

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 829**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2014** **PCT/EP2014/075054**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015** **WO15075088**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2014** **E 14799497 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017** **EP 3071606**

54 Título: **Homopolímero de propileno de baja emisión con alto flujo de masa fundida**

30 Prioridad:

22.11.2013 EP 13194123

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:

WANG, JINGBO;
LILJA, JOHANNA;
HORILL, THOMAS;
GAHLEITNER, MARKUS;
DENIFL, PETER y
LEINONEN, TIMO

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 644 829 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

Homopolímero de propileno de baja emisión con alto flujo de masa fundida

La presente invención se dirige a un nuevo homopolímero con emisiones reducidas, así como también a su fabricación y uso.

- 5 El polipropileno se usa en muchas aplicaciones. Dependiendo de sus aplicaciones finales, las propiedades del polipropileno tienen que adaptarse de modo acorde. Por ejemplo, algunas aplicaciones finales requieren un material muy rígido. Además, hoy en día los procesadores de polímeros desean material con bajas emisiones para cumplir con las exigencias, que crecen de modo consistente, de las autoridades reguladoras y también de los consumidores.

- 10 De modo típico, los aditivos adsorbentes se usan para lograr valores de baja emisión. Por ejemplo, en la publicación WO 2011/023594 se emplea melamina para obtener material polimérico con valores reducidos de emisión. En la publicación WO 92/13029 A1 se usan zeolitas para el mismo propósito. Dos desventajas de estas soluciones que emplean partículas aditivas absorbentes son la absorción paralela de antioxidantes y la inadecuación para aplicaciones en películas y en fibras.

- 15 De esta manera, el objeto de la presente invención es proporcionar un material polimérico que es bastante rígido y se caracteriza por emisiones bajas.

El hallazgo de la presente invención es que un homopolímero de propileno tiene que producirse con un catalizador de Ziegler-Natta que contiene un donante interno (DI) que no pertenece a la clase de éster de ácido ftálico. Con un catalizador de este tipo, puede producirse como polímero de propileno que tiene excelente rigidez y bajos valores de emisión.

- 20 Por lo tanto, la presente invención se dirige a un homopolímero de propileno que tiene

(a) una velocidad de flujo de masa fundida MFR_2 (230 °C/2,16 kg) que se mide según la norma ISO 1133 en el intervalo de 75,0 a 500 g/10min; y

(b) una isotacticidad de pentadas (mmmm) de más de 90,0 % determinada mediante ^{13}C -NMR; y además

(c) el homopolímero de propileno cumple la desigualdad (I)

- 25
$$VOC \leq (MFR \times 0,08) + 201,0$$

en la cual

VOC es la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) [en ppm], que se mide según la VDA 278:2002, del homopolímero de propileno;

- 30 MFR es la velocidad de flujo de masa fundida MFR_2 (230 °C/2,16 kg), que se mide según la norma ISO 1133, del homopolímero de propileno,

y

(d) el homopolímero de propileno tiene preferiblemente una temperatura de fusión T_m igual o más de 160 °C.

En una forma preferida de realización, el homopolímero de propileno según la invención tiene un valor de VOC, que se mide según la VDA 278:2002, que es igual o se encuentra por debajo de 210 ppm.

- 35 De modo adicional o alternativo al valor de VOC, el homopolímero de propileno según esta invención también puede caracterizarse por su valor FOG. Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno cumpla la desigualdad (II)

$$FOG \leq (MFR \times 1,26) + 350,0$$

en la cual

- 40 FOG es la cantidad de compuestos de empañamiento (FOG) [en ppm], que se mide según la VDA 278:2002, del homopolímero de propileno, preferiblemente del homopolímero de propileno en forma de pellas; y

MFR es la velocidad de flujo de masa fundida MFR_2 (230 °C/2,16 kg) que se mide según ISO 113 del homopolímero de propileno.

En una forma preferida de realización, el homopolímero de propileno según esta invención tiene un valor FOG, que ha sido medido según la VDA 278:2002, de no más de 580 ppm.

De modo preferible, el homopolímero de propileno según esta invención tiene una temperatura de cristalización que es igual o más de 114 °C.

- 5 En otra forma preferida de realización, el homopolímero de propileno según esta invención tiene un contenido soluble frío en xileno (XCS) que ha sido determinado según ISO 16152 (25 °C) de al menos 1,8 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 1,8 a 5,5 % en peso.

- 10 En particular se prefiere que el homopolímero de propileno según esta invención tenga 2,1 eritro regio defectos iguales o por debajo de 0,4 % molar que han sido determinados mediante espectroscopia de ¹³C-RMN y/o una isotacticidad de pentadas (mmmm) de más de 93,0 %.

Además, se prefiere que el homopolímero de propileno según esta invención tenga un módulo de tracción, el cual se mide a 23 °C según la ISO 527-1 (velocidad de cruceta de 1 mm/min), de al menos 1500 MPa.

La presente invención también se dirige a un artículo que comprende el homopolímero de propileno tal como se describe en la presente especificación.

- 15 La presente invención también se dirige a la fabricación del homopolímero de propileno tal como se define en la presente, y dicho homopolímero de propileno se obtiene polimerizando propileno en presencia de

(a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del grupo 2 (MC) y un donante interno (ID), en cuyo caso dicho donante interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferiblemente es un éster de ácido no ftálico;

- 20 (b) opcionalmente un co-catalizador (Co), y

(c) opcionalmente un donante externo (ED).

En particular se prefiere que

- 25 (a) el donante interno (ID) se seleccione de malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos, opcionalmente sustituidos, y derivados y/o mezclas de los mismos; preferiblemente, el donante interno (ID) es un citraconato;

y/o

(b) la proporción molar del co-catalizador (Co) al donante externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.

