

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 772**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2014 PCT/EP2014/062017**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14202430**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2014 E 14732843 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 3010974**

54 Título: **Polipropileno con distribución extremadamente amplia de peso molecular**

30 Prioridad:

19.06.2013 EP 13172871

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:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 644 772 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

Polipropileno con distribución extremadamente amplia de peso molecular

La presente invención se dirige a un nuevo polipropileno con distribución muy amplia de peso molecular y su manufactura.

- 5 El polipropileno es usado en muchas aplicaciones. Dependiendo de sus aplicaciones finales, las propiedades del polipropileno pueden ser adaptadas de acuerdo con ello. Por ejemplo, para algunas aplicaciones finales se requieren muy alta rigidez y capacidad para fluir.

El documento WO 2011076611 A1 describe un sistema de varias fases. Sin embargo, el producto tiene poca capacidad para fluir y moderada rigidez.

- 10 El documento WO 2010/089123 A1 define un material de polipropileno con una rata MFR₂ de flujo en fundido (230°C) de hasta 12 g/10min. La distribución de peso molecular (Mw/Mn) no excede 8.

El documento WO 2011/117103 describe un copolímero de propileno con rigidez más bien baja. La rata de flujo en fundido es muy baja.

- 15 De acuerdo con ello, existe una demanda para suministrar material de polipropileno con rigidez excepcionalmente alta, acoplada con alta capacidad para fluir.

El hallazgo de la presente invención es suministrar un polipropileno con una rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de por lo menos 20 g/10min y una relación de la viscosidad de complejo $\eta^*(0.05\text{rad/seg})/\eta^*(300\text{rad/seg})$ de por lo menos 20.0.

- 20 Preferiblemente, dicho polipropileno tiene un índice de polidispersidad (PI) de por lo menos 10.0 y/o una relación de viscosidad de complejo $\eta^*(0.05\text{rad/seg})/\eta^*(300\text{rad/seg})$ de por lo menos 20.0. La presente invención se dirige a polipropileno que tiene

(a) una rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) medidas de acuerdo con ISO 1133 de por lo menos 20 g/10min; y

(b) una relación de la viscosidad de complejo $\eta^*(0.05\text{rad/seg})/\eta^*(300\text{rad/seg})$ de por lo menos 20.0.

- 25 Preferiblemente dicho polipropileno tiene una relación de promedio ponderado de peso molecular (Mw) a promedio aritmético de peso molecular (Mn) [Mw/Mn] de por lo menos 15.0 y/o un índice de polidispersidad (PI) de por lo menos 10.0.

Preferiblemente el polipropileno es un homopolímero de propileno.

Preferiblemente contenido de solubles en xileno frío (XCS), determinado de acuerdo con ISO 16152 (25 °C), del polipropileno de acuerdo con una primera y segunda realizaciones es por lo menos 2.8 % en peso.

- 30 En un aspecto específico de la presente invención, el polipropileno tiene núcleos α .

Se ha hallado que el polipropileno de acuerdo con esta invención se caracteriza por rigidez excepcionalmente alta, manteniendo la rata de flujo en fundido, rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) en un alto nivel.

A continuación se describirá conjuntamente la invención en más detalle.

- 35 Un requerimiento del polipropileno de acuerdo con esta invención es su rata de flujo en fundido más bien alta. De acuerdo con ello, el polipropileno tiene una MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133, de por lo menos 20 g/10 min, en el intervalo de 20 a 500 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 300 g/10min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 40 a 200 g/10min.

- 40 Otro requerimiento del polipropileno es su amplia distribución de peso molecular. Una forma para definir la amplia distribución de peso molecular es determinar el peso molecular mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El promedio aritmético de peso molecular (Mn) es un promedio del peso molecular de un polímero expresado como el primer momento de una gráfica del número de moléculas en cada intervalo de peso molecular, contra el peso molecular. En efecto, este es el peso molecular total de todas las moléculas dividido por el número de moléculas. El promedio aritmético de peso molecular (Mn) es muy sensible a los cambios en las fracciones de peso de especies de bajo peso molecular. A su vez, el promedio ponderado de peso molecular (Mw) es el primer momento de una gráfica del peso del polímero en cada intervalo de peso molecular contra el peso molecular. El promedio ponderado de peso molecular (Mw) es muy sensible a los cambios en el número de moléculas grandes en una muestra dada de un polímero. Finalmente, el promedio z de peso molecular (Mz) da información sobre las
- 45

especies de muy alto peso molecular del polímero.

De acuerdo con ello, el polipropileno de acuerdo con esta invención tiene una relación de promedio ponderado de peso molecular (M_w) a promedio aritmético de peso molecular (M_n) [M_w/M_n] de por lo 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.

Adicionalmente, se prefiere que el polipropileno tenga una relación de promedio z de peso molecular (M_z) a promedio ponderado de peso molecular (M_w) [M_z/M_w] de por lo menos 9.0, más preferiblemente de 9.0 a 15.0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 9.0 a 14.0, aún más preferiblemente en el intervalo de 9.2 a 13.5.

Adicionalmente o alternativamente al párrafo anterior, el polipropileno tiene una relación de promedio z de peso molecular (M_z) a promedio aritmético de peso molecular (M_n) [M_z/M_n] de por lo menos 150, más preferiblemente en el intervalo de 150 a 500, todavía más preferiblemente en el intervalo de 170 a 400.

Alternativamente o adicionalmente al método de cromatografía de permeación en gel (GPC), el polipropileno puede ser definido por su comportamiento reológico. Así, se aprecia que el polipropileno tiene una relación de la viscosidad de complejo $\eta^*(0.05\text{rad/seg})/\eta^*(300\text{rad/seg})$ medida mediante reología dinámica de acuerdo con ISO 6271-10 a 200 °C, de por lo menos 20.0, preferiblemente de por lo menos 25.0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 20.0 a 60.0, aún más preferiblemente en el intervalo de 25.0 a 50.0.

Alternativamente o adicionalmente, el polipropileno tiene un índice de polidispersidad (PI), definido como $10^5/G_c$ donde G_c es el módulo cruzado, como se define en la sección del ejemplo, de por lo menos 10.0, más preferiblemente de por lo 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 de acuerdo con esta invención puede ser un copolímero de propileno o un homopolímero de propileno, donde se prefiere especialmente el último.

De acuerdo con la presente invención, la expresión "homopolímero de polipropileno" se relaciona con un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir en por lo menos 99.0 % en peso, más preferiblemente por lo menos 99.5 % en peso, aún más preferiblemente por lo menos de 99.8 % en peso, de unidades de propileno. En otra realización sólo son detectables unidades de propileno, es decir el homopolímero de propileno ha sido obtenido mediante polimerización de propileno únicamente.

En caso que el polipropileno sea un copolímero de propileno, se aprecia que el copolímero de propileno comprenda monómeros que pueden formar copolímeros con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , en particular etileno y/o α -olefinas C_4 a C_8 , por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros que pueden formar copolímeros con propileno, del grupo consistente en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno de esta invención comprende - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno tenga preferiblemente un contenido de comonómero en el intervalo de más de 0.2 a 3.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de más de 0.5 a 2.0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 1.0 % en peso.

Se prefiere que el polipropileno, como el homopolímero de propileno, de acuerdo con esta invención esté caracterizado por un contenido más bien alto de solubles en xileno frío (XCS), es decir por unos solubles en xileno frío (XCS) de por lo menos 2.5 % en peso, como por lo menos 2.8 % en peso. De acuerdo con ello, el polipropileno, como homopolímero de propileno, tiene preferiblemente un contenido de solubles en xileno frío (XCS) en el intervalo de 2.5 a 5.5 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 2.8 a 5.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3.5 a 5.0 % en peso.

La cantidad de solubles en xileno frío (XCS) indica adicionalmente que el polipropileno, como el homopolímero de propileno, es preferiblemente libre de cualquier componente de polímero elastomérico, como un caucho de etileno propileno. En otras palabras, el polipropileno, como el homopolímero de propileno, no será un polipropileno de varias fases, es decir un sistema consistente en una matriz de polipropileno en la cual está dispersa una fase elastomérica. Tales sistemas están caracterizados por un contenido más bien alto de solubles en xileno frío. Sin embargo, el polipropileno, como el homopolímero de propileno, de acuerdo con esta invención es muy adecuado para actuar como la matriz de un sistema de varias fases.

Como se mencionó anteriormente, el polipropileno, como el homopolímero de propileno, preferiblemente no contiene (co)polímeros elastoméricos que forman inclusiones como una segunda fase, para mejorar propiedades

mecánicas. La presencia de la segunda fase o las denominadas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, como microscopía de electrones o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en DMTA puede identificarse la presencia de una estructura de varias fases, por la presencia de por lo menos dos distintas temperaturas de transición vítrea.

- 5 De acuerdo con ello, se prefiere que el polipropileno, como el homopolímero de propileno, de acuerdo con esta invención no tenga temperatura de transición vítrea por debajo de -30 °C, preferiblemente por debajo de -25 °C, más preferiblemente por debajo de -20 °C.

Por otro lado, en una realización preferida el polipropileno, como el homopolímero de propileno, de acuerdo con esta invención tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -15 a 0 °C, más preferiblemente en el intervalo de -12 a -2 °C. Estos valores aplican en particular en caso que el polipropileno, como el homopolímero de propileno, tenga núcleos α .

Además, el polipropileno es preferiblemente uno cristalino. El término "cristalino" indica que el polipropileno tiene una temperatura de fusión más bien alta. De acuerdo con ello, a través de la invención el polipropileno es mirado como cristalino, a menos que se indique de otro modo. Por ello, el polipropileno tiene preferiblemente una temperatura de fusión mayor a 160 °C, es decir mayor a 160 a 168 °C, más preferiblemente de por lo menos 161 °C, i.e. en el intervalo de 162 a 168 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 163 a 167 °C.

Preferiblemente el polipropileno es isotáctico. De acuerdo con ello, se prefiere que el polipropileno tenga una concentración relativamente alta de pentadas (% mmmm) es decir más de 94.5 % molar, más preferiblemente por lo menos 95.0 mol%, todavía más preferiblemente más de 94.5 a 97.0 % molar, aún más preferiblemente en el intervalo de 95.0 a 97.0 % molar.

Una característica adicional del polipropileno es la baja cantidad de inserciones equivocadas de propileno dentro de la cadena de polímero, lo cual indica que el polipropileno es producido en la presencia de un catalizador Ziegler-Natta, preferiblemente en la presencia de un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) como se define en más detalle posteriormente. De acuerdo con ello, el polipropileno se caracteriza preferiblemente por una baja cantidad de regios defectos eritro 2,1, es decir igual o menor a 0.4 % molar, más preferiblemente igual o menor a 0.2 % molar, como no mayor a 0.1 % molar, determinado mediante espectroscopía ^{13}C -RMN. En una realización especialmente preferida, no son detectables regio defectos eritro 2,1.

