 MPa. Los valores pueden aplicarse especialmente en el caso en el que el polipropileno (PP-II), como el homopolímero de propileno (H-PP-II), es  $\alpha$ -nucleado.

- 40 Como el propileno (PP-II) se obtiene en un procedimiento que consiste en dos reactores de polimerización, dicho polipropileno (PP-II) puede definirse además tal como sigue.

El polipropileno (PP-II) consiste en dos fracciones, concretamente una primera fracción de polipropileno (PP1) y una segunda fracción de polipropileno (PP2). Preferiblemente, una, más preferiblemente ambas, de las dos fracciones de polipropileno (PP1) y (PP2) son fracciones de homopolímero de propileno. Por tanto, en una realización, el polipropileno (PP-II) consiste en una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2). Por tanto, si en lo que sigue, se hace referencia a las fracciones de polipropileno (PP1) y (PP2), en una realización preferida quiere decirse las fracciones de homopolímero de propileno (HPP1) y (H-PP2).

En el caso en el que el polipropileno (PP-II) es un copolímero de propileno al menos una de las dos fracciones de polipropileno (PP1) y (PP2) es una fracción de copolímero de propileno. En una realización, las dos fracciones de polipropileno (PP1) y (PP2) del copolímero de propileno son las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (R-PP2).

El contenido de comonómeros será bastante bajo para cada una de las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (PP2). Por consiguiente, el contenido de comonómeros de cada una de las dos fracciones de polipropileno (PP1) y (PP2) es de no más del 1,0% en peso, aún más preferiblemente de no más del 0,8% en peso, todavía más preferiblemente de no más del 0,5% en peso. En caso de las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (R-PP2), se aprecia que el contenido de comonómeros para cada una de las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (R-PP2) está en el intervalo de más del 0,2 al 3,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de más del 0,2 al 2,5% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,2 al 2,0% en peso.

Con respecto a los comonómeros usados en la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) se hace referencia a la información proporcionada para el copolímero de propileno. Por consiguiente, las (RPP1) y (R-PP2) comprenden independientemente entre sí monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) comprenden independientemente entre sí, especialmente consisten independientemente entre sí en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) comprenden independientemente entre sí (aparte del propileno) unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tienen, aparte del propileno, los mismos comonómeros. Por tanto, en una realización especialmente preferida, la primera fracción de copolímero de propileno (RPP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) comprenden sólo unidades derivables de etileno y propileno.

Por tanto, en una realización preferida, el polipropileno (PP-II) comprende

- (a) una primera fracción de polipropileno (PP1) que es una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) o una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y
  - (b) una segunda fracción de polipropileno (PP2) que es una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) o una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), preferiblemente con la condición de que al menos una de las dos fracciones (PP1) y (PP2) es un homopolímero de propileno, preferiblemente la primera fracción de polipropileno (PP1) es una fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), más preferiblemente ambas fracciones (PP1) y (PP2) son fracciones de homopolímero de propileno (H-PP1) y (H-PP2).
- Preferiblemente, la razón en peso entre la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno es de 70:30 a 40:60, más preferiblemente de 65:35 a 50:50.

Preferiblemente, la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2) difieren en la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C), más preferiblemente difieren en la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) en al menos 50 g/10 min, aún más preferiblemente en al menos 100 g/10 min.

- Preferiblemente, la primera fracción de polipropileno (PP1) tiene una mayor velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) que la segunda fracción de polipropileno (PP2).

Por consiguiente, se prefiere especialmente que la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la primera fracción de polipropileno (PP1) sea al menos 4 veces mayor, preferiblemente al menos 5 veces mayor, más preferiblemente de 4 veces a 20 veces mayor, todavía más preferiblemente de 5 veces a 15 veces mayor, que la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la segunda fracción de polipropileno (PP2).

Por tanto, en una realización específica, el polipropileno (PP-II) según la presente invención comprende la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2) en el que

- (a) la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la primera fracción de polipropileno (PP1) es de al menos 200 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 200 a 2.000 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 250 a 1.500 g/10 min, como en el intervalo de 350 a 1.000 g/10 min; y/o

(b) la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la segunda fracción de polipropileno (PP2) está en el intervalo de 5,0 a por debajo de 200 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 14 a 150, como en el intervalo de 25 a 100.

- (c) Por tanto, se prefiere que la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2) satisfagan conjuntamente la inecuación (I), más preferiblemente inecuación (Ia),

$$20,0 \geq \frac{\text{MFR (PP1)}}{\text{MFR (PP2)}} \geq 4,0 \quad (\text{I})$$

$$15,0 \geq \frac{\text{MFR (PP1)}}{\text{MFR (PP2)}} \geq 5,0 \quad (\text{Ia})$$

en las que

5 MFR (PP1) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la primera fracción de polipropileno (PP1),

MFR (PP2) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la segunda fracción de polipropileno (PP2).

De manera adicional o alternativa, se prefiere que la primera fracción de polipropileno (PP1) y el polipropileno (PPII) satisfagan conjuntamente la inecuación (II), más preferiblemente la inecuación (IIa),

$$10 \quad 10,0 \geq \frac{\text{MFR (PP1)}}{\text{MFR (PP)}} \geq 1,0 \quad (\text{II})$$

$$8,0 \geq \frac{\text{MFR (PP1)}}{\text{MFR (PP)}} \geq 1,2 \quad (\text{IIa})$$

en las que

MFR (PP1) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la primera fracción de polipropileno (PP1),

15 MFR (PP) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] del polipropileno (PP-II). Con respecto a propiedades adicionales del polipropileno (PP-II), como el homopolímero de propileno (H-PP-II), se hace referencia a la información proporcionada a continuación, en la que se comentan las características comunes de los polipropilenos (PP-I), (PP-II) y (PP-III).

El polipropileno (PP-III)

20 El polipropileno (PP-III), preferiblemente homopolímero de propileno (H-PP-III), tiene

(a) una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) medida según la norma ISO 1133 de al menos 20 g/10 min; preferiblemente en el intervalo de 20 a 500 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 350 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 30 a 200 g/10 min;

25 (b) una razón de peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) con respecto a peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) [M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>] de al menos 15,0, preferiblemente en el intervalo de 17,0 a 35,0, más preferiblemente en el intervalo de 18,0 a 32,0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 19,0 a 30,0 y/o una razón de viscosidad compleja  $\eta^*(0,05 \text{ rad/s})/\eta^*(300 \text{ rad/s})$  de al menos 17,0, preferiblemente en el intervalo de 20,0 a 60,0, aún más preferiblemente en el intervalo de 25,0 a 50,0 y

30 (c) un contenido de componentes solubles en xileno en frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) de al menos el 2,5% en peso, preferiblemente de al menos el 2,8% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 2,5 al 5,5% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 2,8 al 5,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 3,5 al 5,0% en peso.

35 Adicionalmente, se prefiere que el polipropileno (PP-III), como el homopolímero de propileno (H-PP-III), tenga una razón de peso molecular promedio z (M<sub>z</sub>) con respecto a peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) [M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub>] de al menos 9,0, más preferiblemente de 9,0 a 15,0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 9,0 a 14,0.

De manera adicional o alternativa a lo anterior, el polipropileno (PP-III), como el homopolímero de propileno (H-PP-III), tiene una razón de peso molecular promedio z (M<sub>z</sub>) con respecto a peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) [M<sub>z</sub>/M<sub>n</sub>] de al menos 130, más preferiblemente en el intervalo de 135 a 500, todavía más preferiblemente en el

intervalo de 180 a 400.