- 30 En una forma preferida de realización, el homopolímero de propileno se produce en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2); en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y a continuación se transfiere al segundo reactor (R2); en el segundo reactor (R2) se produce una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1); en este caso se usa un catalizador tal como se ha definido antes y como se definirá más adelante con mayor detalle.

A continuación, la invención se describe con mayor detalle.

- 35 Según la presente invención, la expresión "homopolímero de propileno" se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir en al menos 99,0 % en peso, más preferiblemente en al menos 99,5 % en peso, aún más preferiblemente en al menos 99,8 % en peso, como al menos 99,9 % en peso, de unidades de propileno. En otra forma de realización son detectables sólo unidades de propileno, es decir sólo ha sido polimerizado propileno.

- 40 Un requisito del homopolímero de propileno según esta invención es su velocidad de flujo de masa fundida. Por consiguiente, el homopolímero de propileno tiene una MFR₂ (230 °C/2,16 kg) que ha sido medida según ISO 1133 en el intervalo de 75,0 a 500 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 79,0 a 400 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 80,0 a 350,0 g/10 min, como en el intervalo de 81,0 a 300 g/10 min.

- 45 El homopolímero de propileno se distingue especialmente por sus bajas emisiones. De manera contraria a los homopolímeros de propileno conocidos en la técnica, las emisiones son bastante bajas a un peso molecular específico, en comparación con productos conocidos. Por lo tanto, el homopolímero de propileno cumple con la desigualdad (I), más preferiblemente la desigualdad (Ia),

$$VOC \leq (MFR \times 0,08) + 201,0 (I)$$

$$VOC \leq (MFR \times 0,08) + 170,0 \text{ (Ia)}$$

$$VOC \leq (MFR \times 0,08) + 150,0 \text{ (Ib)}$$

$$VOC \leq (MFR \times 0,08) + 135,0 \text{ (Ia)}$$

en las cuales

- 5 VOC es la cantidad de compuestos orgánicos volátiles [en ppm], que ha sido medida según VDA 278:2002, del homopolímero de propileno, preferiblemente del homopolímero de propileno en forma de pellas; y

MFR es la velocidad de flujo de masa fundida MFR₂ (230°C/2,16 kg) que ha sido medida según ISO 113 del homopolímero de propileno.

- 10 Preferiblemente la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC), que ha sido medida según VDA 278:2002, de homopolímero de propileno es igual o menor a 215 ppm, más preferiblemente igual o menor a 180 ppm, tal como igual o menor a 160 ppm.

Los valores de VOC se miden en pellas, tal como se define detalladamente más adelante. Sin embargo, los valores de VOC que han sido medidos sobre placas también son reducidos vis-à-vis el estado de la técnica (véanse ejemplos).

- 15 De modo adicional o alternativo al valor de VOC, el homopolímero de propileno según esta invención preferiblemente cumple la desigualdad (II), más preferiblemente la desigualdad (IIa), aún más preferiblemente la desigualdad (IIb),

$$FOG \leq (MFR \times 1,26) + 350,0 \text{ (II)}$$

$$FOG \leq (MFR \times 1,26) + 330,0 \text{ (IIa)}$$

$$FOG \leq (MFR \times 1,26) + 320,0 \text{ (IIb)}$$

en las cuales

- 20 FOG es la cantidad de compuestos de empañamiento (FOG) [en ppm], que ha sido medida según VDA 278:2002, del homopolímero de propileno, preferiblemente del homopolímero de propileno en forma de pellas; y

MFR es la velocidad de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C/2.16 kg), que ha sido medida según ISO 113, del homopolímero de propileno.

- 25 Preferiblemente, la cantidad de compuestos de empañamiento (FOG), que ha sido medida según VDA 278:2002, del homopolímero de propileno es de no más de 590 ppm, más preferiblemente de no más de 580 ppm.

Los valores de FOG se miden en pellas, tal como se define detalladamente más adelante. Sin embargo, los valores de FOG que han sido medidos sobre placas también se reducen vis-à-vis el estado de la técnica (véanse ejemplos).

El homopolímero de propileno se define además por su microestructura.

- 30 Preferiblemente, el homopolímero de propileno es isotáctico. Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno tenga una concentración bastante alta de pentadas (mmmm%), que ha sido determinada mediante espectroscopia de ¹³C-RMN, es decir más de 93,0 %, más preferiblemente más de 93,5 %, tal como más de 93,5 a 97,5 %, todavía más preferiblemente de al menos 95,0 %, tal como en el intervalo de 95,0 a 97,5 %.

- 35 Otra característica del homopolímero de propileno es la baja cantidad de inserciones erróneas de propileno dentro de la cadena polimérica, lo cual indica que el homopolímero de propileno se produce en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, preferiblemente en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) tal como se define más adelante con mayor detalle. Por consiguiente, el homopolímero de propileno se distingue preferiblemente por la baja cantidad de 2,1 eritro regio-defectos, es decir igual o menor a 0,4 % molar, más preferiblemente igual o menor a 0,2 % molar, tal como no más de 0,1 % molar, que ha sido determinada mediante espectroscopia de ¹³C-RMN. En una forma especialmente preferida de realización no son detectables 2,1 eritro regio-defectos.

- 40 Se prefiere que el homopolímero de propileno según esta invención se distinga por un contenido bastante alto de solubles en xileno frío (XCS), es decir por un contenido de solubles en xileno frío (XCS) de al menos 1,8 % en peso, tal como al menos 2,0 % en peso. Por consiguiente, el homopolímero de propileno tiene preferiblemente un contenido de solubles en xileno frío (XCS) en el intervalo de 1,8 a 5,5 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 5,0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2,2 a 5,0 % en peso.