Debido a las bajas cantidades de regio-defectos, el polipropileno se caracteriza adicionalmente por un elevado contenido de láminas gruesas. La combinación específica de concentración más bien moderada de pentada mmmm y baja cantidad de regio-defectos tiene también impacto en el comportamiento de cristalización del polipropileno. Así, el polipropileno de la presente invención se caracteriza por secuencias cristalizables largas y así por una cantidad más bien alta de láminas gruesas. Para identificar tales láminas gruesas, el método de elección es la técnica de segregación isotérmica gradual (SIST). Por ello, el polipropileno puede ser definido adicionalmente o alternativamente por la relación en peso de las fracciones cristalinas que funden en el intervalo de temperatura superior a 160 a 180 °C, a las fracciones cristalinas que funden en el intervalo de temperatura de 90 a 160 [($>160-180$) / ($90-160$)].

Así, se prefiere que la relación en peso de las fracciones cristalinas que funden en el intervalo de temperatura por encima de 160 a 180 °C, a las fracciones cristalinas que funden en el intervalo de temperatura de 90 a 160 [($>160-180$) / ($90-160$)] del polipropileno sea por lo menos 3.20, más preferiblemente en el intervalo de 3.30 a 4.10, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3.40 a 4.00, en los que dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica gradual (SIST). Los valores son aplicables especialmente en el caso en que el polipropileno tenga núcleos α .

Se prefiere que la temperatura de cristalización del polipropileno sea por lo menos 116 °C, más preferiblemente por lo menos 125 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 116 a 137 °C, como en el intervalo de 125 a 134 °C. Los valores son aplicables especialmente en el caso en que el polipropileno tenga núcleos α .

El polipropileno se caracteriza además por una rigidez muy alta. De acuerdo con ello, se prefiere que el módulo de tracción del polipropileno sea por lo menos 2,250 MPa, más preferiblemente por lo menos 2,400 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2,250 a 2,800 MPa, como en el intervalo de 2,400 a 2,700 MPa. Los valores son aplicables especialmente en el caso en que el polipropileno tenga núcleos α .

50 El polipropileno de acuerdo con esta invención comprende preferiblemente, más preferiblemente consiste en, tres fracciones, es decir una primera fracción (PP1) de polipropileno, una segunda fracción (PP2) de polipropileno y una tercera fracción (PP3) de polipropileno. Preferiblemente por lo menos una, más preferiblemente por lo menos dos, de las tres fracciones (PP1), (PP2) y (PP3) de polipropileno son fracciones de homopolímero de propileno. En una realización especialmente preferida, todas las tres fracciones (PP1), (PP2) y (PP3) de polipropileno son fracciones

de homopolímero de propileno. Así, en una realización, el polipropileno comprende, preferiblemente consiste en, tres fracciones, es decir una primera fracción (H-PP1) de homopolímero de propileno, una segunda fracción (H-PP2) de homopolímero de propileno y una tercera fracción (H-PP3) de homopolímero de propileno. Así, si a continuación se hace referencia a las fracciones (PP1), (PP2) y (PP3) de polipropileno en una realización preferida, se indican fracciones (H-PP1), (H-PP2) y (H-PP3) de homopolímero de propileno.

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

El contenido de comonómero será más bien bajo para cada una de las fracciones (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) de copolímero de propileno. De acuerdo con ello, el contenido de comonómero de cada una de las tres fracciones (PP1), (PP2), y (PP3) de polipropileno no es mayor a 1.0 % en peso, aún más preferiblemente no es mayor a 0.8 % en peso, todavía más preferiblemente no es mayor a 0.5 % en peso. En el caso de las fracciones (R-PP1), (R-PP2), y (R-PP3) de copolímero de propileno se aprecia que el contenido de comonómero de cada una de las fracciones (R-PP1), (R-PP2), y (R-PP3) de copolímero de propileno está en el intervalo de más de 0.2 a 3.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de más de 0.2 a 2.5 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0.2 a 2.0 % en peso.

Respecto a los comonómeros usados en la primera fracción (R-PP1) de copolímero de propileno, la segunda fracción (R-PP2) de copolímero de propileno, y la tercera fracción (R-PP3) de copolímero de propileno, se remite a la información suministrada para el copolímero de propileno. De acuerdo con ello, las (R-PP1), (R-PP2), y (R-PP3) comprenden independientemente unas de otras, monómeros que pueden formar copolímeros con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente (R-PP1), (R-PP2), y (R-PP3) comprenden independientemente una de otra, en especial independientemente una de otra consisten en, monómeros que pueden formar copolímeros con propileno, del grupo consistente en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, las (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) comprenden independientemente una de otra - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, las (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) tienen, aparte de propileno, los mismos comonómeros. Así, en una realización especialmente preferida, las (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) comprenden unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

Así, en una realización preferida, el polipropileno comprende

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

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

(c) una tercera fracción (PP3) de polipropileno que es una tercera fracción (H-PP3) de homopolímero de propileno o una tercera fracción (R-PP3) de copolímero de propileno,

preferiblemente teniendo como condición que por lo menos una de las tres fracciones PP1, PP2, y PP3 es un homopolímero de propileno, preferiblemente por lo menos la primera fracción (PP1) de polipropileno es una fracción (H-PP1) de homopolímero de propileno, más preferiblemente todas las fracciones (PP1), (PP2), y (PP3) son fracciones (H-PP1), (H-PP2) y (H-PP3) de homopolímero de propileno.

Preferiblemente la relación en peso entre la primera fracción (PP1) de polipropileno y la segunda fracción (PP2) de polipropileno es 70:30 a 40:60, más preferiblemente 65:35 a 45:55.

Preferiblemente la relación en peso entre la segunda fracción (PP2) de polipropileno y la tercera fracción (PP3) de polipropileno es 97.5:2.5 a 50:50, más preferiblemente 90:10 a 70:30.

Así, es especialmente preferido que el polipropileno comprenda, preferiblemente consista en

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

b) la segunda fracción (PP2) de polipropileno, como la segunda fracción (H-PP2) de homopolímero de propileno, en el intervalo de 25 a 59.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 27 a 52 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 28 a 45.5 % en peso, y

c) la tercera fracción (PP3) de polipropileno, como la tercera fracción (H-PP3) de homopolímero de propileno, en el intervalo de 1.0 a 15.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 3.0 a 13.0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 4.5 a 12.0 % en peso,

5 basadas en la cantidad total del polipropileno, preferiblemente basadas en la cantidad total de la primera fracción (PP1) de polipropileno, la segunda fracción (PP2) de polipropileno, y la tercera fracción (PP3) de polipropileno juntas.

10 Preferiblemente la primera fracción (PP1) de polipropileno, la segunda fracción (PP2) de polipropileno, y la tercera fracción (PP3) de polipropileno difieren en la tasa MFR₂ de flujo en fundido (230 °C), más preferiblemente difieren en la tasa MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) en por lo menos 30 g/10min, aún más preferiblemente en por lo menos 35 g/10min.

Preferiblemente la primera fracción (PP1) de polipropileno tiene una tasa MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) mayor que la segunda fracción (PP2) de polipropileno y la segunda fracción (PP2) de polipropileno tiene una tasa MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) mayor que la tercera fracción (PP3) de polipropileno.

De acuerdo con ello, se prefiere especialmente que

15 (a) la tasa MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la primera fracción (PP1) de polipropileno sea por lo menos 5 veces mayor, preferiblemente por lo menos 6 veces mayor, más preferiblemente 5 veces a 50 veces mayor, todavía más preferiblemente 6 veces a 20 veces mayor, que la tasa MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la segunda fracción (PP2) de polipropileno;

y/o

20 (b) la tasa MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la segunda fracción (PP2) de polipropileno es por lo menos 5,000 veces mayor, preferiblemente por lo menos 10,000 veces mayor, más preferiblemente 5,000 veces a 5,000,000 veces mayor, todavía más preferiblemente 10,000 veces a 500,000 veces mayor que la tasa MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la tercera fracción (PP3) de polipropileno.

25 Así, en una realización específica, el polipropileno de acuerdo con la presente invención comprende, preferiblemente consiste en, la primera fracción (PP1) de polipropileno, la segunda fracción (PP2) de polipropileno y la tercera fracción (PP3) de polipropileno, en las que

(a) la tasa MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la primera fracción (PP1) de polipropileno es por lo menos 200 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 200 a 2,000 g/10min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 300 a 1,500 g/10min, como en el intervalo de 400 a 1,000 g/10min;

30 y/o

(b) la tasa MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la segunda fracción (PP2) de polipropileno está en el intervalo de 10 a por debajo de 200 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 150 g/10min, como en el intervalo de 30 a 100 g/10min;

y/o

35 (c) la tasa MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la tercera fracción (PP3) de polipropileno está por debajo de 0.1 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 0.000001 a por debajo de 0.1 g/10min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0.000001 a 0.1 g/10min, como en el intervalo de 0.000001 a 0.05 g/10min.

Así, se prefiere que la primera fracción (PP1) de polipropileno y la segunda fracción (PP2) de polipropileno satisfagan conjuntamente la desigualdad (I), más preferiblemente la desigualdad (Ia),

40
$$50.0 \geq \frac{MFR(PP1)}{MFR(PP2)} \geq 5.0 \quad (I)$$

$$20.0 \geq \frac{MFR(PP1)}{MFR(PP2)} \geq 6.0 \quad (Ia)$$

en las que

MFR (PP1) es la tasa MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) [g/10min] de la primera fracción (PP1) de polipropileno,

MFR (PP2) es la tasa MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) [g/10min] de la segunda fracción (PP2) de polipropileno.

45 Adicionalmente o alternativamente, se prefiere que la segunda fracción (H-PP2) de homopolímero de propileno y la

tercera fracción (H-PP3) de homopolímero de propileno satisfagan conjuntamente la desigualdad (II), más preferiblemente la desigualdad (IIa),

$$5 \times 10^6 \geq \frac{MFR(PP2)}{MFR(PP3)} \geq 5,000 \quad (II)$$

$$5 \times 10^5 \geq \frac{MFR(PP2)}{MFR(PP3)} \geq 10,000 \quad (IIa)$$

5 en las que

MFR (PP2) es la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) [g/10min] de la segunda fracción (PP2) de polipropileno,

MFR (PP3) es la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) [g/10min] de la tercera fracción (PP3) de polipropileno.