De manera alternativa o adicional, el polipropileno (PP-III), como el homopolímero de propileno (H-PP-III), tiene un índice de polidispersidad (PI), definido como  $10^5/G_c$ , siendo  $G_c$  el módulo de cruce tal como se define en la sección de ejemplos, de al menos 10,0, más preferiblemente de al menos 20,0, aún más preferiblemente en el intervalo de 10,0 a 50,0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 20,0 a 45,0, como en el intervalo de 22,0 a 40,0.

El polipropileno (PP-III), como el homopolímero de propileno (H-PP-III), puede ser  $\alpha$ -nucleado.

En una realización preferida, el polipropileno (PP-III), como el homopolímero de propileno (H-PP-III), tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -15 a 0°C, más preferiblemente en el intervalo de por debajo de -12 a -2°C. Estos valores se aplican en particular en el caso en el que el polipropileno (PP-II), como el homopolímero de propileno (H-PP-II), es  $\alpha$ -nucleado.

Además, el polipropileno (PP-III), como el homopolímero de propileno (H-PP-III), tiene preferiblemente una temperatura de fusión de más de 160°C, es decir de más de 160 a 168°C, más preferiblemente de al menos 161°C, es decir en el intervalo de 162 a 168°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 163 a 166°C.

Preferiblemente, el polipropileno (PP-III), como el homopolímero de propileno (H-PP-III), tiene una concentración de péntadas (% de mmmm) bastante alta, es decir de más del 94,5% molar, más preferiblemente al menos el 95,0% molar, todavía más preferiblemente de más del 94,5 al 97,0% molar, aún más preferiblemente en el intervalo del 95,0 al 97,0%.

Preferiblemente, la razón en peso de las fracciones cristalinas que se funden en el intervalo de temperatura de por encima de 160 a 180°C con respecto a las fracciones cristalinas que se funden en el intervalo de temperatura de 90 a 160 [ $(> 160-180) / (90-160)$ ] del polipropileno (PP-II), como del homopolímero de propileno (H-PP-II), es de al menos 2,90, más preferiblemente en el intervalo de 3,00 a 4,10, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3,10 a 4,10, en el que se determinan dichas fracciones mediante la técnica de segregación isotérmica gradual (SIST). Los valores pueden aplicarse especialmente en el caso en el que el polipropileno (PP-III), como el homopolímero de propileno (H-PP-III), es  $\alpha$ -nucleado.

Preferiblemente, que la temperatura de cristalización del polipropileno es de al menos 120°C, más preferiblemente al menos 125°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 120 a 137°C, como en el intervalo de 125 a 134°C. Los valores pueden aplicarse especialmente en el caso en el que el polipropileno (PP-III), como el homopolímero de propileno (H-PP-III), es  $\alpha$ -nucleado.

El polipropileno (PP-III), como el homopolímero de propileno (H-PP-III), se caracteriza además por una rigidez muy alta. Por consiguiente, se prefiere que el módulo de tracción del polipropileno sea de al menos 2.250 MPa, más preferiblemente al menos 2.350 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2.250 a 2.800 MPa, como en el intervalo de 2.350 a 2.700 MPa. Los valores pueden aplicarse especialmente en el caso en el que el polipropileno (PP-III), como el homopolímero de propileno (H-PP-III), es  $\alpha$ -nucleado.

Como el propileno (PP-III) se obtiene en un procedimiento que consiste en tres reactores de polimerización, dicho polipropileno (PP-III) puede definirse además tal como sigue.

El polipropileno (PP-III) consiste en tres fracciones, concretamente una primera fracción de polipropileno (PP1), una segunda fracción de polipropileno (PP2) y una tercera fracción de polipropileno (PP3). Preferiblemente, al menos una, más preferiblemente al menos dos, de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) son fracciones de homopolímero de propileno. En una realización especialmente preferida, las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) son fracciones de homopolímero de propileno. Por tanto, en una realización, el polipropileno (PP-III) consiste en una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) y una tercera fracción de homopolímero de propileno (H-PP3). Por tanto, si en lo que sigue, se hace referencia a las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), en una realización preferida quiere decirse las fracciones de homopolímero de propileno (H-PP1), (H-PP2) y (H-PP3).

En el caso en el que el polipropileno (PP-III) es un copolímero de propileno al menos una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) es una fracción de copolímero de propileno. En una realización, las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) del copolímero de propileno son las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3).

El contenido de comonomeros será bastante bajo para cada una de las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1), (PP2) y (PP3). Por consiguiente, el contenido de comonomeros de cada una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) es de no más del 1,0% en peso, aún más preferiblemente de no más del 0,8% en peso, todavía más preferiblemente de no más del 0,5% en peso. En el caso de las fracciones de copolímero de

propileno (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3), se aprecia que el contenido de comonómeros para cada una de las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) está en el intervalo de más del 0,2 al 3,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de más del 0,2 al 2,5% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,2 al 2,0% en peso.

- 5 Con respecto a los comonómeros usados en la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y la tercera fracción de copolímero de propileno (R-PP3) se hace referencia a la información proporcionada para el copolímero de propileno. Por consiguiente, las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) comprenden independientemente entre sí monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) comprenden independientemente entre sí, especialmente consisten independientemente entre sí en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) comprenden independientemente entre sí (aparte del propileno) unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) tienen, aparte del propileno, los mismos comonómeros. Por tanto, en una realización especialmente preferida, las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) comprenden sólo unidades derivables de etileno y propileno.

Por tanto, en una realización preferida, el polipropileno (PP-III) comprende

- 20 (a) una primera fracción de polipropileno (PP1) que es una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) o una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

(b) una segunda fracción de polipropileno (PP2) que es una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) o una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),

- 25 (c) una tercera fracción de polipropileno (PP3) que es una tercera fracción de homopolímero de propileno (H-PP3) o una tercera fracción de copolímero de propileno (R-PP3), preferiblemente con la condición de que al menos una de las tres fracciones PP1, PP2, y PP3 es un homopolímero de propileno, preferiblemente al menos la primera fracción de polipropileno (PP1) es una fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), más preferiblemente las tres fracciones (PP1), (PP2) y (PP3) son fracciones de homopolímero de propileno (H-PP1), (H-PP2) y (H-PP3).

Preferiblemente, la razón en peso entre la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2) es de 70:30 a 40:60, más preferiblemente de 65:35 a 50:50.

- 30 Preferiblemente, la razón en peso entre la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3) es de 98:2 a 50:50, más preferiblemente de 90:10 a 70:30.

Por tanto, se prefiere especialmente que el polipropileno (PP-III) comprende, preferiblemente consiste en,

- 35 (a) la primera fracción de polipropileno (PP1), como la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), en el intervalo del 40 al 60% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 45 al 60% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 50 al 60% en peso,

(b) la segunda fracción de polipropileno (PP2), como la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2), en el intervalo del 25 al 59,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 27 al 52% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 28 al 45,5% en peso, y

- 40 (c) la tercera fracción de polipropileno (PP3), como la tercera fracción de homopolímero de propileno (H-PP3), en el intervalo del 1,0 al 15,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 13,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 4,5 al 12,0% en peso, basado en la cantidad total del polipropileno (PP-III), preferiblemente basado en la cantidad total de la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3) conjuntamente.

- 45 Preferiblemente, la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3) difieren en la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C), más preferiblemente difieren en la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) en al menos 30 g/10 min, aún más preferiblemente en al menos 35 g/10 min.

- 50 Preferiblemente, la primera fracción de polipropileno (PP1) tiene una mayor velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) que la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la segunda fracción de polipropileno (PP2) tiene una mayor velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) que la tercera fracción de polipropileno (PP3).