La cantidad de solubles en xileno frío (XCS) indica adicionalmente que el homopolímero de propileno es preferiblemente libre de cualquier componente polimérico elastomérico, como una goma de etileno propileno. En otras palabras, el homopolímero de propileno no será un polipropileno heterofásico, es decir un sistema que consiste en una matriz de polipropileno en la cual se dispersa una fase elastomérica. Tales sistemas se distinguen por un contenido bastante alto de solubles en xileno frío.

La cantidad de solubles en xileno frío (XCS) indica adicionalmente que el homopolímero de propileno preferiblemente no contiene (co)polímeros elastoméricos que forman inclusiones como una segunda fase para mejorar propiedades mecánicas. Un polímero que contienen (co)polímeros elastoméricos como inserciones de una segunda fase por contraste se llamaría heterofásico y preferiblemente no es parte de la presente invención. La presencia de segundas fases o las llamadas inclusiones son visibles, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución tal como la microscopía electrónica o la microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). De manera específica, en el DMTA, la presencia de una estructura multifásica puede identificarse por la presencia de al menos dos temperaturas distintas de transición vítrea.

Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno según esta invención no tenga temperatura de transición vítrea por debajo de -30, preferiblemente por debajo de -25 °C, más preferiblemente por debajo de -20 °C.

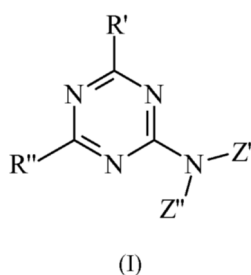
Por otra parte, en una forma preferida de realización el homopolímero de propileno según esta invención tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -12 a 5 °C, más preferiblemente en el intervalo de -10 a 4 °C.

Además, el homopolímero de propileno es preferiblemente cristalino. El término "cristalino" indica que el homopolímero de propileno tiene una temperatura de fusión bastante alta. Por consiguiente, en toda la invención el homopolímero de propileno se considera cristalino a menos que se indique algo diferente. Por lo tanto, el homopolímero de propileno tiene preferiblemente una temperatura de fusión que ha sido medida mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) igual a o más de 160 °C, es decir igual a o más de 160 a 168 °C, más preferiblemente de al menos 161 °C, es decir en el intervalo de 161 a 166 °C.

Además se prefiere que el homopolímero de propileno tenga una temperatura de cristalización que ha sido medida mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) igual o más de 114 °C, más preferiblemente en el intervalo de 114 a 128 °C, más preferiblemente en el intervalo de 118 a 126 °C.

El homopolímero de propileno se distingue además por una alta rigidez. Por consiguiente, el presente homopolímero de propileno tiene un módulo de tracción bastante alto. Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno tenga un módulo de tracción que ha sido medido a 23 °C según ISO 527-1 (velocidad de cruceta 1 mm/min) de al menos 1400 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 1400 a 2000 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1500 a 1800 MPa.

Preferiblemente, el homopolímero de propileno según esta invención no contiene derivados de 1, 3, 5 triazina de la fórmula (I)



en la cual

R' y R'' independientemente se seleccionan del grupo de NHZ', NZ'Z'', alquilo de C₁ a C₁₀, fenilo y bencilo

Z' y Z'' independientemente se seleccionan del grupo de H, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, ter-butilo, y n-pentilo.

Preferiblemente, el homopolímero de propileno según esta invención no contiene un tamiz molecular de silicato de aluminio, que tiene una proporción molar de Si/Al en la red cristalina por encima de 35, un diámetro de poro de al menos 5,5 Å y una capacidad de sorción de agua a 250 °C y 4,6 torr de menos de 10 % en peso. Incluso más preferiblemente el homopolímero de propileno según esta invención no contiene un silicato de aluminio (hidrófugo).

Preferiblemente, el homopolímero de propileno se obtiene mediante polimerización de propileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, tal como se ha definido más adelante con mayor detalle. Todavía más preferiblemente,

el homopolímero de propileno según esta invención se obtiene mediante un proceso tal como se define detalladamente más adelante usando el catalizador de Ziegler-Natta tal como se ha definido en la presente.

La invención también se dirige a un artículo que comprende el homopolímero de propileno. Preferiblemente, el artículo comprende, con base en la cantidad total del artículo, al menos 50 % en peso, tal como 50 a 99,9 % en peso, más preferiblemente al menos 60 % en peso, tal como 60 a 99 % en peso, todavía más preferiblemente 70 % en peso, tal como 70 a 99,9 % en peso, del homopolímero de propileno.

El artículo es preferiblemente un artículo extrudido, tal como una película, o un artículo moldeados por inyección. En una forma de realización, el artículo también puede ser un artículo moldeado por soplado, tal como un artículo moldeado por soplado de inyección.

10 El homopolímero de propileno según esta invención (tal como se describe más adelante) puede comprender, más preferiblemente puede consistir en, dos fracciones, más precisamente una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2). Preferiblemente, la proporción en peso entre la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) [(H-PP1):(H-PP2)] es de 70:30 a 40:60, más preferiblemente 65:35 a 45:55.

15 La primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) pueden diferir en la velocidad de flujo de masa fundida. Sin embargo, se prefiere que la velocidad de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y de la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) sean casi idénticas, es decir que no difieran más de 15% tal como ha sido calculado a partir del más bajo de los dos valores, preferiblemente que difieran en no más de 10%, tal como que difieran en no más de 7%.

El homopolímero de propileno, tal como se define en la presente invención, debe contener hasta 5,0 % en peso de aditivos (excepto los derivados de triazina, tal como se ha mencionado antes), tales como antioxidantes, agentes de deslizamiento y agentes de anti bloqueo. El contenido de aditivos es preferiblemente inferior a 3,0 % en peso, tal como inferior a 1,0 % en peso.