Adicionalmente o alternativamente, se prefiere que la primera fracción (PP1) de polipropileno y el polipropileno satisfagan conjuntamente la desigualdad (III), más preferiblemente la desigualdad (IIIa), todavía más preferiblemente la desigualdad (IIIb),

$$40.0 \geq \frac{MFR(PP1)}{MFR(PP)} \geq 4.0 \quad (III)$$

$$30.0 \geq \frac{MFR(PP1)}{MFR(PP)} \geq 5.0 \quad (IIIa)$$

$$20.0 \geq \frac{MFR(PP1)}{MFR(PP)} \geq 5.5 \quad (IIIb)$$

en las que

15 MFR (PP1) es la rata de flujo en fundido MFR (230 °C) [g/10min] de la primera fracción (PP1) de polipropileno,

MFR (PP) es la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) [g/10min] del polipropileno.

Preferiblemente el polipropileno de acuerdo con esta invención es producido como se define en más detalle posteriormente.

20 Preferiblemente la primera fracción (PP1) de polipropileno es producida en el primer reactor (R1) de polimerización y opcionalmente en el reactor de prepolimerización, mientras la segunda fracción (PP2) de polipropileno es producida en el segundo reactor (R2) de polimerización. La tercera fracción (PP3) de polipropileno es preferiblemente producida en el tercer reactor (R3) de polimerización.

25 El polipropileno, como se define en la presente invención puede contener hasta 5.0 % en peso de aditivos (excepto el agente de formación de núcleos α como se define en detalle posteriormente), como antioxidantes, agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo. Preferiblemente el contenido de aditivos está por debajo de 3.0 % en peso, como por debajo de 1.0 % en peso.

Como se mencionó anteriormente, en una realización preferida el polipropileno comprende por lo menos un agente de formación de núcleos α .

30 En caso que el polipropileno comprenda por lo menos un agente de formación de núcleos α , se prefiere más que esté libre de agentes de formación de núcleos β . Los agentes de formación de núcleos α son seleccionados preferiblemente de entre el grupo consistente en

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

35 (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo C₁-C₈, 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,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propifenil)metilen]-nonitol, y

(iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo 2,2'-metilenbis (4, 6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio o hidroxibis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil) fosfato] de aluminio, y

40 (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, como polivinilciclohexano (pVCH) (como se discute en más detalle posteriormente), y

(v) mezclas de ellos.

Generalmente tales aditivos están comercialmente disponibles y son descritos, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", páginas 871 a 873, 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel.

5 Preferiblemente el polipropileno contiene hasta 5 % en peso de agentes de formación de núcleos α . En una realización preferida, el polipropileno contiene no más de 200 ppm, más preferiblemente de 1 a 200 ppm, más preferiblemente de 5 a 100 ppm de un agente formador de núcleo α , en particular seleccionado de entre el grupo consistente en dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibenciliden sorbitol), derivados de dibencilidensorbitol, preferiblemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol), o derivados sustituidos de nonitol, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, 2,2'-metilnbis (4, 6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio, polímero de vinilcicloalcanos, como polivinilciclohexano (pVCH), polímero de vinilalcanos, y mezclas de ellos.

10 En una realización preferida, el polipropileno contiene como único agente de formación de núcleos α el polímero de vinilcicloalcanos, como polivinilciclohexano (pVCH). En otra realización preferida, el polipropileno contiene como único agente de formación de núcleos α el 2,2'-metilenbis (4, 6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio. En una realización todavía más preferida, el polipropileno contiene como el único agente de formación de núcleos α el polímero de vinilcicloalcanos, como polivinilciclohexano (pVCH) y 2,2'-metilenbis (4, 6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio.

A continuación se describe en más detalle la manufactura del polipropileno.

20 El polipropileno de acuerdo con esta invención es producido en un sistema de polimerización secuencial que comprende un reactor (PR) de prepolimerización y por lo menos tres reactores (R1), (R2) y (R3) de polimerización conectados en serie, en el que la polimerización en los por lo menos tres reactores (R1), (R2) y (R3) de polimerización tiene lugar en presencia de un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), donde dicho catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) comprende

(a) un procatalizador (PC) que comprende un compuesto (TC) de titanio que tiene por lo menos un enlace titanio-halógeno, y un donante (ID) interno, ambos soportados sobre un haluro de magnesio,

(b) un cocatalizador (Co), y

25 (c) un donante (ED) externo,

en el que

(i) el donante (ID) interno comprende por lo menos 80 % en peso de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un succinato, citraconato, una di-cetona y una enamino-imina, preferiblemente 80 % en peso de un succinato;

30 (ii) la relación molar de cocatalizador (Co) a donante (ED) externo [Co/ED] de dicho catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) es inferior a 20, y

(iii) dicho catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) está presente en el reactor (PR) de prepolimerización y

se alimenta propileno (C_3) y opcionalmente hidrógeno (H_2) a dicho reactor (PR) de prepolimerización en una rata de alimentación H_2/C_3 de 0.00 a 0.10 mol/kmol.

35 El proceso de acuerdo con la presente invención comprende un paso de prepolimerización en un reactor (PR) de prepolimerización. A continuación de ello, tiene lugar la polimerización (principal) en los por lo menos tres reactores (R1, R2 y R3). De acuerdo con ello, todos los reactores, es decir el reactor (PR) de prepolimerización y los otros reactores dispuestos corriente abajo del reactor (PR) de prepolimerización, es decir los por lo menos tres reactores (R1, R2 y R3), están conectados en serie.

40 El término "prepolimerización" así como el término "reactor (PR) de prepolimerización" indican que esta no es la polimerización principal en la cual se produce el polipropileno de la presente invención. A su vez, en los "por lo menos tres reactores (R1, R2 y R3)" tiene lugar la polimerización principal, es decir se produce el polipropileno de la presente invención. De acuerdo con ello, en el reactor (PR) de prepolimerización, es decir en el paso de prepolimerización, el propileno de bajas cantidades es polimerizado hasta el polipropileno (Pre-PP). Típicamente, la relación en peso del polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor (PR) de prepolimerización y el compuesto (TC) de titanio del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) es inferior a 100 kg Pre-PP/g TC, más preferiblemente está en el intervalo de 1 a 100 kg pre-PP/g TC, todavía más preferiblemente en el intervalo de 5 a 80 Pre-PP/g TC, aún más preferiblemente en el intervalo de 10 a 50 kg Pre-PP/g TC.

50 Adicionalmente, el promedio ponderado de peso molecular (M_w) del polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor (PR) de prepolimerización es más bien alto. Así, se prefiere que el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor (PR) de prepolimerización tenga un promedio ponderado de peso molecular (M_w) de por lo menos 600,000 g/mol,

más preferiblemente de por lo menos 1,600,000 g/mol. En realizaciones preferidas, el promedio ponderado de peso molecular (Mw) del polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor (PR) de prepolimerización está en el intervalo de 600,000 a 20,000,000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 1,600,000 a 16,000,000 g/mol, incluso más preferiblemente en el intervalo de 3,000,000 a 11,000,000g/mol.

- 5 Un aspecto del presente proceso es que tiene que usarse una relación específica de hidrógeno (H₂) y propileno (C₃) alimentados dentro del reactor (PR) de prepolimerización. De acuerdo con ello, el hidrógeno es alimentado al reactor (PR) de prepolimerización adicionalmente al propileno en una relación de alimentación H₂/C₃ 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 0.02 mol/kmol. Preferiblemente esta relación de alimentación es usada para lograr una
- 10 relación H₂/C₃ preferida en el reactor (PR) de prepolimerización. Se prefiere que la relación H₂/C₃ en el reactor (PR) de prepolimerización sea de 0.00 a 0.12 mol/kmol, preferiblemente de 0.00 a 0.10 mol/kmol, más preferiblemente de 0.00 a 0.05 mol/kmol, todavía más preferiblemente de 0.00 a 0.02 mol/kmol.

- La reacción de prepolimerización es conducida preferiblemente a una temperatura de operación más bien alta, es decir una temperatura de operación mayor a 20 a 80 °C, preferiblemente de 30 a 75 °C, y más preferiblemente de
- 15 40 a 70 °C, como de 40 a 65 °C.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero tiene que ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Así, la presión puede ser de 10 a 100 bar, por ejemplo 15 a 70 bar.

- El promedio de tiempo (τ) de residencia es definido como la relación del volumen (VR) de reacción a la rata volumétrica de salida del reactor (Q_o) (es decir VR/Q_o), es decir $\tau = VR/Q_o$ [tau = VR/Q_o]. En el caso de un reactor
- 20 de bucle, el volumen (VR) de reacción es igual al volumen del reactor.

El promedio de tiempo (τ) de residencia en el reactor (PR) de prepolimerización 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, la prepolimerización es conducida como una polimerización en pasta a granel en propileno líquido, es decir la fase líquida comprende principalmente propileno, con opcionales componentes inertes disueltos allí. Además, de acuerdo con la presente invención, puede emplearse una alimentación de hidrógeno (H₂) durante la prepolimerización, como se mencionó anteriormente.
- 25

- Como se mencionó anteriormente, la prepolimerización es conducida en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C). De acuerdo con ello, todos los componentes del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), es decir el procatalizador (PC), el cocatalizador (Co), y el donante (ED) externo, son introducidos al paso de prepolimerización. Sin embargo, esto no excluirá la opción según la cual en una etapa posterior por ejemplo se añade otro cocatalizador (Co) al proceso de polimerización, por ejemplo al primer reactor (R1). En una realización preferida el procatalizador (PC), el cocatalizador (Co), y el donante (ED) externo son añadidos únicamente al reactor (PR) de prepolimerización.
- 30

- Es posible añadir también otros componentes al paso de prepolimerización. Así, puede usarse un aditivo antiestático, para prevenir que las partículas se adhieran unas a otras o a las paredes del reactor.
- 35

El control preciso de las condiciones de prepolimerización y parámetros de reacción está dentro de la destreza de la técnica.

- A continuación de la prepolimerización, se transfiere al primer reactor (R1) la mezcla (MI) del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor (PR) de prepolimerización. Típicamente, la cantidad total del polipropileno (Pre-PP) en el polipropileno (PP) final es más bien baja y típicamente no es mayor a 5.0 % en peso, más preferiblemente no es mayor 4.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0.1 a 4.0 % en peso, como en el intervalo 0.2 de a 3.0 % en peso.
- 40

- Un requerimiento adicional de la presente invención es que el proceso para la preparación (principal) de polipropileno (PP) comprenda un proceso de polimerización secuencial que incluya por lo menos tres reactores (R1, R2 y R3) de polimerización. En una realización, el proceso de polimerización secuencial consiste en tres reactores (R1, R2 y R3) de polimerización.
- 45

- El término "proceso de polimerización secuencial" indica que el polipropileno es producido en por lo menos tres reactores conectados en serie. De acuerdo con ello, el proceso presente comprende preferiblemente por lo menos un primer reactor (R1) de polimerización, un segundo reactor (R2) de polimerización, y un tercer reactor (R3) de polimerización. El término "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Esto significa que la expresión "reactor de polimerización" no incluye el reactor de prepolimerización empleado de acuerdo con la presente invención. Así, en caso en que el proceso "consista en" tres reactores de polimerización, esta definición no excluye de ninguna manera que el proceso total comprenda el paso de prepolimerización en un
- 50

reactor de prepolimerización. El término "consiste en" es solo una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principal.