Por consiguiente, se prefiere especialmente que

5 (a) la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la primera fracción de polipropileno (PP1) sea al menos 5 veces mayor, preferiblemente al menos 6 veces mayor, más preferiblemente de 5 veces a 20 veces mayor, todavía más preferiblemente de 6 veces a 15 veces mayor, que la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la segunda fracción de polipropileno (PP2); y/o

(b) la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la segunda fracción de polipropileno (PP2) sea al menos 5.000 veces mayor, preferiblemente al menos 10.000 veces mayor, más preferiblemente de 5.000 veces a 1.000.000 veces mayor, todavía más preferiblemente de 10.000 veces a 100.000 veces mayor, que la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la tercera fracción de polipropileno (PP3).

10 Por tanto, en una realización específica, el polipropileno (PP-III) comprende, preferiblemente consiste en, la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3) en el que

15 (a) la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la primera fracción de polipropileno (PP1) es de al menos 200 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 200 a 2.000 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 300 a 1.500 g/10 min, como en el intervalo de 400 a 1.000 g/10 min; y/o

(b) la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la segunda fracción de polipropileno (PP2) está en el intervalo de 5,0 a por debajo de 200 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 14 a 150 g/10 min, como en el intervalo de 25 a 100 g/10 min; y/o

20 (c) la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la tercera fracción de polipropileno (PP3) está por debajo de 1,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,000001 a por debajo de 1,0 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,00001 a 0,5 g/10 min, como en el intervalo de 0,00001 a 0,05 g/10 min.

Por tanto, se prefiere que la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2) satisfagan conjuntamente la inecuación (III), más preferiblemente inecuación (IIIa),

$$20,0 \geq \frac{\text{MFR (PP1)}}{\text{MFR (PP2)}} \geq 5,0 \quad (\text{III})$$

25 
$$15,0 \geq \frac{\text{MFR (PP1)}}{\text{MFR (PP2)}} \geq 6,0 \quad (\text{IIIa})$$

en las que

MFR (PP1) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la primera fracción de polipropileno (PP1),

30 MFR (PP2) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la segunda fracción de polipropileno (PP2).

De manera adicional o alternativa se prefiere que la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) y la tercera fracción de homopolímero de propileno (H-PP3) satisfagan conjuntamente la inecuación (IV), más preferiblemente inecuación (IVa),

$$1 \times 10^6 \geq \frac{\text{MFR (PP2)}}{\text{MFR (PP3)}} \geq 5000 \quad (\text{IV})$$

35 
$$1 \times 10^5 \geq \frac{\text{MFR (PP2)}}{\text{MFR (PP3)}} \geq 10.000 \quad (\text{IVa})$$

en las que

MFR (PP2) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la segunda fracción de polipropileno (PP2),

MFR (PP3) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la tercera fracción de polipropileno (PP3).

De manera adicional o alternativa se prefiere que la primera fracción de polipropileno (PP1) y el polipropileno (PPIII) satisfagan conjuntamente la inecuación (V), más preferiblemente inecuación (Va), todavía más preferiblemente inecuación (Vb),

$$5 \quad 20,0 \geq \frac{\text{MFR (PP1)}}{\text{MFR (PP)}} \geq 4,0 \quad (\text{V})$$

$$18,0 \geq \frac{\text{MFR (PP1)}}{\text{MFR (PP)}} \geq 5,0 \quad (\text{Va})$$

$$15,0 \geq \frac{\text{MFR (PP1)}}{\text{MFR (PP)}} \geq 5,5 \quad (\text{Vb})$$

en las que

10 MFR (PP1) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la primera fracción de polipropileno (PP1),

MFR (PP) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] del polipropileno (PP-III).

Con respecto a propiedades adicionales del polipropileno (PP-III), como el homopolímero de propileno (H-PP-II)), se hace referencia a la información proporcionada a continuación, en la que se comentan las características comunes de los polipropilenos (PP-I), (PP-II) y (PP-III).

15 Características comunes de los polipropilenos (PP-I), (PP-II) y (PP-III)

En lo siguiente, se definen propiedades que se aplican para todos los polipropilenos definidos anteriormente, es decir los polipropilenos (PP-I), (PP-II) y (PP-III).

El polipropileno según esta invención puede ser un copolímero de propileno o un homopolímero de propileno, prefiriéndose especialmente este último.

20 Según la presente invención, la expresión "homopolímero de polipropileno" se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir en al menos el 99,0% en peso, más preferiblemente en al menos el 99,5% en peso, aún más preferiblemente en al menos el 99,8% en peso, de unidades de propileno. En otra realización, sólo pueden detectarse unidades de propileno, es decir el homopolímero de propileno se ha obtenido polimerizando sólo propileno.

25 En el caso en el que el polipropileno es un copolímero de propileno, se aprecia que el copolímero de propileno comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno según esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno de esta invención comprende (aparte del propileno) unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una  
30 realización preferida, el copolímero de propileno sólo comprende unidades derivables de etileno y propileno.

Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno tiene preferiblemente un contenido de comonómeros en el intervalo de más del 0,2 al 3,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de más del 0,5 al 2,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 1,0% en peso.

35 La cantidad de componentes solubles en xileno en frío (XCS) definido anteriormente indica que el polipropileno, como el homopolímero de propileno, está libre preferiblemente de cualquier componente de polímero elastomérico, como un caucho de etileno-propileno. Dicho de otro modo, el polipropileno, como el homopolímero de propileno, no será un polipropileno heterofásico, es decir un sistema que consiste en una matriz de polipropileno en la que se dispersa una fase elastomérica. Tales sistemas se caracterizan por un contenido bastante alto de componentes  
40 solubles en xileno en frío. Sin embargo el polipropileno, como el homopolímero de propileno, según esta invención es muy adecuado para que actúe como matriz en un sistema heterofásico.

Tal como se mencionó anteriormente, el polipropileno, como el homopolímero de propileno, no contiene preferiblemente (co)polímeros elastoméricos que forman inclusiones como segunda fase para mejorar las propiedades mecánicas. La presencia de segundas fases o las denominadas inclusiones son visibles, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis termo-mecano-dinámico (DMTA). Específicamente en DMTA, puede identificarse la presencia de una estructura multifásica mediante la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea diferenciadas.

Por consiguiente, se prefiere que el polipropileno, como el homopolímero de propileno, según esta invención no tenga una temperatura de transición vítrea por debajo de  $-30$ , preferiblemente por debajo de  $-25^{\circ}\text{C}$ , más preferiblemente por debajo de  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Una característica adicional del polipropileno es la baja cantidad de inserciones incorrectas de propileno dentro de la cadena de polímero, lo que indica que se produce el polipropileno en presencia de un catalizador Ziegler-Natta, preferiblemente en presencia de un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) tal como se define con más detalle a continuación. Por consiguiente, el polipropileno se caracteriza preferiblemente por baja cantidad de regiodefectos 2.1-eritro, es decir igual o por debajo del 0,4% molar, más preferiblemente igual o por debajo del 0,2% molar, como de no más del 0,1% molar, determinado mediante espectroscopía de  $^{13}\text{C}$ -RMN. En una realización especialmente preferida, no son detectables regiodefectos 2.1-eritro.

El polipropileno tal como se define en la presente invención puede contener hasta el 5,0% en peso de aditivos (excepto el agente de  $\alpha$ -nucleación tal como se define en detalle a continuación), como antioxidantes, agentes antideslizantes y agentes antiadherentes. Preferiblemente, el contenido de aditivos está por debajo del 3,0% en peso, como por debajo del 1,0% en peso.

Tal como se mencionó anteriormente en una realización preferida, el polipropileno comprende al menos un agente de  $\alpha$ -nucleación.