25 En el caso que el homopolímero de propileno comprenda un agente de α -nucleación, se prefiere que esté libre de agentes de β - nucleación. El agente de α -nucleación se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en

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

30 (ii) dibencilideno-sorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibencilideno-sorbitol) y derivados de dibencilideno-sorbitol sustituidos con alquilo de C₁-C₈, tales como metildibencilideno-sorbitol, etildibencilideno-sorbitol o dimetildibencilideno-sorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 di(metilbencilideno) sorbitol), o derivados sustituidos de nonitol, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol, y

(iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo 2,2'-metilenobis (4, 6,-di-ter-butilfenil) fosfato de sodio o aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato], y

35 (iv) polímeros de vinillocicloalcano y viniloalcano (tal como se discutirá más adelante con mayor detalle), y

(v) mezclas de los mismos.

En términos generales, tales aditivos se encuentran comercialmente disponibles y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", páginas 871 a 873, 5ª. Edición, 2001 de Hans Zweifel.

40 Preferiblemente, el homopolímero de propileno contiene hasta 3 % en peso de la gente de α -nucleación. En una forma preferida de realización, el homopolímero de propileno contiene no más de 2000 ppm, más preferiblemente de 5 a 1500 ppm, más preferiblemente de 50 a 1000 ppm de un agente de α -nucleación, que se selecciona en particular del grupo que consiste en dibencilideno-sorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibencilideno sorbitol), derivado de dibencilideno-sorbitol, preferiblemente dimetildibencilideno-sorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 di(metilbencilideno) sorbitol), o derivados sustituidos de nonitol, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol, 2,2'-metilenobis (4, 6,-di-ter-butilfenil) fosfato de sodio, polímeros de vinillocicloalcano, polímeros de viniloalcano, y mezclas de los mismos.

45

A continuación se describe con mayor detalle la fabricación del homopolímero de propileno.

El homopolímero de propileno según esta invención se produce preferiblemente en presencia de

(a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del grupo 2 (MC) y un donante interno (ID), en cuyo caso dicho donante interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferiblemente es un éster de ácido no ftálico;

50

(b) opcionalmente un co-catalizador (Co), y

(c) opcionalmente un donante externo (ED).

Más preferiblemente, el homopolímero de propileno se produce en un procedimiento secuencial de polimerización que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2); en el primer reactor (R1) se produce la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y a continuación se transfiere al segundo reactor (R2); en el segundo reactor (R2) la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) se produce en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1).

El término "sistema secuencial de polimerización" indica que el homopolímero de propileno se produce en al menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2), y opcionalmente un tercer reactor de polimerización (R3). El término "reactor de polimerización" debe indicar que tiene lugar la polimerización principal. Por lo tanto, en caso que el procedimiento consista en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el sistema general comprenda, por ejemplo, un paso de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. El término "consiste en" es solamente una formulación concluyente considerando los reactores de polimerización principal.

Preferiblemente, al menos uno de los dos reactores de polimerización (R1) y (R2) es un reactor de fase gaseosa (GPR). Todavía más preferiblemente, el segundo reactor de polimerización (R2) y el tercer reactor opcional de polimerización (R3) son reactores de fase gaseosa (GPRs), es decir un primer reactor de fase gaseosa (GPR1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2). Un reactor de fase gaseosa (GPR) según esta invención es preferiblemente un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho casi fluidizado o un reactor de lecho asentado o una combinación de los mismos.

Por consiguiente, el primer reactor de polimerización (R1) es preferiblemente un reactor coloidal (SR) y puede ser un reactor continuo o de tanque simple por lotes o un reactor de bucle que opera en masa o en coloide. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos 60% (p/p) de monómero. Según la presente invención, el reactor coloidal (SR por slurry reactor) es preferiblemente un reactor de bucle (en masa) (LR por loop reactor). Por consiguiente, la concentración promedio de la primera fracción (1ª. F) del homopolímero de propileno (es decir, la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1)), en la solución coloidal del polímero dentro del reactor de bucle (LR) es normalmente de 15 % en peso a 55 % en peso, con base en el peso total de la solución coloidal del polímero dentro del reactor de bucle (LR). En una forma preferida de realización de la presente invención, la concentración promedio de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) en la solución coloide del polímero dentro del reactor de bucle (LR) es de 20 % en peso a 55 % en peso y más preferiblemente de 25% en peso a 52 % en peso, con base en el peso total de la solución coloide del polímero dentro del reactor de bucle (LR).

Preferiblemente, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), más preferiblemente la solución coloidal del polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), se alimenta directamente al segundo reactor de polimerización (R2), es decir al (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), sin un paso instantáneo entre las etapas. Este tipo de alimentación directa se describe en las publicaciones EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A y EP 991684 A. Por "alimentación directa" se entiende un procedimiento en el cual el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir del reactor de bucle (LR), la solución coloidal de polímero que comprende la primera fracción de homopolímero de propileno (HPP1), se alimenta directamente al reactor de fase gaseosa de la siguiente etapa.

Como alternativa, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), más preferiblemente la solución coloidal de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), también puede dirigirse a un paso instantáneo o a través de otro paso de concentración antes de alimentarse al segundo reactor de polimerización (R2), es decir al reactor de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, esta "alimentación indirecta" se refiere a un procedimiento en el cual el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de bucle (LR), es decir la solución coloidal de polímero, se alimenta al segundo reactor de polimerización (R2), al (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), por medio de una unidad de separación de medio de reacción y el medio de reacción como un gas proveniente de la unidad de separación.

Más específicamente, el segundo reactor de polimerización (R2), y cualquier reactor subsiguiente, por ejemplo el tercer reactor de polimerización (R3), son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPRs). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser reactores cualesquiera de mezcla mecánica o de lecho fluidizado. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPRs) comprenden un reactor de lecho fluidizado, mecánicamente agitado, con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor del tipo de lecho fluidizado, preferiblemente con un agitador mecánico.