De acuerdo con ello, en los por lo menos tres reactores (R1, R2, y R3) de polimerización, posiblemente se produce polipropileno en los tres reactores (R1, R2, y R3) de polimerización. Así, el polipropileno de acuerdo con esta invención comprende preferiblemente por lo menos tres fracciones ((PP1), (PP2) y (PP3)), más preferiblemente consiste en tres fracciones ((PP1), (PP2) y (PP3)). Preferiblemente estas fracciones se diferencian en el peso molecular y así en la rata de flujo en fundido (véase arriba). El término "consiste en" respecto a las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) no excluirá la opción en que el polipropileno final tiene aditivos. El término "consiste en" indicará solamente que el polipropileno no contendrá otras fracciones de polipropileno obtenidas mediante el proceso de polimerización. Así, si por ejemplo, el polipropileno consiste en las tres fracciones (PP1), (PP2) y (PP3) de polipropileno, por lo cual el polipropileno consiste en el polipropileno (Pre-PP) (véase la discusión abajo respecto a las tres fracciones (PP1), (PP2) y (PP3) de polipropileno y aditivos opcionales. Desde luego, los aditivos pueden ser también polímeros, como es el caso por ejemplo para los agentes de formación de núcleo α , o los aditivos pueden contener vehículos de polímero. En cualquier caso, si el polipropileno consiste en las fracciones (PP1), (PP2) y (PP3) de polipropileno, no estará presente otro polímero en una cantidad superior a 5 % en peso.

Adicionalmente a las fracciones definidas en el párrafo previo, el polipropileno comprende también bajas cantidades del polipropileno (Pre-PP) como se definió anteriormente. De acuerdo con esta invención, el polipropileno (Pre-PP) obtenido en el paso de prepolimerización es mirado preferiblemente como parte de la primera fracción (PP1) de polipropileno. De acuerdo con ello, las propiedades definidas para la primera fracción (PP1) de polipropileno en la presente invención son en efecto la combinación del polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización y el polipropileno producido en el primer reactor (R1) de polimerización.

El primer reactor (R1) de polimerización es preferiblemente un reactor (SR) de pasta y puede ser cualquier reactor continuo o de tanque en lote agitado simple o reactor de bucle operando a granel o en pasta. A granel significa una polimerización en un medio de reacción que comprende desde por lo menos 60 % (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor (SR) de pasta es preferiblemente un reactor (LR) de bucle (a granel).

Preferiblemente el polipropileno, es decir la primera fracción (PP1) de polipropileno del polipropileno del primer reactor (R1) de polimerización, más preferiblemente pasta de polímero del reactor (LR) de bucle que contiene la primera fracción (PP1) de polipropileno del polipropileno, es alimentado directamente al segundo reactor (R2) de polimerización, por ejemplo dentro de un primer reactor (GPR-1) de fase gaseosa, sin un paso instantáneo entre las etapas. Este tipo de alimentación directa es descrito en EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A y EP 991684 A. Se entiende por "alimentación directa" un proceso en el que el contenido del primer reactor (R1) de polimerización, es decir el reactor (LR) de bucle, la pasta de polímero que comprende la primera fracción (PP1) de polipropileno del polipropileno, es conducido directamente al reactor en fase gaseosa de la siguiente etapa.

De modo alternativo, el polipropileno, es decir la primera fracción (PP1) de polipropileno del polipropileno, del primer reactor (R1) de polimerización, más preferiblemente pasta de polímero del reactor (LR) de bucle que contiene la primera fracción (PP1) de polipropileno del polipropileno, puede ser dirigida también directamente hacia un paso instantáneo o a través de un paso adicional de concentración, antes de alimentar al segundo reactor (R2) de polimerización, por ejemplo al primer reactor (GPR-1) de fase gaseosa. De acuerdo con ello, esta "alimentación indirecta" se refiere a un proceso en el cual el contenido del primer reactor (R1) de polimerización, del reactor (LR) de bucle, es decir la pasta de polímero, es alimentado al segundo reactor (R2) de polimerización, por ejemplo dentro de un primer reactor (GPR-1) en fase gaseosa, a través de una unidad de separación de medio de reacción, como un gas desde la unidad de separación.

Un reactor (GPR) en fase gaseosa de acuerdo con esta invención es preferiblemente un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho fluidizado rápido o un reactor de lecho decantado o cualquier combinación de ellos.

Más específicamente, el segundo reactor (R2) de polimerización, el tercer reactor (R3) de polimerización y cualquier reactor subsiguiente de polimerización, si está presente, es preferiblemente reactor (GPRs) en fase gaseosa. Tales reactores (GPR) en fase gaseosa pueden ser cualquier reactor de mezcla mecánica o de lecho fluido. Preferiblemente los reactores (GPRs) de fase gaseosa comprenden un reactor de lecho fluido agitado por vía mecánica con velocidades de gas de por lo menos 0.2 m/seg. Así, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo lecho fluidizado, preferiblemente con un agitador mecánico.

Así, en una realización preferida el primer reactor (R1) de polimerización es un reactor (SR) de pasta, como reactor (LR) de bucle, mientras el segundo reactor (R2) de polimerización, el tercer reactor (R3) de polimerización y cualquier reactor subsiguiente de polimerización son reactores (GPR) de fase gaseosa. De acuerdo con ello, para el presente proceso se usan por lo menos tres, preferiblemente tres reactores de polimerización, es decir un reactor (SR) de pasta, como un reactor (LR) de bucle, un primer reactor (GPR-1) de fase gaseosa, y un segundo reactor (GPR-2) de fase gaseosa, conectados en serie. Antes del reactor (SR) de pasta, se coloca un reactor de

prepolimerización de acuerdo con la presente invención.

Como se mencionó anteriormente, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), es alimentado al reactor (PR) de prepolimerización y es a continuación transferido con el polipropileno (Pre-PP) obtenido en el reactor (PR) de prepolimerización hasta el primer reactor (R1) de polimerización.

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

Un proceso adicional adecuado de fase gaseosa y pasta es el proceso Spheripol® de Basell.

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

- 15 De acuerdo con ello, se prefiere que la temperatura de operación en el primer reactor (R1) de polimerización, es decir en el reactor (LR) de bucle, esté en el intervalo de 50 a 130 °C, más 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.

- 20 Por otro lado, la temperatura de operación del segundo y tercer reactores (R2 y R3) de polimerización, es decir el primero y segundo reactores (GPR1 y GPR2) de fase gaseosa, está 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.

- 25 Típicamente, la presión en el primer reactor (R1) de polimerización, preferiblemente en el reactor (LR) de bucle, está en el intervalo desde 28 a 80 bar, preferiblemente 32 a 60 bar, mientras la presión en el segundo reactor (R2) de polimerización, es decir el primer reactor (GPR-1) en fase gaseosa y en el tercer reactor (R3) de polimerización, es decir en el segundo reactor (GPR-2) de fase gaseosa, y en cualquier reactor subsiguiente de polimerización, si está presente, está en el intervalo desde 5 a 50 bar, preferiblemente 15 a 35 bar.

Preferiblemente se añade hidrógeno a cada reactor de polimerización, con objeto de controlar el peso molecular, es decir la rata MFR₂ de flujo en fundido.

- 30 De acuerdo con ello, se prefiere que la rata de alimentación de hidrógeno a propileno [H₂/C₃] al primer reactor (R1) de polimerización esté en el intervalo de 10 a 60 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 50 mol/kmol, y/o la rata de alimentación de hidrógeno a propileno [H₂/C₃] al segundo reactor (R2) de polimerización 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 rata de alimentación de hidrógeno a propileno [H₂/C₃] al tercer reactor (R) de polimerización esté en el intervalo de 0 a 20 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 0 a 5.0 mol/kmol. Se prefiere especialmente que la alimentación de hidrógeno y propileno sea constante durante el tiempo de polimerización. Preferiblemente, se usan las relaciones de alimentación para lograr una relación H₂/C₃ preferida en el primer reactor (R1) de polimerización, el segundo reactor (R2) de polimerización y tercer reactor (R3) de polimerización, respectivamente.

- 40 El promedio de tiempo (τ) de residencia en el primer reactor (R1) de polimerización es preferiblemente por lo 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 promedio de tiempo (τ) de residencia en el segundo reactor (R2) de polimerización es preferiblemente por lo 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 promedio de tiempo (τ) de residencia en el tercer reactor (R3) de polimerización es por lo menos 80 min, más preferiblemente en el intervalo de 80 a 250 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 100 a 245 min.

Adicionalmente, se prefiere que el promedio de tiempo (τ) total de residencia en los tres reactores (R1), (R2) y (R3) de polimerización sea como máximo 700 min, más preferiblemente esté en el intervalo de 150 a 700 min, todavía más preferiblemente esté en el intervalo de 170 a 500 min, más preferiblemente en el intervalo de 200 a 400 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 240 a 380 min.

- 50 De acuerdo con ello, el proceso de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente los siguientes pasos, bajo las condiciones establecidas anteriormente

(a) en el reactor (PR) de prepolimerización reacciona el propileno en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C)

que incluye el procatalizador (PC), el donante (ED) externo y el cocatalizador (Co), obteniendo de ese modo una mezcla (MI) del polipropileno (Pre-PP) producido y el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) usado,

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

5 (c) en el primer reactor (R1) de polimerización, preferiblemente en el reactor (LR) de bucle, se realiza la polimerización de propileno y opcionalmente por lo menos otra α -olefina, como opcionalmente una α -olefina C₂ a C₁₀ diferente a propileno, en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), obteniendo una primera fracción (PP1) de polipropileno del polipropileno,

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

15 (e) en el segundo reactor (R2) de polimerización, preferiblemente en el primer reactor (GPR-1) de fase gaseosa, se realiza la polimerización de propileno y opcionalmente por lo menos otra α -olefina, como opcionalmente una α -olefina C₂ a C₁₀ diferente a propileno, en presencia de la primera fracción (PP1) de polipropileno, obteniendo una segunda fracción (PP2) de polipropileno del polipropileno, dicha primera fracción (PP1) de polipropileno y dicha segunda fracción (PP2) de polipropileno forman una mezcla (M),

(f) se transfiere dicha mezcla (M) al tercer reactor (R3) de polimerización, preferiblemente al segundo reactor (GPR-2) de fase gaseosa, y

20 (g) en el tercer reactor (R3) de polimerización, preferiblemente en el segundo reactor (GPR-2) de fase gaseosa, se realiza la polimerización de propileno y opcionalmente por lo menos otra α -olefina, como opcionalmente una α -olefina C₂ a C₁₀ diferente a propileno, en presencia de la mezcla (M) obteniendo una tercera fracción (PP3) de polipropileno del polipropileno, dicha mezcla (M) y dicha tercera fracción (PP3) de polipropileno forman el polipropileno.