En el caso en el que el polipropileno comprende al menos un agente de  $\alpha$ -nucleación, se prefiere además que esté libre de agentes de  $\beta$ -nucleación. Los agentes de  $\alpha$ -nucleación se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en

(i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo benzoato de sodio o terc-butylbenzoato de aluminio, y

(ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3:2,4-dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ , tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3:2,4-di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y

(iii) sales de diésteres del ácido fosfórico, por ejemplo sodio fosfato de 2,2'-metilenbis(4,6,-diterc-butylfenilo) o hidroxibis[2,2'-metilen-bis(4,6-dit-butylfenil)fosfato] de aluminio, y

(iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, como polivinilciclohexano (pVCH) (tal como se comenta con más detalle a continuación), y

(v) mezclas de los mismos.

Tales aditivos generalmente están disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", páginas 871 a 873, 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel.

Preferiblemente, el polipropileno contiene hasta el 5% en peso de agentes de  $\alpha$ -nucleación. En una realización preferida, el polipropileno no contiene más de 200 ppm, más preferiblemente de 1 a 200 ppm, más preferiblemente de 5 a 100 ppm de un agente de  $\alpha$ -nucleación, en particular seleccionado del grupo que consiste en dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3:2,4-dibencilidensorbitol), derivado de dibencilidensorbitol, preferiblemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3:2,4-di(metilbenciliden)sorbitol) o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, 2,2'-metilenbis(4,6,-diterc-butylfenil)fosfato de sodio, polímero de vinilcicloalcano, como polivinilciclohexano (pVCH), polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

En una realización preferida, el polipropileno contiene, como único agente de  $\alpha$ -nucleación, polímero de vinilcicloalcano, como polivinilciclohexano (pVCH). En otra realización preferida, el polipropileno contiene, como único agente de  $\alpha$ -nucleación, 2,2'-metilenbis(4,6,-diterc-butylfenil)fosfato de sodio. En todavía una realización adicional preferida, el polipropileno contiene, como los únicos agentes de  $\alpha$ -nucleación, polímero de vinilcicloalcano,

como polivinilciclohexano (pVCH) y 2,2'-metilenbis(4,6,-diterc-butilfenil)fosfato de sodio.

En lo que sigue, la presente invención se ilustra adicionalmente por medio de ejemplos.

## Ejemplos

### A. Métodos de medición

- 5 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la descripción general anterior de la invención incluyendo las reivindicaciones así como los ejemplos a continuación a menos que se definan de otro modo.

#### Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN

- 10 Se usó espectroscopía cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN) para cuantificar la isotacticidad y regiorregularidad de los homopolímeros de polipropileno.

Se registraron espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN cuantitativa en estado de disolución usando un espectrómetro Advance III 400 NMR de Bruker que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  respectivamente. Se registraron todos los espectros usando un cabezal de sonda de temperatura ampliada de 10 mm optimizado para  $^{13}\text{C}$  a 125°C usando gas nitrógeno para todos los componentes neumáticos.

- 15 Para los homopolímeros de polipropileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- $d_2$  (TCE- $d_2$ ). Para garantizar una disolución homogénea, después de la preparación inicial de las muestras en un bloque térmico, se calentó adicionalmente el tubo para RMN en un horno rotativo durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, se centrifugó el tubo a 10 Hz. Se eligió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de 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).
- 20 Se empleó excitación de impulso individual convencional utilizando el esquema de desacoplamiento WALTZ16 binivel y NOE y (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 adquirieron un total de 8192 (8k) transitorios por espectro.
- 25 Se procesaron los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN cuantitativa, se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos registrados.

Para los homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos hacen referencia de manera interna a la péntada isotáctica de metilo (m $^{13}\text{C}$ ) a 21,85 ppm.

- 30 Se observaron señales características correspondientes a regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o comonomero.

Se cuantificó la distribución de tacticidad a través de la integración de la región de metilo entre 23,6-19,7 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).

- 35 Específicamente, se corrigió la influencia de regiodefectos y comonomero sobre la cuantificación de la distribución de tacticidad mediante la resta de integrales representativas de regiodefecto y comonomero de las regiones de integral específicas de las estereosecuencias.

Se determinó la isotacticidad a nivel de péntada y se notificó como el porcentaje de secuencias de péntada isotáctica (m $^{13}\text{C}$ ) con respecto a todas las secuencias de péntada:

- 40 
$$\% \text{ de [m}^{13}\text{C}] = 100 * (\text{m}^{13}\text{C} / \text{suma de todas las péntadas})$$

La presencia de regiodefectos 2.1-eritro estuvo indicada por la presencia de los dos sitios de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó mediante otros sitios característicos. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

- 45 Se cuantificó la cantidad de regiodefectos 2.1-eritro usando la integral promedio de los dos sitios de metilo característicos a 17,7 y 17,2 ppm:

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

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

5 
$$P_{12} = I_{CH3} + P_{21e}$$

Se cuantificó la cantidad total de propeno como la suma de propeno insertado de manera primaria y todos los demás regiodefectos presentes:

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

10 Se cuantificó el porcentaje molar de regiodefectos 2.1-eritro con respecto a la totalidad de propeno:

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

Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno (tal como se describe en Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950) y se calculó la fracción de comonomeros como la fracción de etileno en el polímero con respecto a la totalidad de monómero en el polímero.

15 Se cuantificó la fracción de comonomeros usando el método de W-J. Wang y S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157, a través de la integración de múltiples señales a través de toda la región espectral de los espectros de  $^{13}C\{^1H\}$ . Se eligió este método por su naturaleza robusta y su capacidad para tener en cuenta la presencia de regiodefectos cuando fuese necesario. Se ajustaron ligeramente las regiones de integral para aumentar su aplicabilidad a través de todo el intervalo de contenido de comonomeros encontrado.

20 Se calculó la incorporación de comonomero en porcentaje molar a partir de la fracción molar.

Se calculó la incorporación de comonomero en porcentaje en peso a partir de la fracción molar.

Cálculo del contenido de comonomeros de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

$$\frac{C(PP) - w(PP1) \times C(PP2)}{w(PP2)} = C(PP2) \quad (I)$$

en la que

25  $w(PP1)$  es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

$w(PP2)$  es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),

$C(PP1)$  es el contenido de comonomeros [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

30  $C(PP)$  es el contenido de comonomeros [en % en peso] del polipropileno obtenido después del segundo reactor de polimerización (R2), es decir de la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),

$C(PP2)$  es el contenido de comonomeros calculado [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

Cálculo del contenido de comonomeros de la tercera fracción de copolímero de propileno (R-PP3):

$$\frac{C(PP) - w(PP1/2) \times C(PP1/2)}{w(PP3)} = C(PP3) \quad (I)$$

35 en la que

w(PP1/2) es la fracción en peso [en % en peso] de la mezcla de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),

w(PP3) es la fracción en peso [en % en peso] de la tercera fracción de copolímero de propileno (R-PP3),

5 C(PP1/2) es el contenido de comonómeros [en % molar] de la mezcla de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),

C(PP) es el contenido de comonómeros [en % en peso] del copolímero de propileno,

C(PP3) es el contenido de comonómeros calculado [en % en peso] de la tercera fracción de copolímero de propileno (R-PP3).

10 Cálculo de la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la segunda fracción de homopolímero de propileno (PP2):

$$\text{MFR(PP2)} = 10^{\left[ \frac{\log(\text{MFR(PP1/2)}) - w(\text{PP1}) \times \log(\text{MFR(PP1)})}{w(\text{PP2})} \right]} \quad (\text{I})$$

en la que w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de polipropileno (PP1),

w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de polipropileno (PP2),

15 MFR(PP1) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [en g/10 min] de la primera fracción de polipropileno fracción (PP1),

MFR(PP1/2) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [en g/10 min] del polipropileno obtenido después del segundo reactor de polimerización (R2), es decir de la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),

20 MFR(PP2) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) calculada [en g/10 min] de la segunda fracción de polipropileno (PP2).