Por lo tanto, en una forma preferida de realización, el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor de solución coloidal (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor subsiguiente opcional, como el tercer reactor de polimerización (R3), son reactores de fase gaseosa (GPRs). Por consiguiente, para el presente procedimiento se usan al menos dos, preferiblemente dos reactores de polimerización (R1) y (R2) o tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), más precisamente un reactor de solución coloidal (SR), como un reactor de bucle (LR) y un (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1) y opcionalmente un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2), conectados en serie. Si se necesita, antes del reactor de solución coloidal (SR) se coloca un reactor de pre-polimerización.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se alimenta al primer reactor de polimerización (R1) y se transfiere con el polímero (solución coloidal), que ha sido obtenido en el primer reactor de polimerización (R1) a los reactores subsiguientes. Si el procedimiento también cubre un paso de tres-polimerización, se prefiere que todo el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se alimente al reactor de pre-polimerización. A continuación, el producto de pre-polimerización que contiene el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se transfiere al primer reactor de polimerización (R1).

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

Otro procedimiento adecuado en fase de solución coloidal-gas es el procedimiento Sferipol® de Basell.

Especialmente buenos resultados se logran en caso que se elija cuidadosamente la temperatura en los reactores.

Por consiguiente, se prefiere que la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1) se encuentre en el intervalo de 62 a 85 °C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 82 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 67 a 80 °C.

De modo alternativo o adicional al párrafo anterior, se prefiere que la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) y opcionalmente en el tercer reactor (R3) se encuentre en el intervalo de 75 a 95 °C, más preferiblemente en el intervalo de 78 a 92 °C.

Preferiblemente, la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) es igual o superior a la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1). Por consiguiente, se prefiere que la temperatura de operación

(a) en el primer reactor de polimerización (R1) se encuentre en el intervalo de 62 a 85 °C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 85 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 67 a 82 °C, tal como de 70 a 80 °C;

y

(b) que en el segundo reactor de polimerización (R2) se encuentre en el intervalo de 75 a 95 °C, más preferiblemente en el intervalo de 78 a 92 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 78 a 88 °C, con la condición de que la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o superior a la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1).

Normalmente, la presión en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), se encuentra en el intervalo desde 20 hasta 80 bares, preferiblemente 30 a 70 bares, tal como 35 a 65 bares, mientras que la presión en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir en el (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), y opcionalmente en cualquier reactor subsiguiente, tal como en el tercer reactor de polimerización (R3), por ejemplo en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR2), se encuentra en el intervalo desde 5 hasta 50 bares, preferiblemente 15 a 40 bares.

Preferiblemente se adiciona hidrógeno a cada reactor de polimerización para controlar el peso molecular, es decir la velocidad de flujo de masa fundida MFR2.

El tiempo de residencia promedio es preferiblemente bastante largo en los reactores de polimerización (R1) y (R2). En términos generales, el tiempo de residencia promedio (τ) se define como la relación del volumen de reacción (VR) a la velocidad de salida volumétrica desde el reactor (Q_0) (es decir VR/Q_0), es decir $\tau = VR/Q_0$ [$\tau = VR/Q_0$]. En caso de un reactor de bucle, el volumen de reacción (VR) es igual al volumen del reactor.

Por consiguiente, el tiempo promedio de residencia (τ) en el primer reactor de polimerización (R1) es preferiblemente de al menos 15 minutos, más preferiblemente se encuentra en el intervalo de 15 a 80 minutos, todavía más preferiblemente en el intervalo de 20 a 60 minutos, tal como en el intervalo de 24 a 50 minutos, y/o el tiempo promedio de residencia (τ) en el segundo reactor de polimerización (R2) es preferiblemente de al menos 70 minutos, más preferiblemente se encuentra en el intervalo de 70 a 220 minutos, todavía más preferiblemente en el intervalo de 80 a

210 minutos, todavía más preferiblemente en el intervalo de 90 a 200 minutos, tal como en el intervalo de 90 a 190 minutos. Preferiblemente, el tiempo promedio de residencia (τ) en el tercer reactor de polimerización (R3) -si está presente - es preferiblemente de al menos 30 minutos, más preferiblemente se encuentra en el intervalo de 30 a 120 minutos, todavía más preferiblemente en el intervalo de 40 a 100 minutos, tal como en el intervalo de 50 a 90 minutos.

- 5 Tal como se ha mencionado antes, el presente procedimiento puede comprender además de la polimerización (principal) del homopolímero de propileno en los al menos dos reactores de polimerización (R1, R3 y opcionalmente R3), antes de estos, una pre-polimerización en un reactor de tres-polimerización (PR) corriente arriba del primer reactor de polimerización (R1).

- 10 En el reactor de pre-polimerización (PR) se produce un polipropileno (Pre-PP). La pre-polimerización se lleva a cabo en presencia del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). Según esta forma de realización, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el co-catalizador (Co), y el donante externo (ED) se introducen todos al paso de pre-polimerización. Sin embargo, esto no debe excluir la opción de que en una etapa posterior se adicione, por ejemplo, más co-catalizador (Co) y/o donante externo (ED) en el procedimiento de polimerización, por ejemplo en el primer reactor (R1). En una forma de realización, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el co-catalizador (Co), y el donante externo (ED) solo se
- 15 adicionan en el reactor de pre-polimerización (PR), si se aplica una pre-polimerización.

La reacción de pre-polimerización se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 0 a 60 °C, preferiblemente de 15 a 50 °C y más preferiblemente de 20 a 45 °C.

La presión en el reactor de pre-polimerización no es crítica pero tiene que ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bares, por ejemplo 30 a 70 bares.

- 20 En una forma preferida de realización, la pre-polimerización se lleva a cabo como una polimerización de solución coloidal en masa, propileno líquido, es decir la fase líquida comprende principalmente propileno, opcionalmente con componentes inertes disueltos en el mismo. Además, según la presente invención se emplea una alimentación de etileno durante la pre-polimerización, tal como se ha mencionado antes.