De acuerdo con un aspecto específico, el proceso de acuerdo con la presente invención, comprende preferiblemente los siguientes pasos bajo las condiciones establecidas anteriormente

25 (a) en el reactor (PR) de prepolimerización el propileno reacciona en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), el cual comprende el procatalizador (PC), el donante (ED) externo y el cocatalizador (Co), obteniéndose de este modo una mezcla (MI) del polipropileno (Pre-PP) producido y el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) usado,

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

30 (c) en el primer reactor (R1) de polimerización, preferiblemente en el reactor (LR) de bucle, se realiza la polimerización de propileno en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) obteniéndose una primera fracción (H-PP1) de homopolímero de propileno del homopolímero (H-PP) de propileno

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

35 (e) en el segundo reactor (R2) de polimerización, preferiblemente en el primer reactor (GPR-1) de fase gaseosa, se realiza la polimerización de propileno en presencia de la primera fracción (H-PP1) de homopolímero de propileno obteniéndose una segunda fracción (H-PP2) de homopolímero de propileno del homopolímero (H-PP) de propileno, dicha primera fracción (H-PP1) de homopolímero de propileno y dicha segunda fracción (H-PP2) de homopolímero de propileno forman una mezcla (M),

40 (f) se transfiere dicha mezcla (M) al tercer reactor (R3) de polimerización, preferiblemente al segundo reactor (GPR-2) de fase gaseosa, y

45 (g) en el tercer reactor (R3) de polimerización, preferiblemente en el segundo reactor (GPR-2) de fase gaseosa, se realiza la polimerización de propileno en presencia de la mezcla (M) obteniéndose una tercera fracción (H-PP3) de homopolímero de propileno del homopolímero (H-PP) de propileno, dicha mezcla (M) y dicha tercera fracción (H-PP3) de homopolímero de propileno forman el homopolímero (H-PP) de propileno.

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

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

Catalizador Ziegler-Natta (ZN-C)

Como se mencionó anteriormente, en el proceso para la preparación del polipropileno como se definió anteriormente, tiene que usarse un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C). De acuerdo con ello, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) será ahora descrito en más detalle.

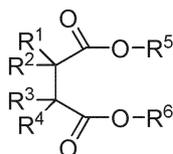
- 5 El catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) comprende procatizador (PC) que comprende un compuesto (TC) de titanio, el cual tiene por lo menos un enlace titanio-halógeno, y un donante (ID) interno, ambos soportados sobre haluro de magnesio, preferiblemente en forma activa.

10 El donante (ID) interno usado en la presente invención comprende un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en un succinato, citraconato, una di-cetona y una enamino-imina. El donante (ID) interno puede comprender también una mezcla de dos o tres de los compuestos seleccionados de entre el grupo consistente en succinato, citraconato, di-cetona y enaminoimina. Además, el donante (ID) interno puede comprender compuestos adicionales a aquellos mencionados anteriormente, como ftalato o di-éter. De acuerdo con ello, en una realización el donante (ID) interno consiste en un compuesto seleccionado del grupo consistente en succinato, citraconato, di-cetona, enamino-imina y mezclas de ellos. En otra realización, el donante (ID) interno consiste en un succinato y un ftalato o consiste en un succinato y un diéter. El donante (ID) interno preferido es un succinato o una mezcla de un succinato y un ftalato. Se prefiere especialmente que el donante (ID) interno sea un succinato únicamente.

20 De acuerdo con ello, se prefiere que el donante (ID) interno comprenda un compuesto seleccionado del grupo consistente en succinato, citraconato, di-cetona, enamino-imina, y mezclas de ellos, preferiblemente comprenda un succinato, por lo menos 80 % en peso, más preferiblemente por lo menos 90 % en peso, todavía más preferiblemente por lo menos 95 % en peso e incluso más preferiblemente por lo menos 99 % en peso, del peso total del donante (ID) interno. Sin embargo, se prefiere que el donante (ID) interno consista esencialmente, por ejemplo sea, un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en succinato, citraconato, di-cetona, enamino-imina, y mezclas de ellos, preferiblemente sea un succinato.

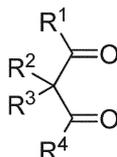
25 El procatizador (PC) que comprende un succinato, una di-cetona o una enamino-imina como donante (ID) interno puede ser obtenido por ejemplo mediante reacción de un haluro anhidro de magnesio con un alcohol, seguido por introducción de titanio con un haluro de titanio y reacción con el respectivo succinato, citraconato, di-cetona o compuesto de enamino-imina como donante (ID) interno. Tal catalizador comprende 1.5 a 6 % en peso de titanio, 10 a 20 % en peso de magnesio y 5 a 30 % en peso de donante (ID) interno, con cloro y solvente completando el resto.

- 30 Los succinatos adecuados tienen en la fórmula



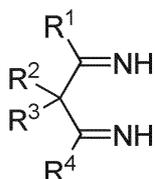
35 en la que R¹ a R⁴ son iguales o diferentes uno de otro y son hidrógeno, o un grupo alquilo C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, que contiene opcionalmente heteroátomos, y R¹ a R⁴, que están unidos al mismo átomo de carbono, pueden estar unidos juntos para formar un ciclo; y R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes uno de otro y son un grupo alquilo lineal o ramificado, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, que contiene opcionalmente heteroátomos.

Las di-cetonas adecuadas son 1,3-di-cetonas de la fórmula



40 en la que R² y R³ son iguales o diferentes uno de otro y son hidrógeno, o un grupo alquilo C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, que opcionalmente contiene heteroátomos, y R² y R³, que están unidos al mismo átomo de carbono, pueden estar enlazados juntos para formar un ciclo; y R¹ y R⁴ son iguales o diferentes uno de otro y son un grupo alquilo lineal o ramificado, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, que opcionalmente contiene heteroátomos.

Las enamino-iminas adecuadas tienen la fórmula general



5 en la que R^2 y R^3 son iguales o diferentes uno de otro y son hidrógeno, o un grupo alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, que opcionalmente contiene heteroátomos, y R^2 y R^3 , estando unidos al mismo átomo de carbono, pueden estar enlazados juntos para formar un ciclo; y R^1 y R^4 son iguales o diferentes uno de otro y son un grupo alquilo lineal o ramificado, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, que contiene opcionalmente heteroátomos.

Los diéteres adecuados son 1,3-diéteres de la fórmula



10 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 átomos de H; 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 cuales el átomo de carbono en posición 2 pertenece a una estructura cíclica o policíclica hecha de 5, 6 o 7 átomos de carbono y que contienen dos o tres insaturaciones. En los documentos europeos EP-A-0 361 493 y EP-A-0 728 769 se divulgan los éteres de este tipo. Son ejemplos representativos de dichos diéteres 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.

Los ftalatos adecuados son seleccionados de los alquil, cicloalquil y aril ftalatos, tales como por ejemplo dietil ftalato, diisobutil ftalato, di-n-butil ftalato, dioctil ftalato, difenil ftalato y bencilbutil ftalato.

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

Como componente adicional en este proceso de polimerización, tiene que estar presente un donante (ED) externo. Los donantes (ED) externos adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Se prefiere especialmente el uso de un silano. Se prefiere más el uso de silanos de la fórmula general



en la que R^a , R^b y R^c denotan un radical hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en el que p y q son números que varían de 0 a 3 donde la suma p + q es igual a o inferior a 3. R^a , R^b y R^c pueden ser elegidos independientemente uno de otro y pueden ser iguales o diferentes.

De acuerdo con ello, un donante (ED) externo preferido está representado por la fórmula



en la que R^5 representa un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 6 átomos de carbono, o un ciclo-alquilo que tiene 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un ciclo-alquilo que tiene 5 a 8 átomos de carbono.

35 Se prefiere particularmente que R^5 sea seleccionado de entre el grupo que consiste en iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert.-butilo, tert.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Otro donante (ED) externo preferido es representado por la fórmula



en la que R^x y R^y pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

40 R^x y R^y son seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en grupo hidrocarburo lineal alifático que tiene 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono y grupo de hidrocarburo alifático cíclico que tiene 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R^x y R^y sean seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert.-butilo, tert.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo,

metilcicloheptilo 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.

5 Son ejemplos específicos de tales silanos (tert-butil)₂Si(OCH₃)₂, ciclohexil metil dimetoxi silano (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂ (denominado como "donante C"), (fenil)₂Si(OCH₃)₂, dicitopentil dimetoxi silano (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂ (denominado como "donante D") y dietilaminotrietoxisilano (CH₃CH₂)₂NSi(OCH₂CH₃)₃ (denominado como donante U).

10 El cocatalizador es preferiblemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo organo aluminio, tal como un compuesto de aluminio, como compuesto de alquil aluminio, haluro de aluminio o haluro de alquil aluminio. De acuerdo con ello, en una realización específica el cocatalizador (Co) es un trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquil aluminio o sesquicloruro de alquil aluminio. En una realización específica, el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

15 De manera ventajosa, el trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), tiene un contenido de hidruro, expresado como AlH₃, inferior a 1.0 % en peso respecto al trialquilaluminio, como el trietilaluminio (TEAL). Más preferiblemente, el contenido de hidruro es inferior a 0.5 % en peso, y más preferiblemente el contenido de hidruro es inferior a 0.1 % en peso.

Para obtener mejor el polipropileno deseado de la presente invención, la relación entre por un lado el cocatalizador (Co) y el donante (ED) externo [Co/ED] y por el otro lado el cocatalizador (Co) y el compuesto (TC) de titanio [Co/TC] debería ser elegida cuidadosamente.

20 De acuerdo con ello, la relación molar de cocatalizador (Co) a donante (ED) externo [Co/ED] tiene que estar por debajo de 20, preferiblemente en el intervalo de 0.5 a por debajo de 20, 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 1.5 a 2.5.

25 Preferiblemente la relación molar de cocatalizador (Co) a compuesto (TC) de titanio [Co/TC] es como máximo 130, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 100, todavía más preferiblemente está en el intervalo de 20 a 80, aún más preferiblemente es en el intervalo de 30 a 70, todavía aún más preferiblemente está en el intervalo de 40 a 60.

Alternativa o adicionalmente al requerimiento de Co/TC, se prefiere que la relación molar de donante (ED) externo a compuesto de titanio [ED/TC] esté por debajo de 50, más preferiblemente en el intervalo de más de 5 a menos de 50, todavía más preferiblemente en el intervalo de 10 a 40, aún más preferiblemente en el intervalo de 15 a 30.

A continuación se ilustra en detalle la presente invención, mediante ejemplos.