Cálculo de la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la tercera fracción de polipropileno (PP3):

$$\text{MFR(PP3)} = 10^{\left[ \frac{\log(\text{MFR(PP)}) - w(\text{PP1/2}) \times \log(\text{MFR(PP1/2)})}{w(\text{PP3})} \right]} \quad (\text{II})$$

en la que

25 w(PP1/2) es la fracción en peso [en % en peso] del polipropileno obtenido después del segundo reactor de polimerización (R2), es decir de la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),

w(PP3) es la fracción en peso [en % en peso] de la tercera fracción de polipropileno (PP3),

30 MFR(PP1/2) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [en g/10 min] del polipropileno obtenido después del segundo reactor de polimerización (R2), es decir de la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),

MFR(PP) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [en g/10 min] del polipropileno,

MFR(PP3) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) calculada [en g/10 min] de la tercera fracción de polipropileno (PP3).

35 MFR<sub>2</sub> (230°C) se mide según la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg)

Peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>), peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>), peso molecular promedio z (M<sub>z</sub>)

5 Se determinaron los promedios de peso molecular  $M_w$ ,  $M_n$  y  $M_z$  mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) según las normas ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento de CPG PolymerChar, equipado con un detector infrarrojo (IR) con columnas 3 x Olexis y 1x Olexis Guard 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 a una  
 10 velocidad de flujo constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µl de disolución de muestra por análisis. Se calibró el conjunto de columna usando calibración universal (según la norma ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol. Las constantes de Mark-Houwink para PS, PE y PP usadas son tal como se describen según la norma ASTM D 6474-99. Se prepararon todas las muestras disolviendo 5,0 - 9,0 mg de polímero en 8 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que para la fase móvil) durante 2,5 horas para PP o 3 horas para PE como máx. a 160°C con agitación suave continua en el inyector automático del instrumento de CPG.

La fracción de componentes solubles en xileno a temperatura ambiente (XS, % en peso): Se determina la cantidad de componentes poliméricos solubles en xileno a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 01-07-2005.

15 Reología: Se llevaron a cabo mediciones reológicas dinámicas con el instrumento RDA-II QC de Rheometrics con muestras moldeadas por compresión bajo atmósfera de nitrógeno a 230°C usando una placa de 25 mm de diámetro y la geometría de placa. Se realizaron experimentos de cizalladura oscilatoria dentro del intervalo viscoelástico lineal de deformación a frecuencias de desde 0,015 hasta 300 rad/s (norma ISO 6721-10). Se obtuvieron los valores del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdida ( $G''$ ), módulo complejo ( $G^*$ ) y viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) en función de la frecuencia ( $\omega$ ).

20 Se calculó la viscosidad de cizalladura cero ( $\eta_0$ ) usando la fluidez compleja definida como la inversa de la viscosidad compleja. Por tanto, se definen su parte real e imaginaria mediante

$$f'(\omega) = \eta'(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2];$$

y

$$f''(\omega) = \eta''(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

25 A partir de las siguientes ecuaciones

$$\eta' = G'' / \omega \quad \text{y} \quad \eta'' = G' / \omega$$

$$f'(\omega) = G''(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

$$f''(\omega) = G'(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

30 La razón de viscosidad compleja  $\eta^*(0,05 \text{ rad/s})/\eta^*(300 \text{ rad/s})$  es la razón de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) a 0,05 rad/s con respecto a la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) a 300 rad/s.

Se calcula el índice de polidispersidad, PI,

$$PI = 105/G_c, \text{ a partir del punto de cruce de } G'(\omega) \text{ y } G''(\omega), \text{ para el que es cierto que } G'(\omega_c) = G''(\omega_c) = G_c.$$

35 Análisis mediante DSC, temperatura de fusión ( $T_f$ ) y calor de fusión ( $H_f$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y calor de cristalización ( $H_c$ ): medidos con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Q2000 de TA Instrument con muestras de 5 a 7 mg. Se ejecuta DSC según la norma ISO 11357 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor / frío / calor con una velocidad de barrido de 10°C/min en el intervalo de temperatura de -30°C a +225°C. Se determinan la temperatura de cristalización y el calor de cristalización ( $H_c$ ) a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que se determinan la temperatura de fusión y el calor de fusión ( $H_f$ ) a partir de la segunda etapa de calentamiento.

40 Se determina la temperatura de transición vítrea  $T_g$  mediante análisis mecánico dinámico según la norma ISO 6721-7. Se realizan las mediciones en modo de torsión con muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm<sup>3</sup>) entre -100°C y +150°C con una velocidad de calentamiento de 2°C/min y una frecuencia de 1 Hz.

Ensayo de tracción: El ensayo de tracción (módulo, resistencia mecánica y tensión de tracción a la rotura) se mide a 23°C según la norma ISO 527-1 (velocidad de travesaño de 1 mm/min) usando probetas moldeadas por inyección

según la norma ISO 527-2(1B), producidas según la norma EN ISO 1873-2 (10 en forma de hueso para perros, de 4 mm de grosor, 200°C).

Técnica de segregación isotérmica gradual (SIST)

5 Se realizó cristalización isotérmica para análisis mediante SIST en un instrumento TA820 DSC de Mettler con muestras de 360,5 mg a temperaturas decrecientes entre 200°C y 105°C.

(i) se fundieron las muestras a 225°C durante 5 min,

(ii) luego se enfriaron con 80°C/min hasta 145°C

(iii) se mantuvieron durante 2 horas a 145°C,

(iv) luego se enfriaron con 80°C/min hasta 135°C

10 (v) se mantuvieron durante 2 horas a 135°C,

(vi) luego se enfriaron con 80°C/min hasta 125°C

(vii) se mantuvieron durante 2 horas a 125°C,

(viii) luego se enfriaron con 80°C/min hasta 115°C

(ix) se mantuvieron durante 2 horas a 115°C,

15 (x) luego se enfriaron con 80°C/min hasta 105°C

(xi) se mantuvieron durante 2 horas a 105°C.

20 Después de la última etapa, se enfrió la muestra con 80°C/min hasta -10°C y se obtuvo la curva de fusión calentando la muestra enfriada a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 200°C. Se realizaron todas las mediciones en una atmósfera de nitrógeno. Se registra la entalpía de fusión en función de la temperatura y se evalúa a través de la medición de la entalpía de fusión de fracciones que funden dentro de intervalos de temperatura de 50 a 60°C; de 60 a 70°C; de 70 a 80°C; de 80 a 90°C; de 90 a 100°C; de 100 a 110°C; de 110 a 120°C; de 120 a 130°C; de 130 a 140°C; de 140 a 150°C; de 150 a 160°C; de 160 a 170°C; de 170 a 180°C; de 180 a 190°C; de 190 a 200°C.

## B. Ejemplos

25 El catalizador usado en el procedimiento de polimerización para el polipropileno de los ejemplos de la invención (IE1 a IE9) y los ejemplos comparativos (CE1 a CE3) era el catalizador Ziegler-Natta comercial, catalizador ZN168M (succinato como donador interno, el 2,5% en peso de Ti) de Lyondell-Basell prepolimerizado con vinilciclohexano (usado anteriormente en el procedimiento de polimerización) usado junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitolpentildimetoxisilano (donador D) y dietilaminotrietoxisilano (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (denominado donador U), respectivamente, como donador externo (véase la tabla 1).