- 25 También es posible adicionar otros componentes a la etapa de pre-polimerización. Por lo tanto, puede adicionarse hidrógeno a la etapa de pre-polimerización para controlar el peso molecular del polipropileno (Pre-PP) tal como se conoce en la técnica. Además, puede usarse aditivo anti-estático para impedir que las partículas se adhieran unas a otras o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de pre-polimerización y parámetros de reacción se encuentra dentro de la habilidad de la técnica.

- 30 Debido a las condiciones de procedimiento que han sido definidas antes en la pre-polimerización, preferiblemente se obtiene una mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de pre-polimerización (PR). El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) de modo preferible se dispersa (finamente) en el polipropileno (Pre-PP). En otras palabras, las partículas del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que han sido introducidas en el reactor de pre-polimerización (PR) se parten en fragmentos más pequeños los cuales se distribuyen
- 35 de modo uniforme dentro del polipropileno (Pre-PP) que va creciendo. Los tamaños de las partículas del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que han sido introducidos, así como también de los fragmentos obtenidos no son de relevancia esencial para la presente invención y se encuentran dentro del conocimiento del experto en la materia.

- 40 Tal como se ha mencionado antes, si se usa una pre-polimerización, después de dicha pre-polimerización, la mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de pre-polimerización (PR) se transfiere al primer reactor (R1). De manera típica, la cantidad total del polipropileno (Pre-PP) en el copolímero de propileno (R-PP) final es bastante baja y de manera típica no es de más de 5,0 % en peso, más preferiblemente de no más de 4,0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 4,0 % en peso, tal como en el intervalo de 1,0 a 3,0 % en peso.

- 45 En caso de que no se use la pre-polimerización, el propileno y los otros ingredientes tales como el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se introducen directamente en el primer reactor de polimerización (R1).

Por consiguiente, el proceso según la presente invención comprende los siguientes pasos en las condiciones expuestas antes

(a) en el primer reactor de polimerización (R1), es decir en un reactor de bucle (LR), se polimeriza propileno y se obtiene una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) del homopolímero de propileno (H-PP),

- 50 (b) se transfiere dicha primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) a un segundo reactor de polimerización (R2),

(c) en el segundo reactor de polimerización (R2) se polimeriza propileno en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y se obtiene una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) del homopolímero de propileno; dicha primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y dicha segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) forman el homopolímero de propileno.

- 5 Una pre-polimerización, tal como ha sido descrita antes, puede llevarse a cabo antes del paso (a).

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el donante externo (ED) y el co-catalizador (Co)

Tal como se señaló antes, en el procedimiento específico para la preparación del copolímero de propileno (R-PP) tal como se ha definido antes tiene que usarse un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) será descrito ahora con más detalle.

- 10 El catalizador usado en la presente invención es un catalizador sólido de Ziegler-Natta (ZN-C), el cual comprende compuestos (TC) de un metal de transición del grupo 4 al 6 de IUPAC, tal como titanio, un compuesto de metal del grupo 2 (MC), como magnesio, y un donante interno (ID) que es un compuesto no ftálico, preferiblemente un éster de ácido no ftálico, todavía más preferiblemente que es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos, tal como se describe más adelante con mayor detalle. Por lo tanto, el catalizador es completamente libre de compuestos ftálicos no deseados. Además, el catalizador sólido es libre de cualquier material externo de soporte, tal como sílice o $MgCl_2$, pero el catalizador es auto-soportado.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse además por la manera cómo se obtiene. Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferiblemente mediante un procedimiento que comprende los pasos de

- 20 a)

a₁) proporcionar una solución de al menos un compuesto de alcoxi (Ax) de metal del grupo 2 que es el producto de reacción de un compuesto de metal (MC) del grupo 2 y un alcohol (A) que comprende adicionalmente al grupo hidroxilo al menos un grupo de éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;

o

- 25 a₂) una solución de al menos un compuesto alcoxi (Ax') de metal del grupo 2 que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 (MC) y una mezcla de alcohol del alcohol (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;

o

- 30 a₃) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto de alcoxi (Ax) del grupo 2 y un compuesto de alcoxi (Bx) de metal del grupo 2 que es el producto de reacción de un compuesto de metal (MC) del grupo 2 y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico: y

b) adicionar dicha solución del paso a) a al menos un compuesto (TC) de un metal de transición del grupo 4 al 6 y

c) obtener las partículas del componente de catalizador sólido y adicionar un donante interno (ID) de electrones, no ftálico, en cualquier paso antes del paso c).

- 35 El donante interno (ID) o precursor del mismo se adiciona preferiblemente a la solución del paso a).

Según el procedimiento anterior, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede obtenerse mediante el método de precipitación o mediante emulsión (sistema de dos fases líquido/líquido), que es un método de solidificación que depende de las condiciones físicas, especialmente temperatura usada en los pasos b) y c).

En ambos métodos (precipitación o emulsión-solidificación) la química de catalizadores la misma.

- 40 En el método de precipitación se lleva a cabo la combinación de la solución del paso a) con al menos un compuesto de metal de transición (TC) en el paso b) y toda la mezcla de reacción se mantiene al menos a 50 °C, más preferiblemente en el intervalo de temperatura de 55 a 110 °C, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 100 °C, para asegurar la precipitación completa del componente de catalizador en forma de partículas sólidas (paso c).