30 Ejemplos

A. Métodos de medición

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

Cuantificación de microestructura mediante espectroscopía de RMN

35 Se usó espectroscopía cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN), para cuantificar la isotacticidad y regioregularidad de los homopolímeros de polipropileno.

40 Se registraron espectros ¹³C{¹H} RMN cuantitativos en el estado de solución usando un espectrómetro Bruker Advance III 400 RMN operando a 400.15 y 100.62 MHz para ¹H y ¹³C respectivamente. Se registraron todos los espectros usando una sonda de cabeza ¹³C de temperatura extendida optimizada de 10 mm a 125°C, usando nitrógeno gaseoso para toda la neumática.

45 Para homopolímeros de polipropileno se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano-d₂(TCE-d₂). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de muestra en un bloque de calor, se calentó adicionalmente el tubo RMN en un horno rotatorio durante por lo menos 1 hora. Mediante inserción dentro del imán, el tubo giró a 10 Hz. Éste ajuste fue elegido primariamente por la elevada resolución requerida para cuantificar 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). Se empleó excitación estándar de pulso individual, utilizando el esquema de desacoplamiento NOE de dos niveles WALTZ16 (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, 50 28, 11289). Se adquirió un total de 8192 (8k) transitorios por espectro.

Se procesaron los espectros cuantitativos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales, usando programas de computador de propietario.

Para homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos están referenciados internamente a la pentada (mmmm) isotáctica de metilo a 21.85 ppm.

- 5 Se observaron señales características correspondientes a regio defectos (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.

- 10 Se cuantificó la distribución de tacticidad a través de la integración de la región 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).

Específicamente, se corrigió la influencia de regio-defectos y comonomero en la cuantificación de la distribución de tacticidad, mediante sustracción de integrales representativas de regio-defecto y comonomero de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

- 15 Se determinó la isotacticidad al nivel de pentada y se reportó como el porcentaje de secuencias de pentada (mmmm) isotáctica, respecto a todas las secuencias de pentada:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todas las pentadas})$$

La presencia de regio-defectos 2,1 eritro fue indicada por la presencia de los dos sitios metilo a 17.7 y 17.2 ppm y confirmada por otros sitios característicos. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

- 20 Se cuantificó la cantidad de regiodefectos eritro 2,1 usando el promedio de integrales de los dos sitios característicos de metilo a 17.7 y 17.2 ppm:

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

- 25 Se cuantificó la cantidad de propeno primario inserto en 1,2 con base en la región metilo, ejecutando corrección para los sitios incluidos en esta región, no relacionados con inserción primaria y para sitios de inserción primaria excluidos de esta región

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

Se cuantificó la cantidad total de propeno, como la suma de propeno primario inserto y todos los otros regiodefectos presentes:

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

- 30 Se cuantificó el porcentaje molar de regiodefectos eritro 2,1 respecto a todos los propenos:

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

Se observaron señales características que corresponden a la incorporación de etileno (como se describe en Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950) y se calculó la fracción de comonomero como la fracción de etileno en el polímero, respecto a todos los monómeros en el polímero.

- 35 Se cuantificó la fracción de comonomero, usando el método de W-J. Wang y S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157, mediante la integración de señales múltiples a través de toda la región espectral del espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Se eligió este método por su naturaleza robusta y su habilidad para responder por la presencia de regio-defectos cuando se requiera. Se ajustaron ligeramente las regiones integrales para aumentar la aplicabilidad a través del intervalo total de contenidos encontrados de comonomero.

- 40 Se calculó el porcentaje molar de incorporación de comonomero, a partir de la fracción molar.

Se calculó el porcentaje en peso de incorporación de comonomero a partir de la fracción molar. Cálculo del contenido de comonomero de la segunda fracción (R-PP2) de copolímero de propileno:

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

en la que

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

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

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

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

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

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

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

en la que

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

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

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

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

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

Cálculo de la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la segunda fracción de homopolímero de propileno (PP2):

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

en la que

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

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

MFR(PP1) es la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) [en g/10min] de la primera fracción (PP1) de polipropileno,

MFR(PP1/2) es la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) [en g/10min] del polipropileno obtenido después del segundo reactor (R2) de polimerización, es decir la mezcla de la primera fracción (PP1) de polipropileno y la segunda fracción (PP2) de polipropileno,

- 30 MFR(PP2) es la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) calculada [en g/10min] de la segunda fracción (PP2) de polipropileno.

Cálculo de la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la tercera fracción (PP3) de polipropileno:

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

en la que

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

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

MFR(PP1/2) es la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) [en g/10min] del polipropileno obtenido después del segundo reactor (R2) de polimerización, es decir la mezcla de la primera fracción (PP1) de polipropileno y la segunda fracción (PP2) de polipropileno,

MFR(PP) es la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) [en g/10min] del polipropileno,

- 5 MFR(PP3) es la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) calculada [en g/10min] de la tercera fracción (PP3) de polipropileno.

MFR₂ (230 °C) es medido de acuerdo con ISO 1133 (230 °C, carga de 2.16 kg)

Promedio aritmético de peso molecular (M_n), promedio ponderado de peso molecular (M_w), promedio z de peso molecular (M_z)

- 10 Los promedios de peso molecular M_w, M_n y M_z fueron determinados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento PolymerChar GPC equipado con detector infrarrojo (IR) con guardacolumnas 3 x Olexis y 1x Olexis de Polymer Laboratories y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/L de 2,6-di tert butil-4-metil-fenol) como solvente a 160 °C y a una rata constante de flujo de 1 mL/min. Se inyectaron para análisis 200 µL de solución de muestra. El conjunto de columna fue calibrado usando calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2:2003) con por lo menos 15 estándares MWD de poliestireno (PS) estrechos en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol. Se usaron constantes Mark Houwink para PS, PE y PP como se describe en ASTM D 6474-99. Todas las muestras fueron preparadas mediante disolución de 5.0 - 9.0 mg de polímero en 8 mL (a 160 °C) de TCB estabilizado (el mismo de la fase móvil) por 2.5 horas para PP o 3 horas para PE a max. 160°C bajo agitación continua suave en el sistema de toma de muestra del instrumento GPC.

La fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (XS, % en peso): la cantidad de polímero soluble en xileno es determinada a 25 °C de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

- 25 Reología: se llevaron a cabo mediciones reológicas dinámicas con Rheometrics RDA-II QC sobre muestras moldeadas por compresión bajo atmósfera de nitrógeno a 230 °C, usando placas de 25 mm de diámetro y geometría de placa. Los experimentos de corte oscilatorio fueron ejecutados dentro del intervalo viscoelástico lineal de tensión a frecuencias desde 0.015 a 300 rad/s (ISO 6721-10). Los valores de módulo (G') de almacenamiento, módulo (G'') de pérdida, módulo (G*) de complejo y viscosidad (η*) de complejo fueron obtenidos como una función de la frecuencia (ω).

- 30 La viscosidad de corte Cero (η₀) fue calculada usando la fluidez de complejo definido como el inverso de la viscosidad del complejo. Su parte real e imaginaria es así definida por

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

y

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

- 35 La relación de viscosidad de complejo eta*(0.05rad/seg)/eta*(300rad/seg) es la relación de la viscosidad de complejo (η*) a 0.05 rad/seg a la viscosidad de complejo (η*) a 300 rad/seg.

El índice de polidispersidad, PI,

PI = 10⁵/G_c, es calculado a partir del punto de cruce de G'(ω) y G''(ω), para el cual se cumple G'(ω_c) = G''(ω_c) = G_c.

- 40 Análisis DSC, temperatura (T_m) de fusión y calor (H_i) de fusión, temperatura (T_c) de cristalización y calor (H_c) de cristalización: medidos con un instrumento TA Q2000 de calorimetría de barrido diferencial (DSC) sobre muestras de 5 a 7 mg. Se realiza la DSC de acuerdo con ISO 11357 / parte 3 /método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una rata de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225°C. La temperatura de cristalización y el calor (H_c) de cristalización son determinados a partir del paso del enfriamiento, mientras la temperatura de fusión y el calor (H_i) de fusión son determinados a partir del segundo paso de calentamiento.

- 45 La temperatura T_g de transición vítrea es determinada mediante análisis mecánico dinámico de acuerdo con ISO 6721-7. Las mediciones son realizadas en modo de torsión sobre muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm³) entre -100 °C y +150 °C con una rata de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

Prueba de tensión: la prueba de tensión (módulo de deformación, fuerza de deformación y deformación por tracción en la ruptura) es medida a 23 °C de acuerdo con ISO 527-1 (velocidad de cabeza cruzada 1 mm/min) usando

especímenes moldeados por inyección de acuerdo con ISO 527-2(1B), producidos de acuerdo con EN ISO 1873-2 (forma de hueso 10 de perro, espesor de 4 mm, moldeados a 180°C o a 200°C).

Técnica de segregación isotérmica gradual (SIST)

5 Se ejecutó la cristalización isotérmica para análisis SIST en un Mettler TA820 DSC sobre muestras de 3 +/- 0.5 mg a temperaturas decrecientes entre 200°C y 105°C.

(i) las muestras fueron fundidas a 225 °C por 5 min.,

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

(iii) mantenidas por 2 horas a 145 °C,

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

10 (v) mantenidas por 2 horas a 135 °C,

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

(vii) mantenidas por 2 horas a 125 °C,

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

(ix) mantenidas por 2 horas a 115 °C,

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

(xi) mantenidas por 2 horas a 105 °C.

20 Después del último paso, se enfrió la muestra con 80 °C/min hasta -10 °C y se obtuvo la curva de fusión mediante calentamiento de la muestra enfriada, a una tasa de calentamiento de 10°C/min hasta 200°C. Todas las mediciones fueron ejecutadas en una atmósfera de nitrógeno. Se registra la entalpía de fusión como 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; 60 a 70 °C; 70 a 80 °C; 80 a 90 °C; 90 a 100 °C; 100 a 110 °C; 110 a 120 °C; 120 a 130 °C; 130 a 140 °C; 140 a 150 °C; 150 a 160 °C; 160 a 170 °C; 170 a 180 °C; 180 a 190 °C; 190 a 200 °C.

B. Ejemplos

25 El catalizador usado en el proceso de polimerización para el polipropileno de los ejemplos de la invención (IE1 a IE5) y el ejemplo CE7 de comparación, era el catalizador Ziegler-Natta comercial, catalizador ZN168M (succinato como donante interno, 2.5 % en peso de Ti) de Lyondell-Basell, prepolimerizado con vinilciclohexano (VCH; usado antes en el proceso de polimerización) usado junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlo pentil dimetoxi silano (donante D) y dietilaminotrietoxisilano (CH₃CH₂)₂NSi(OCH₂CH₃)₃ (denominado como donante U),

30 respectivamente, como donante externo (véase tabla 1). El catalizador usado en el proceso de polimerización para los ejemplos (CE1 a CE6) comparativos fue el catalizador Ziegler-Natta comercial catalizador ZN168M (succinato como donante interno, 2.5 % en peso de Ti) de Lyondell-Basell no prepolimerizado con vinilciclohexano (usado antes en el proceso de polimerización) usado junto con trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentil dimetoxisilano (donante D) como donante externo (véase tabla 1).