30 El catalizador usado en el procedimiento de polimerización para el polipropileno de los ejemplos comparativos (CE4 a CE9) era el catalizador Ziegler-Natta comercial, catalizador ZN168M (succinato como donador interno, el 2,5% en peso de Ti) de Lyondell-Basell, pero no prepolimerizado con vinilciclohexano (usado anteriormente en el procedimiento de polimerización) usado junto con trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador y dietilaminotrietoxisilano (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (denominado donador U) como donador externo (véase la tabla 1).

35 La razón de aluminio con respecto a donador, la razón de aluminio con respecto a titanio y las condiciones de polimerización se indican en la tabla 1.

Tabla 1a: Preparación de los homopolímeros de propileno de la invención

		IE1	IE2	IE3	IE4
Donador		D	D	D+U*	D+U*
TEAL/Ti	[mol/mol]	50	46	50	50
TEAL/Donador	[mol/mol]	2	2	2	2
Donador/Ti	[mol/mol]	25	23	25	25

		IE1	IE2	IE3	IE4
Prepolimerización					
temp.	[°C]	45	45	45	45
tiempo	[min]	6	6	6	6
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	0,012	0,009	0,009	0,010
BUCLE					
tiempo	[min]	25	25	25	25
temp.	[°C]	75	75	75	75
fraccionamiento	[% en peso]	100	63,1	100	60,1
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	537	537	632	632
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	37,0	37,0	37,3	37,5
presión	[bar]	32	32	32	32
actividad	[kg de PP/g de cat x h]	46,4	55,5	53,0	52,2
GPR1					
tiempo	[min]		50		49
temp.	[°C]		80		80
fraccionamiento	[% en peso]		36,9		39,9
MFR <sub>2</sub>	[g/10']		85		42,4
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]		67,5		37,2
presión	[bar]		32		32
actividad	[kg de PP/g de cat x h]		15,7		17,3

\* la razón molar de D/U es de 3/7

Tabla 1b: Preparación de los homopolímeros de propileno de la invención

		IE5	IE6	IE7	IE8	IE9
Donador		D	D	D+U*	D+U*	D+U*
TEAL/Ti	[mol/mol]	50	50	50	50	50
TEAL/Donador	[mol/mol]	2	2	2	2	2
Donador/Ti	[mol/mol]	25	25	25	25	25
Prepolimerización						
temp.	[°C]	45	45	45	45	65
tiempo	[min]	6	6	6	6	8
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	0,009	0,009	0,010	0,010	0
BUCLE						
tiempo	[min]	25	25	25	25	30
temp.	[°C]	75	75	75	75	75
fraccionamiento	[% en peso]	52,2	54,4	53	52,9	57,9
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	537	537	632	632	n.a.
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	37,0	36,9	37,5	37,3	35,9
presión	[bar]	32	32	32	32	32
actividad	[kg de PP/g de cat x h]	58,5	59,7	54,3	51,8	51,0
GPR1						
tiempo	[min]	70	74	47	51	62
temp.	[°C]	80	80	80	80	80
fraccionamiento	[% en peso]	34,8	35,3	34,1	34,3	30,1
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	85,4	85,4	42,4	60,0	n.a.
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	66,1	66,1	37,7	49,4	54,7
presión	[bar]	32	32	32	32	32
actividad	[kg de PP/g de cat x h]	14,1	12,5	18,6	16,4	14,0
GPR2						
tiempo	[min]	242	179	167	167	190
temp.	[°C]	80	80	80	80	70
fraccionamiento	[% en peso]	13	10,3	12,9	12,8	12
MFR <sub>2</sub>	[g/10'] x 10 <sup>-4</sup>	21	11	8	59	
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	1,91	1,90	0,85	1,03	1,17
presión	[bar]	32	32	32	32	32
actividad	[kg de PP/g de cat x h]	1,5	1,5	2,0	2,0	1,7

\* la razón molar de D/U es de 3/7

ES 2 644 769 T3

Tabla 1c: Preparación de homopolímeros de propileno comparativos CE1 a CE6

		CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6
Donador		D	D	D	D+U*	D+U*	D+U*
TEAL/Ti	[mol/mol]	250	250	250	250	250	250
TEAL/Donador	[mol/mol]	5	5	5	5	5	5
Donador/Ti	[mol/mol]	50	50	50	50	50	50
Prepolimerización							
temp.	[°C]	20	20	20	20	20	20
tiempo	[min]	6	6	6	6	6	6
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
BUCLE							
tiempo	[min]	25	25	25	31	25	25
temp.	[°C]	75	75	75	75	75	75
fraccionamiento	[% en peso]	100	61,4	56,4	100	60	55,6
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	503	503	503	489	489	489
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	29,4	29,5	29,5	21,9	23,2	23,1
presión	[bar]	32	32	32	32	32	32
actividad	[kg de PP/g de cat x h]	59,6	57,6	58,5	67,5	76,5	71,6
GPR1							
tiempo	[min]		151	157		185	161
temp.	[°C]		80	80		80	80
fraccionamiento	[% en peso]		38,6	38		40	38,5
MFR <sub>2</sub>	[g/10']		79	60		88	57
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]		79,2	79,0		54,3	36,5
presión	[bar]		32	32		32	32
actividad	[kg de PP/g de cat x h]		6,6	6,3		7,6	8,4
GPR2							
tiempo	[min]			265			215
temp.	[°C]			80			80
fraccionamiento	[% en peso]			5,6			5,9
MFR <sub>2</sub>	[g/10'] x 10 <sup>-4</sup>			5			21
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]			3,25			1,53
presión	[bar]			32			32
actividad	[kg de PP/g de cat x h]			0,9			1,0

\* la razón molar de D/U es de 3/7

Tabla 1d: Preparación de homopolímeros de propileno comparativos CE7 a CE9

		CE7	CE8	CE9
Donador		D	D	D
TEAL/Ti	[mol/mol]	250	250	250
TEAL/Donador	[mol/mol]	5	5	5
Donador/Ti	[mol/mol]	50	50	50
Prepolimerización				
temp.	[°C]	20	20	20
tiempo	[min]	6	6	6
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	0,22	0,22	0,22
BUCLE				
tiempo	[min]	30	25	25
temp.	[°C]	75	75	75
fraccionamiento	[% en peso]	100	41	58,8
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	1003	1003	1003
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	36,7	37,6	38,3
presión	[bar]	48,4	49,3	49,8
actividad	[kg de PP/g de cat x h]	68,1	73,5	76,4
GPR1				
tiempo	[min]		175	154
temp.	[°C]		80	80
fraccionamiento	[% en peso]		59	36,1
MFR <sub>2</sub>	[g/10']		313	213
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]		110,7	111,6

		CE7	CE8	CE9
presión	[bar]		32	32
actividad	[kg de PP/g de cat x h]		6,8	8,1
GPR2				
tiempo	[min]			161
temp.	[°C]			80
fraccionamiento	[% en peso]			5,1
MFR <sub>2</sub>	[g/10'] x10 <sup>-4</sup>			5,4
razón H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]			2
presión	[bar]			32
actividad	[kg de PP/g de cat x h]			1,1

Tabla 2a: Propiedades de los homopolímeros de propileno de la invención (que contienen el 0,15% en peso de NA11 y el 0,01% en peso de pVCH)

		IE1	IE2	IE3	IE4
XCS	[% en peso]	6,1	4,7	5,9	4,5
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	606	335	656	222
M <sub>n</sub>	[kg/mol]	6,8	8,7	7,0*	8,0
M <sub>w</sub>	[kg/mol]	115	114	92*	103
M <sub>z</sub>	[kg/mol]	2041	1375	1245*	
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	[-]	16,9	13,1	13,1*	12,9
M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	[-]	17,7	12,1	13,5*	
M <sub>z</sub> /M <sub>n</sub>	[-]	300	158	178*	
η*(0,05)/η*(300)	[-]	12,6	6,5	11,7	7,8
T <sub>f</sub>	[°C]	163	162	161	163
T <sub>c</sub>	[°C]	132	132	129	131
2,1 e	[%]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
m <sub>mm</sub>	[%]	95,7	96,4	95,8	96,4
T <sub>g</sub>	[°C]	-16,8	-11,0	-16,0	-10,0
TM	[MPa]	2395	2347	2520	2451
TSB	%	1,3	1,6	1,1	1,7