- 45 En el método de emulsión -solidificación en el paso b), la solución del paso a) se adiciona de modo típico a al menos un compuesto de metal de transición (TC) a una temperatura más baja, tal como desde -10 hasta menos de 50°C, preferiblemente desde -5 hasta 30°C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene típicamente a -10 hasta menos de 40°C, preferiblemente desde -5 hasta 30°C. Las gotas de la fase dispersada de la emulsión forman

la composición de catalizador activo. La solidificación (paso c) de las gotas se lleva a cabo adecuadamente calentando la emulsión a una temperatura de 70 a 150°C, preferiblemente a 80 hasta 110°C.

El catalizador preparado mediante el método de emulsión - solidificación se usa preferiblemente en la presente invención.

- 5 En una forma preferida de realización en el paso a), se usan las soluciones de a2) o a3), es decir una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

Preferiblemente, el metal (MC) del grupo 2 es magnesio.

- 10 Los compuestos alcoxi (Ax), (Ax') y (Bx) de magnesio pueden prepararse in situ en el primer paso del procedimiento de preparación del catalizador, paso a), haciendo reaccionar el compuesto de magnesio con el (los) alcohol(es) tal como ha sido descrito antes, o dichos compuestos alcoxi de magnesio pueden prepararse por separado, o pueden incluso encontrarse comercialmente disponibles como compuestos alcoxi de magnesio ya preparados y se usan como tales en el procedimiento de preparación de catalizador de la invención.

- 15 Ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son monoéteres de alcoholes dihidricos (monoéteres de glicol). Los alcoholes (A) preferidos son monoéteres de glicol de C₂ a C₄, en cuyo caso los grupos de éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y 1,3-propileno-glicol-monobutilo éter, 3-butoxi-2-propanol, con 2-(2-etilhexiloxi)etanol y 1,3-propileno-glicolmonobutíl éter; particularmente se prefiere 3-butoxi-2-propanol.

Alcoholes (B) monohídricos ilustrativos son de fórmula ROH, y R es un residuo de alquilo de C₆-C₁₀ de cadena recta o ramificada. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

- 20 Preferiblemente, se usa una mezcla de compuestos alcoxi (Ax) y (Bx) de Mg o una mezcla of alcoholes (A) y (B), respectivamente, y se emplea en una proporción molar de Bx:Ax o B:A de 8:1 a 2:1, más preferiblemente 5:1 a 3:1.

- 25 Un compuesto alcoxi de magnesio puede ser un producto de reacción de alcohol(es), tal como ha sido definido antes, y un compuesto de magnesio que se selecciona de dialquilo magnesio, alcóxido de alquilo magnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoximagnesio y haluros de alquilo-magnesio. Los grupos alquilo pueden ser un alquilo de C₁-C₂₀, similar o diferente, preferiblemente alquilo de C₂-C₁₀. Compuestos típicos de alquilo-alcoxi magnesio, cuando se usan, son butóxido de etilo-magnesio, pentóxido de butilo-magnesio, butóxido de octilo magnesio y octóxido de octilo magnesio. Preferiblemente se usan los dialquilo-magnesio. Los dialquilo-magnesio más preferidos son butilo-octilo-magnesio o butilo-etilo-magnesio.

- 30 También es posible que el compuesto de magnesio también pueda reaccionar en adición al alcohol (A) y al alcohol (B) con un alcohol polihídrico (C) de fórmula R" (OH)_m para obtener dichos compuestos de alcóxido de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferidos, si se usan, son alcoholes en los cuales R" es un residuo de hidrocarburo de C₂ a C₁₀ de cadena recta, cíclico o ramificado, y m es un número entero de 2 a 6.

- 35 Los compuestos alcoxi de magnesio del paso a) se seleccionan, por lo tanto, del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloxi magnesio, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquilo-magnesio, alcóxidos de arilo-magnesio y arilóxidos de alquilo magnesio. Además, puede usarse una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

- 40 Los solventes que pueden emplearse para la preparación del presente catalizador pueden seleccionarse entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos de cadena recta, ramificados y cíclicos, con 5 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente 5 a 12 átomos de carbono o mezclas de los mismos. Solventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Particularmente se prefieren hexanos y pentanos.

Normalmente el compuesto de Mg se proporciona como una solución de 10 a 50% en peso en un solvente como el que ha sido indicado antes. Normalmente, un compuesto de Mg comercialmente disponible, especialmente soluciones de dialquilo-magnesio son soluciones al 20 - 40% en peso en tolueno o heptanos.

- 45 La reacción para la preparación del compuesto alcoxi de magnesio puede llevarse a cabo a una temperatura de 40° a 70 °C. La temperatura más adecuada se selecciona dependiendo del compuesto de Mg y del (de los) alcohol(e)s usados.

El compuesto de metal de transición del grupo 4 a 6 es preferiblemente un compuesto de titanio, más preferiblemente un haluro de titanio tal como TiCl₄.

- 50 El donante interno (ID) que ha sido usado en la preparación del catalizador, que ha sido usado en la presente invención, se selecciona preferiblemente de (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos. Donantes preferidos especialmente son diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados,

en particular ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, 1,2-dicarboxilatos de ciclohexeno y benzoatos, y derivados cualesquiera y/o mezclas de los mismos. Ejemplos preferidos son, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos; los más preferidos son citraconatos.

5 En el método de emulsión, el sistema líquido-líquido de dos fases puede formarse mediante simple agitación y adicionando opcionalmente (otros) solvente(s) y aditivos, tales como el agente para minimizar turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizantes de emulsión, tales como tensioactivos, que se usan de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación de y/o estabilizar la emulsión. De manera preferida, los surfactantes son polímeros acrílicos o metacrílicos. Particularmente se prefieren (met) acrilatos de C₁₂ a C₂₀ no ramificados, tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato y mezclas de los mismos. El agente para minimizar la
10 turbulencia (TMA), si se usa, se selecciona preferiblemente de polímeros de α-olefina de monómeros de α-olefina con 6 a 20 átomos de carbono, tales como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno or dodeceno o mezclas de los mismos. El más preferible es polideceno.