35 En la tabla 1 se indican la relación de aluminio a donante, la relación de aluminio a titanio y las condiciones de polimerización.

Tabla 1a: preparación de homopolímeros de propileno

| | | IE1 | IE2 | IE3 | IE4 | IE5 |
|-------------------|-----------|-----|-----|------|------|------|
| Donante | | D | D | D+U* | D+U* | D+U* |
| TEAL/Ti | [mol/mol] | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| TEAL/ Donante | [mol/mol] | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Donante /Ti | [mol/mol] | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Prepolimerización | | | | | | |

ES 2 644 772 T3

| | | IE1 | IE2 | IE3 | IE4 | IE5 |
|--------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| Temp. | [°C] | 45 | 45 | 45 | 45 | 65 |
| Tiempo | [min] | 6 | 6 | 6 | 6 | 8 |
| Relación H2/C3 | [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 |
| División | [% en peso] | 52.2 | 54.4 | 53 | 52.9 | 57.9 |
| MFR ₂ | [g/10'] | 537 | 537 | 632 | 632 | n.a. |
| H2/C3 | [mol/kmol] | 37.0 | 36.9 | 37.5 | 37.3 | 35.9 |
| Presión | [bar] | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Actividad | [kg PP/g cat x h] | 58.5 | 59.7 | 54.3 | 51.8 | 51.0 |
| GPR1 | | | | | | |
| Tiempo | [min] | 70 | 74 | 47 | 51 | 61 |
| Temp. | [°C] | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| División | [% en peso] | 34.8 | 35.3 | 34.1 | 34.3 | 30.1 |
| MFR ₂ | [g/10'] | 85.4 | 85.4 | 42.4 | 60.0 | n.a. |
| H2/C3 | mol/kmol | 66.1 | 66.1 | 37.7 | 49.4 | 54.7 |
| Presión | [bar] | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Actividad | [kg PP/g 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 |
| División | [% en peso] | 13.0 | 10.3 | 12.9 | 12.8 | 12.0 |
| MFR ₂ | [g/10']x10 ⁻⁴ | 21 | 11 | 8 | 59 | n.a. |
| H2/C3 | mol/kmol | 1.91 | 1.90 | 0.85 | 1.03 | 1.17 |
| Presión | [bar] | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Actividad | [kg PP/g cat x h] | 1.5 | 1.5 | 2.0 | 2.0 | 1.7 |
| n.a. = no analizado | | | | | | |
| * Relación molar de D/U es 3/7 | | | | | | |

Tabla 1b: preparación de homopolímeros comparativos de propileno

| | | CE1 | CE2 | CE3 | CE4 | CE5 | CE6 | CE7 |
|-------------------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| Donante | | D | D | D | D | D | D+U* | D |
| TEAL/Ti | [mol/mol] | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| TEAL/ Donante | [mol/mol] | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Donante /Ti | [mol/mol] | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Prepolimerización | | | | | | | | |
| Temp. | [°C] | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Tiempo | [min] | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |

ES 2 644 772 T3

| | | CE1 | CE2 | CE3 | CE4 | CE5 | CE6 | CE7 |
|--------------------------------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Relación H2/C3 | [mol/kmol] | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.22 |
| BUCLE | | | | | | | | |
| Tiempo | [min] | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Temp. | [°C] | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 75 | 75 |
| División | [% en peso] | 58.8 | 57.5 | 54.3 | 57.0 | 57.3 | 55.6 | 56.4 |
| MFR ₂ | [g/10'] | 1003 | 550 | 415 | 550 | 550 | 489 | 503 |
| H2/C3 | [mol/kmol] | 38.3 | 26.4 | 22.3 | 26.4 | 25.7 | 23.1 | 29.5 |
| Presión | [bar] | 49.8 | 44.4 | 42.5 | 44.5 | 44.0 | 32 | 32 |
| Actividad | [kg PP/g cat x h] | 76.4 | 81.1 | 84.6 | 79.5 | 74.5 | 71.6 | 58.5 |
| GPR1 | | | | | | | | |
| Tiempo | [min] | 154 | 121 | 106 | 115 | 111 | 161 | 157 |
| Temp. | [°C] | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| División | [% en peso] | 36.1 | 36.8 | 36.2 | 36.4 | 38.2 | 38.5 | 38 |
| MFR ₂ | [g/10'] | 213 | 79 | 60 | 79 | 79 | 57 | 60 |
| H2/C3 | mol% | 10 | 6.1 | 5.6 | 6.2 | 6.2 | 36.5 | 79.0 |
| Presión | [bar] | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Actividad | [kg PP/g cat x h] | 8.1 | 10.9 | 13.3 | 12.0 | 11.5 | 8.4 | 6.3 |
| GPR2 | | | | | | | | |
| Tiempo | [min] | 161 | 173 | 136 | 140 | 243 | 215 | 265 |
| Temp. | [°C] | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| División | [% en peso] | 5.1 | 5.7 | 9.5 | 6.6 | 4.5 | 5.9 | 5.6 |
| MFR ₂ | [g/10']x10 ⁻⁴ | 5.4 | 1.6 | 290 | 7 | 16.4 | 21 | 5 |
| H2/C3 | mol% | 0.2 | 0.13 | 0.32 | 0.22 | 0.23 | 1.53 | 3.25 |
| Presión | [bar] | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Actividad | [kg PP/g cat x h] | 1.1 | 1.1 | 2.6 | 1.8 | 1.5 | 1.0 | 0.9 |
| n.d. = no detectable | | | | | | | | |
| * Relación molar de D/U es 3/7 | | | | | | | | |

Tabla 2a: propiedades de homopolímeros de propileno de la invención (que contienen 0.15 % en peso de NA11 y 0.01 % en peso de pVCH)

| | | IE1 | IE2 | IE3 | IE4 | IE5 |
|------------------|-------------|-------|-------|---------|---------|-------|
| XCS | [% en peso] | 4.0 | 4.4 | 4.4 | 4.7 | 4.5 |
| MFR ₂ | [g/10'] | 56 | 73 | 44 | 64 | 63 |
| Mn | [g/kmol] | 10 | 10 | 11** | 10** | 10 |
| Mw | [g/kmol] | 230 | 214 | 264** | 232** | 245 |
| Mz | [g/kmol] | 2283 | 2112 | 3011** | 2337** | 2248 |
| Mw/Mn | [-] | 23.0 | 21.4 | 24** | 23.** | 24.5 |
| Mz/Mw | [-] | 9.9 | 9.9 | 11.4** | 10.1** | 9.2 |
| Mz/Mn | [-] | 228.3 | 211.2 | 273.7** | 233.7** | 224.8 |

ES 2 644 772 T3

| | | IE1 | IE2 | IE3 | IE4 | IE5 |
|---|--------|------|------|-------|------|------|
| PI | [Pa-1] | 31 | 24 | 33 | 36 | 31 |
| eta*(0.05/300) | [-] | 41.0 | 35.7 | 45.9 | 42.8 | 39.6 |
| Tm | [°C] | 165 | 164 | 164 | 163 | 164 |
| Hc | [J/g] | 121 | 121 | 124 | 126 | 119 |
| Tc | [°C] | 132 | 132 | 131 | 132 | 132 |
| 2,1 e | [%] | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| mmmm | [%] | 96.3 | 96.3 | 95.8 | 95.7 | 96.1 |
| Tg | [°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 |
| *... Temperatura de moldeo 200°C | | | | | | |
| ** ... Medido sobre muestras sin formación de núcleo con NA11 | | | | | | |

Tabla 2b: propiedades de homopolímeros comparativos de propileno (que contienen 0.15 % en peso de NA11 y 0.01 % en peso de pVCH, CE7 no contiene pVCH)

| | | CE1 | CE2 | CE3 | CE4 | CE5 | CE6 | CE7 |
|------------------|-------------|-------|-------|------|------|-------|------|------|
| XCS | [% en peso] | 4.4 | 3.9 | 3.7 | 3.9 | 4.0 | 3.9 | 3.2 |
| MFR ₂ | [g/10'] | 274 | 114 | 83 | 110 | 91 | 103 | 110 |
| Mn | [g/km] | 6 | 8 | 8 | 7 | 12 | 12 | 12 |
| Mw | [g/km] | 86 | 105 | 111 | 109 | 184 | 176 | 155 |
| Mz | [g/km] | 825 | 829 | 753 | 931 | 1504 | 1735 | 1244 |
| Mw/Mn | [-] | 14.3 | 13.1 | 13.9 | 15.6 | 15.3 | 14.7 | 12.9 |
| Mz/Mw | [-] | 9.6 | 7.9 | 6.8 | 8.5 | 8.2 | 9.9 | 8.0 |
| Mz/Mn | [-] | 137.5 | 103.6 | 94.1 | 133 | 125.3 | 145 | 104 |
| PI | [Pa-1] | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 10 | n.d. |
| η*(0.05)/η*(300) | [-] | 7.6 | 9.8 | 9.7 | 11.7 | 12.8 | 11.8 | 9.7 |
| Tm | [°C] | 162 | 163 | 164 | 164 | 164 | 163 | 165 |
| Tc | [°C] | 134 | 134 | 134 | 134 | 132 | 130 | 127 |
| 2,1 e | [%] | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| mmmm | [%] | 96.2 | 96.0 | 96.5 | 96.3 | 96.7 | 95.4 | 96.9 |
| Tg | [°C] | -10 | -8 | -6 | -8 | -6 | -6 | -4 |
| TM | [MPa] | 2318 | 2347 | 2299 | 2397 | 2391 | 2423 | 2336 |
| TSB | [%] | 1.8 | 2.1 | 2.6 | 2.2 | 2.8 | 2.5 | 2.7 |
| | | | | | | | | |

ES 2 644 772 T3

| | CE1 | CE2 | CE3 | CE4 | CE5 | CE6 | CE7 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| n.d. no detectable PI índice de polidispersidad $\eta^*(0.05)/\eta^*(300)$ relación de viscosidad de complejo $\eta^*(0.05\text{rad/seg})/\eta^*(300\text{rad/seg})$ TM módulo de tracción TSB de formación por tracción en la ruptura NA11 2.2'-metileno bis (4. 6.-di-tert-butilfenil) fosfato pVCH polivinilciclohexano | | | | | | | |