\* medido directamente con el polvo de polímero

Tabla 2b: Propiedades de los homopolímeros de propileno de la invención (que contienen el 0,15% en peso de NA11 y el 0,01% en peso de pVCH)

		IE5	IE6	IE7	IE8	IE9
XCS	[% en peso]	4,0	4,4	4,4	4,7	4,5
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	56	73	44	64	63
M <sub>n</sub>	[kg/mol]	10	10	11*	10*	10
M <sub>w</sub>	[kg/mol]	230	214	264*	232*	245
M <sub>z</sub>	[kg/mol]	2283	2112	3011*	2337*	2248
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	[-]	23,0	21,4	24,0*	23,2*	24,5
M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	[-]	9,9	9,9	11,4*	10,1*	9,2
M <sub>z</sub> /M <sub>n</sub>	[-]	228	211	274*	234*	225
η*(0,05)/η*(300)	[-]	41,0	35,7	45,9	42,8	39,6
PI	[Pa <sup>-1</sup> ]	31	24	33	36	31
T <sub>f</sub>	[°C]	165	164	164	163	164
T <sub>c</sub>	[°C]	132	132	131	132	132
2,1 e	[%]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
m <sub>mm</sub>	[%]	96,3	96,3	95,8	95,7	96,1
T <sub>g</sub>	[°C]	-8	-9,5	-8	-10	-3
TM	[MPa]	2460	2449	2683**	2631	2625
TSB	%	2,27	2,13	2,85**	2,1	2,14

\* medido con el polvo de polímero no nucleado  
 \*\* ... temp. de moldeo 200°C

Tabla 2c: Propiedades de homopolímeros de propileno comparativos (CE1-CE3: que contienen el 0,15% en peso de NA11 y el 0,01 % en peso de pVCH; CE4-CE6: que contienen el 0,15% en peso de NA11, sin pVCH)

		CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6
XCS	[% en peso]	4,5	3,5	3,2	5,3	4,2	3,9
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	584	257	110	501	260	103
M <sub>n</sub>	[kg/mol]	9	12	12	8	10	12
M <sub>w</sub>	[kg/mol]	88	106	155	107	122	176
M <sub>z</sub>	[kg/mol]	610	593	1244	974	1054	1735
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	[-]	9,8	8,8	12,9	13,4	12,2	14,7
M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	[-]	6,9	5,6	8,0	9,1	8,6	9,9
M <sub>z</sub> /M <sub>n</sub>	[-]	68	49	104	122	105	145
η*(0,05)/η*(300)	[-]	2,9	3,3	9,7	4,1	4,6	11,8
PI	[Pa <sup>-1</sup> ]						10
T <sub>f</sub>	[°C]	163	164	165	161	164	163
T <sub>c</sub>	[°C]	126	128	127	129	129	130
2,1 e	[%]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
m m m m	[%]	96,8	97,1	96,9	96,1	96,1	95,4
T <sub>g</sub>	[°C]	-11	-7,5	-4	-12,6	-8	-6
TM	[MPa]	2236	2246	2336	2239	2293	2423
TSB	%	1,5	2,1	2,7	1,7	1,9	2,5

Tabla 2d: Propiedades de homopolímeros de propileno comparativos (que contienen el 0,15% en peso de NA11, sin pVCH)

		CE7	CE8	CE9
XCS	[% en peso]	5,4	4,6	4,4
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	1170	554	286
M <sub>n</sub>	[kg/mol]	5	9*	6
M <sub>w</sub>	[kg/mol]	53	92*	86
M <sub>z</sub>	[kg/mol]	393	541*	825
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	[-]	10,8	10,0*	13,6
M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	[-]	7,4	5,9*	9,6
M <sub>z</sub> /M <sub>n</sub>	[-]	79	60*	138
η*(0,05)/η*(300)	[-]	3,3		7,6
T <sub>f</sub>	[°C]	159	162	161
T <sub>c</sub>	[°C]	133	134	134
2,1 e	[%]	n.d.	n.d.	n.d.
m m m m	[%]	96,5	96,4	96,2
T <sub>g</sub>	[°C]	-16	-11*	-9
TM	[MPa]	2181	2161	2030
TSB	%	1,1	1,8	1,8

\* medido con el polvo de polímero no nucleado

- 5 n.d. no detectable  
 PI índice de polidispersidad  
 η\*(0,05)/η\*(300) viscosidad compleja ratio eta\*(0,05 rad/s)/eta\*(300 rad/s)  
 TM módulo de tracción
- 10 TSB deformación por tracción a la rotura  
 NA11 fosfato de 2,2'-metilenbis(4,6-diterc-butilfenilo)  
 pVCH polivinilciclohexano

Tabla 3a: Datos de SIST de los homopolímeros de propileno de la invención (que contienen el 0,15% en peso de NA11 y el 0,01% en peso de pVCH)

	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	IE7	IE8	IE9
Intervalo de temp. °C	[% en peso]								
90-100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
100-110	0,01	0,03	0,12	0,11	0,04	0,03	0,2	0,09	0,06
110-120	0,27	0,33	0,34	0,4	0,36	0,34	0,59	0,39	0,33
120-130	0,97	0,97	0,97	1,05	1,01	0,98	1,31	1,07	0,95

	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	IE7	IE8	IE9
Intervalo de temp.°C	[% en peso]								
130-140	2,23	2,02	2,06	2,1	2,04	2,01	2,39	2,08	1,96
140-150	5,22	4,43	4,94	4,56	4,47	4,45	4,78	4,49	4,29
150-160	15,49	14,42	14,78	15,08	14,16	14,23	13,07	13,94	13,86
160-170	65,81	65,2	65,17	64,87	59,11	60,32	53,52	57,99	57,96
170-180	10,02	12,59	11,53	11,81	18,83	17,61	24,07	19,86	20,57
180-									
Razón SIST	3,13	3,51	3,3	3,29	3,53	3,54	3,47	3,53	3,66

Razón SIST: la razón en peso de las fracciones cristalinas que se funden en el intervalo de temperatura de por encima de 160 a 180°C con respecto a las fracciones cristalinas que se funden en el intervalo de temperatura de 90 a 160 [( $> 160-180 / 90-160$ )]

Tabla 3b: Datos de SIST de los homopolímeros de propileno de la invención (CE1-CE3: que contienen el 0,15% en peso de NA11 y el 0,01% en peso de pVCH; CE4-CE9: que contienen el 0,15% en peso de NA11, sin pVCH)

	CE1	CE2	CE3	CE5	CE6	CE7	CE8	CE9
Intervalo de temp.°C	[% en peso]							
90-100	0	0	0	0,21	0,19	0,34	0	0
100-110	0,03	0,02	0,02	0,27	0,44	0	0,05	0,03
110-120	0,28	0,28	0,28	0,58	0,56	0,86	0,40	0,53
120-130	0,89	0,85	0,88	1,17	1,18	1,87	1,44	1,53
130-140	1,93	1,79	1,81	2,03	2,04	3,63	3,14	3,17
140-150	4,41	4,05	3,94	4,48	4,3	7,70	6,69	6,67
150-160	14,56	13,39	12,37	13,79	13,33	23,18	21,08	20,57
160-170	66,41	61,63	56,04	61,93	57,29	91,59	90,02	89,36
170-180	11,49	18	24,64	15,45	20,76	6,45	14,10	14,48
180-	0	0	0	0,03	0,05	0	0	0
Razón SIST	3,52	3,91	4,18	3,42	3,56	2,60	3,18	3,19