Tabla 3a: datos de SIST de homopolímeros de propileno de la invención (que contienen 0.15 % en peso de NA11 y 0.01 % en peso de pVCH)

| | IE1 | IE2 | IE3 | IE4 | IE5 |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Intervalo de temp. / °C | [% en peso] |
| 90-100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 100-110 | 0.04 | 0.03 | 0.2 | 0.09 | 0.06 |
| 110-120 | 0.36 | 0.34 | 0.59 | 0.39 | 0.33 |
| 120-130 | 1.01 | 0.98 | 1.31 | 1.07 | 0.95 |
| 130-140 | 2.04 | 2.01 | 2.39 | 2.08 | 1.96 |
| 140-150 | 4.47 | 4.45 | 4.78 | 4.49 | 4.29 |
| 150-160 | 14.16 | 14.23 | 13.07 | 13.94 | 13.86 |
| 160-170 | 59.11 | 60.32 | 53.52 | 57.99 | 57.96 |
| 170-180 | 18.83 | 17.61 | 24.07 | 19.86 | 20.57 |
| 180- | | | | | |
| Relación SIST | 3.53 | 3.54 | 3.47 | 3.53 | 3.66 |
| Relación SIST: la relación en peso de las fracciones cristalinas que funden en el intervalo de temperatura por encima de 160 a 180 °C a las fracciones cristalinas que funden en el intervalo de temperatura de 90 a 160 [$> 160-180)/(90-160)$] | | | | | |

5

Tabla 3b: datos de SIST de los homopolímeros comparativos de propileno (que contienen 0.15 % en peso de NA11 y 0.01 % en peso de pVCH, CE7 no contiene pVCH)

| | CE1 | CE2 | CE3 | CE4 | CE5 | CE6 | CE7 |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------|
| Intervalo de temp. / °C | [% en peso] | Intervalo de temp. / °C | [% en peso] |
| 90-100 | 0 | 0.04 | 0.15 | 0 | n.d | 0.19 | 0 |
| 100-110 | 0.03 | 0.09 | 0.21 | 0 | n.d | 0.27 | 0.02 |
| 110-120 | 0.39 | 0.42 | 0.54 | 0.27 | n.d | 0.56 | 0.28 |
| 120-130 | 1.12 | 1.11 | 1.19 | 0.95 | n.d | 1.18 | 0.88 |
| 130-140 | 2.32 | 2.20 | 2.24 | 1.99 | n.d | 2.04 | 1.81 |
| 140-150 | 4.89 | 4.60 | 4.64 | 4.41 | n.d | 4.3 | 3.94 |

ES 2 644 772 T3

| | CE1 | CE2 | CE3 | CE4 | CE5 | CE6 | CE7 |
|---|-------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|
| 150-160 | 15.09 | 14.06 | 14.30 | 14.03 | n.d | 13.33 | 12.37 |
| | CE1 | CE2 | CE3 | CE4 | CE5 | CE6 | CE7 |
| 160-170 | 65.54 | 57.09 | 56.88 | 58.97 | n.d | 57.29 | 56.04 |
| 170-180 | 10.62 | 20.39 | 19.81 | 19.38 | n.d | 20.76 | 24.64 |
| 180- | | | | | | 0.05 | |
| | | | | | | | |
| Relación SIST | 3.19 | 3.44 | 3.29 | 3.62 | n.d | 4.18 | 3.56 |
| Relación SIST: la relación en peso de las fracciones cristalinas que funden en el intervalo de temperatura por encima de 160 a 180 °C a las fracciones cristalinas que funden en el intervalo de temperatura de 90 a 160 [($>160-18$)/($90-160$)] | | | | | | | |

REIVINDICACIONES

1. Polipropileno que tiene
- (a) una rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133, de por lo menos 20 g/10min; y
- 5 (b) una relación de viscosidad de complejo $\eta^*(0.05\text{rad/seg})/\eta^*(300\text{rad/seg})$ de por lo menos 20.0 medida mediante reología dinámica de acuerdo con ISO 6271-10 at 200°C.
2. Polipropileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho polipropileno tiene
- (a) una relación de promedio ponderado de peso molecular (Mw) a promedio aritmético de peso molecular (Mn) [Mw/Mn] de por lo menos 15.0, determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC);
- y/o
- 10 (b) un índice (PI) de polidispersidad de por lo menos 10.0.
3. Polipropileno de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho polipropileno tiene
- (a) un contenido de solubles en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con ISO 16152 (25 °C), de por lo menos 2.8 % en peso;
- y/o
- 15 (b) una temperatura T_m de fusión de más de 161°C determinada mediante DSC;
4. Polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho polipropileno tiene
- (a) regio-defectos 2.1 eritro de igual o menor a 0.4 % molar, determinado mediante espectroscopía ¹³C-RMN;
- y/o
- 20 (b) una isotacticidad de pentada (mmmm) de más de 95.0 % molar. Preferiblemente en el intervalo de más de 95.0 a 97.0 % molar.
5. Polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho polipropileno tiene
- (a) una relación de promedio z de peso molecular (Mz) a promedio ponderado de peso molecular (Mw) [Mz/Mw] de por lo menos 9.0;
- 25 y/o
- (b) una relación de promedio z de peso molecular (Mz) a promedio aritmético de peso molecular (Mn) [Mz/Mn] de por lo menos 150.
6. Polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho polipropileno tiene núcleos α.
- 30 7. Polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho polipropileno tiene
- (a) una relación en peso de las fracciones cristalinas que funden en el intervalo de temperatura superior a 160 a 180 °C a las fracciones cristalinas que funden en el intervalo de temperatura de 90 a 160 [$> 160-180$] / [$90-160$]], de por lo menos 3.20, en el que dichas fracciones son determinadas mediante la técnica de segregación isotérmica gradual (SIST).
- 35 y/o
- (b) una temperatura de cristalización de por lo menos 125 °C determinada mediante DSC; y/o
- (c) un módulo de tracción, medido de acuerdo con ISO 527-2, de por lo menos 2250 MPa.
- 40 8. Polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad
- (a) de la primera fracción (PP1) de polipropileno está en el intervalo de 40 a 60 % en peso,

- (b) de la segunda fracción (PP2) de polipropileno está en el intervalo de 20 a 59.0 % en peso, y
- (c) de la tercera fracción (PP3) de polipropileno está en el intervalo de 1.0 a 15.0 % en peso, basada en la cantidad total del polipropileno, preferiblemente basada en la cantidad total de la primera fracción (PP1) de polipropileno, la segunda fracción (PP2) de polipropileno y tercera fracción (PP3) de polipropileno, juntas.
- 5 9. Polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho polipropileno tiene una primera fracción (PP1) de polipropileno, una segunda fracción (PP2) de polipropileno y una tercera fracción (PP3) de polipropileno, dichas primera fracción (PP1) de polipropileno, segunda fracción (PP2) de polipropileno y tercera fracción (PP3) de polipropileno difieren en la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) en por lo menos 30 g/10min.
- 10 10. Polipropileno de acuerdo con la reivindicación 9, en el que
- (a) la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la primera fracción (PP1) de polipropileno es por lo menos 5 veces mayor a la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la segunda fracción (PP2) de polipropileno;
- y/o
- (b) la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la segunda fracción (PP2) de polipropileno es por lo menos 5,000 veces mayor a la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la tercera fracción (PP3) de polipropileno.
- 15 11. Polipropileno de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que
- (a) la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la primera fracción (PP1) de polipropileno es por lo menos 200 g/10min;
- y/o
- 20 (b) la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la segunda fracción (PP2) de polipropileno está en el intervalo de 10 a menos de 200 g/10min;
- y/o
- (c) la rata MFR₂ de flujo en fundido (230 °C) de la tercera fracción (PP3) de polipropileno es inferior a 0.1 g/10min.
- 25 12. Proceso para la manufactura del polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en un sistema de polimerización secuencial que comprende un reactor (PR) de prepolimerización y por lo menos tres reactores (R1), (R2) y (R3) de polimerización conectados en serie, en el que la polimerización en los por lo menos tres reactores (R1), (R2) y (R3) de polimerización tiene lugar en presencia de un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), donde dicho catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) comprende
- (a) un procatalizador (PC) que comprende un compuesto (TC) de titanio que tiene por lo menos un enlace titanio-halógeno y un donante (ID) interno, ambos soportados sobre un haluro de magnesio;
- 30 (b) un cocatalizador (Co); y
- (c) un donante (ED) externo;
- en el que
- (iv) el donante (ID) interno comprende por lo menos 80 % en peso de un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en succinato, citraconato, di-cetona, enamino-imina, y mezclas de ellos. Preferiblemente comprende por lo menos 80 % en peso de un succinato;
- 35 (v) la relación molar de cocatalizador (Co) a donante (ED) externo [Co/ED] de dicho catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) es inferior a 20.0; y
- (vi) dicho catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) está presente en el reactor (PR) de prepolimerización y
- 40 se alimentan propileno (C₃) y opcionalmente hidrógeno (H₂) a dicho reactor (PR) de prepolimerización en una relación de alimentación H₂/C₃ de 0.00 a 0.10 mol/kmol.
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que
- (a) la relación molar de cocatalizador (Co) a compuesto (TC) de titanio [Co/TC] es como máximo 130;
- y/o

(b) la relación molar de donante (ED) externo a compuesto (TC) de titanio [ED/TC] es inferior a 50.

14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que

(a) la temperatura de operación en el reactor (PR) de prepolimerización está en el intervalo de más de 20 °C a 80 °C;

5 y/o

(b) el promedio de tiempo de residencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) en el reactor (PR) de prepolimerización está en el intervalo de más de 3 a 20 min.

15. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 12 a 14, en el que

(a) el promedio de tiempo de residencia en el primer reactor (R1) de polimerización es por lo menos 20 min;

10 y/o

(b) el promedio de tiempo de residencia en el segundo reactor (R2) de polimerización es por lo menos 30 min;

y/o

(c) el promedio de tiempo de residencia en el tercer reactor (R3) de polimerización es por lo menos 80 min.

y/o

15 (d) el tiempo total de residencia en los tres reactores (R1), (R2) y (R3) de polimerización juntos es como máximo 700 min, preferiblemente 150 a 700 min.

16. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 12 a 15, en el que

(a) la relación de alimentación de hidrógeno (H₂) a propileno (C₃) [H₂/C₃] en el primer reactor (R1) de polimerización está en el intervalo de 10 a 60 mol/kmol;

20 y/o

(b) la relación de alimentación de hidrógeno (H₂) a propileno (C₃) [H₂/C₃] en el segundo reactor (R2) de polimerización está en el intervalo de 10 a 260 mol/kmol;

y/o

25 (c) la relación de alimentación de hidrógeno (H₂) a propileno (C₃) [H₂/C₃] en el tercer reactor (R3) de polimerización está en el intervalo de 0 a 20 mol/kmol.

17. Polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho polipropileno ha sido producido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16.