Razón SIST: la razón en peso de las fracciones cristalinas que se funden en el intervalo de temperatura de por encima de 160 a 180°C con respecto a las fracciones cristalinas que se funden en el intervalo de temperatura de 90 a 160 [( $> 160-180 / 90-160$ )]

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un polipropileno (PP) en un procedimiento de polimerización que comprende un reactor de prepolimerización (PR) y al menos un reactor de polimerización (R1), en el que la polimerización en el al menos un reactor de polimerización (R1) tiene lugar en presencia de un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), dicho catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) comprende
- 5 (a) un procatalizador (PC) que comprende
- (a1) un compuesto de un metal de transición (TM),
- (a2) un compuesto de un metal (M), metal que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC),
- 10 (a3) un donador interno de electrones (ID),
- (b) un cocatalizador (Co) y
- (c) un donador externo (ED),
- en el que la razón molar de cocatalizador (Co) con respecto a metal de transición (TM) [Co/TM] es como máximo de 130, dicho catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) está presente en el reactor de prepolimerización (PR) y
- 15 se alimenta propileno (C<sub>3</sub>) y opcionalmente hidrógeno (H<sub>2</sub>) a dicho reactor de prepolimerización (PR) en una razón de alimentación H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> de 0 a 0,10 mol/kmol, en el que la reacción de prepolimerización se lleva a cabo a una temperatura de funcionamiento de desde 40 hasta 80°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que
- (a) la razón molar de cocatalizador (Co) con respecto a donador externo (ED) [Co/ED] de dicho catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) está por debajo de 20,0, y/o
- 20 (b) la razón molar de donador externo (ED) con respecto a metal de transición (TM) [Co/TM] está por debajo de 50.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el tiempo de residencia promedio del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) en el reactor de prepolimerización (PR) está en el intervalo de más de 3 a 20 min.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal de transición (TM) y el donador interno (ID) están soportados ambos sobre metal (M).
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
- (a) el metal de transición (TM) es un compuesto de titanio (TC) que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y/o
- (b) el donador interno (ID) comprende al menos el 80% en peso de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinatos, citraconatos, dicetonas y enamino-iminas, preferiblemente el donador interno (ID)
- 30 comprende al menos el 80% en peso de succinato.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que procedimiento de polimerización
- (a) consiste en un reactor de polimerización (R1),
- o
- (b) consiste en dos reactores de polimerización (R1) y (R2),
- 35 o
- (c) comprende, preferiblemente consiste en, tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3).
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que

- (a) el tiempo de residencia promedio en el primer reactor de polimerización (R1) es de al menos 20 min;
- y/o
- (b) el tiempo de residencia promedio en el segundo reactor de polimerización (R2) es de al menos 30 min;
- y/o
- 5 (c) el tiempo de residencia promedio en el tercer reactor de polimerización (R3) es de al menos 80 min.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
- (a) el tiempo de residencia total del procedimiento de polimerización es preferiblemente de 20 a 80 min, si el procedimiento de polimerización consiste en el primer reactor de polimerización (R1);
- o
- 10 (b) el tiempo de residencia total del procedimiento de polimerización es como máximo de 300 min, preferiblemente de 50 a 300 min, si el procedimiento de polimerización consiste en el primer reactor de polimerización (R1) y el segundo reactor de polimerización (R2);
- o
- 15 (c) el tiempo de residencia total del procedimiento de polimerización es como máximo de 500 min, preferiblemente de 130 a 500 min, si el procedimiento de polimerización comprende, preferiblemente consiste en, el primer reactor de polimerización (R1), el segundo reactor de polimerización (R2) y el tercer reactor de polimerización (R3).
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
- (a) la razón de alimentación de hidrógeno ( $H_2$ ) con respecto a propileno ( $C_3$ ) [ $H_2/C_3$ ] en el primer reactor de polimerización (R1) está en el intervalo de 10 a 60 mol/kmol;
- 20 y/o
- (b) la razón de alimentación de hidrógeno ( $H_2$ ) con respecto a propileno ( $C_3$ ) [ $H_2/C_3$ ] en el segundo reactor de polimerización (R2) está en el intervalo de 10 a 260 mol/kmol;
- y/o
- 25 (c) la razón de alimentación de hidrógeno ( $H_2$ ) con respecto a propileno ( $C_3$ ) [ $H_2/C_3$ ] en el tercer reactor de polimerización (R3) está en el intervalo de 0 a 20 mol/kmol.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno después del primer reactor de polimerización (R1) tiene una mayor razón de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) con respecto a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) [ $M_w/M_n$ ] que el polipropileno después del segundo reactor de polimerización (R2).
- 30 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
- (a) el polipropileno después del primer reactor de polimerización (R1) tiene una razón de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) con respecto a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) [ $M_w/M_n$ ] de al menos 11,0 y/o una razón de viscosidad compleja  $\eta^*(0,05 \text{ rad/s})/\eta^*(300 \text{ rad/s})$  de al menos 7,0;
- y/o
- 35 (b) el polipropileno después del segundo reactor de polimerización (R2) tiene una razón de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) con respecto a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) [ $M_w/M_n$ ] de al menos 10,0 y/o una razón de viscosidad compleja  $\eta^*(0,05 \text{ rad/s})/\eta^*(300 \text{ rad/s})$  de al menos 5,0;
- y/o
- (c) el polipropileno después del tercer reactor de polimerización (R3) tiene una razón de peso molecular promedio en

peso ( $M_w$ ) con respecto a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) [ $M_w/M_n$ ] de al menos 15,0 y/o una razón de viscosidad compleja  $\eta^*(0,05 \text{ rad/s})/\eta^*(300 \text{ rad/s})$  de al menos 17,0;

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno

5 (a) tiene una velocidad de flujo del fundido  $MFR_2$  (230°C) medida según la norma ISO 1133 de al menos 20 g/10 min; y/o

(b) es  $\alpha$ -nucleado.

13. Polipropileno que tiene

(a) una velocidad de flujo del fundido  $MFR_2$  (230°C) medida según la norma ISO 1133 de al menos 20 g/10 min;

10 (b) una razón de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) con respecto a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) [ $M_w/M_n$ ] de al menos 10,0 (determinado mediante CPG) y/o una razón de viscosidad compleja  $\eta^*(0,05 \text{ rad/s})/\eta^*(300 \text{ rad/s})$  de al menos 5,0; y

(c) un contenido de componentes solubles en xileno en frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) de al menos el 2,8% en peso.

14. Polipropileno según la reivindicación 13, en el que dicho polipropileno tiene

15 (a) regiodefectos 2.1-eritro de igual o por debajo del 0,4% molar determinado mediante espectroscopía de  $^{13}\text{C}$ -RMN; y/o

(b) una isotacticidad de péntadas (mmmm) de más del 94% molar, preferiblemente en el intervalo de más del 94,5 al 97,0% molar, tal como se determina mediante el método dado a conocer en la memoria descriptiva en los ejemplos, capítulo A "Métodos de medición", "Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN".

20 15. Polipropileno según la reivindicación 13 ó 14, en el que el polipropileno tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -20 a -12°C tal como se determina mediante análisis mecánico dinámico según la norma ISO 6721-7, en el que se realizan las mediciones en modo de torsión con muestras moldeadas por compresión de 40x10x1 mm<sup>3</sup> entre -100°C y +150°C con una velocidad de calentamiento de 2°C/min y una frecuencia de 1 Hz.