15 El producto sólido en forma de partículas, que ha sido obtenido mediante el método de precipitación o de emulsión-solidificación puede ser lavado al menos una vez, preferiblemente dos veces, de la manera más preferible al menos tres veces con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador puede secarse adicionalmente, evaporando o lavando con nitrógeno o puede convertirse en un coloide en un líquido aceitoso, sin un paso de secado.

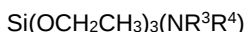
20 El catalizador de Ziegler-Natta, que ha sido obtenido finalmente, se encuentra deseablemente en forma de partículas que tienen por lo general un tamaño promedio de partícula en el intervalo de 5 a 200 μm, preferiblemente 10 a 100 μm. Las partículas son compactas, con baja porosidad y tienen un área de superficie por debajo de 20 g/m², más preferiblemente por debajo de 10 g/m². De manera típica, la cantidad de Ti es de 1 a 6 % en peso, de Mg es de 10 a 20 % en peso y de donante es de 10 a 40 % en peso de la composición de catalizador.

25 En las publicaciones WO 2012/007430, EP2610271, EP 261027 y EP2610272 se divulga una descripción detallada de la preparación de los catalizadores. El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se usa preferiblemente en asociación con un co-catalizador de alquilo-aluminio y opcionalmente donantes externos.

Como otro componente en el presente procedimiento de polimerización, preferiblemente se encuentra presente un donante externo (ED). Los donantes externos (ED) adecuados incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Especialmente se prefiere usar un silano. Lo más preferido es usar silanos de la fórmula general



en la cual R^a, R^b y R^c denotan un radical de hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la cual p y q son números en un intervalo desde 0 hasta 3, en cuyo caso la suma de estos p + q es igual o inferior a 3. R^a, R^b y R^c pueden elegirse de modo independiente uno de otro y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de
35 tales silano son (ter-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂, o de la fórmula general



en la cual R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo de hidrocarburo que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

40 R³ y R⁴ se seleccionan de modo independiente entre sí del grupo que consiste en un grupo de hidrocarburo alifático lineal que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo alifático ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono y un grupo de hidrocarburo cíclico alifático que tiene 1 a 12 átomos de carbono. En particular se prefiere que R³ y R⁴ se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, isopentilo, ter.-butilo, ter.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

45 Del modo más preferible, ambos R¹ y R² son iguales, de modo todavía más preferible ambos R³ y R⁴ son un grupo etilo.

Donantes externos (ED) especialmente preferidos son el donante dimetoxisilano de pentilo (donante-D) o el donante dimetoxisilano de ciclohexilmetilo (donante-C); este último se prefiere especialmente.

50 Además del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y del donante externo (ED) opcional, puede usarse un co-catalizador. El co-catalizador es preferiblemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo un compuesto orgánico de aluminio tal como un compuesto de aluminio como alquilo aluminio, haluro de aluminio o compuesto de haluro de alquilo aluminio. Por consiguiente, en una modalidad específica, el co-catalizador (Co) es un

trialquil-aluminio, como trietil-aluminio (TEAL), cloruro de dialquilo-aluminio o dicloruro de alquilo-aluminio o mezclas de los mismos. En una forma específica de realización, el In co-catalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

- 5 De manera ventajosa, el trietilo-aluminio (TEAL) tiene un contenido de hidruro que se expresa como AlH_3 , de menos de 1,0 % en peso con respecto al trietilo-aluminio (TEAL). Más preferiblemente, el contenido de hidruro es de menos de 0,5 % en peso, y del modo más preferible el contenido de hidruro es de menos de 0,1 % en peso.

Preferiblemente, la proporción entre el co-catalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] y/o la proporciones entre el co-catalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] deben elegirse cuidadosamente.

Por consiguiente

- 10 (a) la proporción molar del co-catalizador (Co) al donante externo (ED) [Co/ED] tiene que encontrarse en el intervalo de 5 a 45, preferiblemente se encuentra en el intervalo de 5 a 35, más preferiblemente se encuentra en el intervalo de 5 a 25; y opcionalmente
- (b) la proporción molar del co-catalizador (Co) al compuesto de titanio (TC) [Co/TC] tiene que estar en el intervalo por encima de 80 a 500, preferiblemente en el intervalo de 100 a 350, todavía más preferiblemente en el intervalo de 120 a 300.
- 15 A continuación, la presente invención se ilustra aún más por medio de ejemplos.

Ejemplos

A. Métodos de medición

- 20 Se aplican las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación para la descripción general anterior de la invención, que incluye las reivindicaciones así como también los ejemplos siguientes, a menos que se definan de otra manera.

Cuantificación de microestructura mediante espectroscopia de RMN

Fue usada espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar la isotacticidad y la regioregularidad de los homopolímeros de propileno.

- 25 Los espectros cuantitativos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN fueron registrados en estado de solución usando un espectrómetro Bruker Advance III 400 RMN que opera a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando un cabezal de sonda de ^{13}C optimizado, de 10 mm de temperatura extendida a 125 °C, usando gas nitrógeno para toda la neumática.

- 30 Para homopolímeros de propileno fueron disueltos aproximadamente aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque de calor, el tubo de RMN siguió calentándose en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Al insertarse en el imán el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración fue elegida primariamente para la alta resolución necesitada para cuantificación de 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). Fue empleada excitación estándar de un solo pulso utilizando el esquema de desacoplamiento NOE y WALTZ16 de nivel doble (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Fueron adquiridos en total 8192 (8k) transitorios por espectro.

Los espectros cuantitativos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN fueron procesados, integrados y fueron determinadas las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales, usando programas registrados de ordenador.

- 40 Para los homopolímeros de propileno, todos los desplazamientos químicos son referenciados internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.
- Fueron observadas las señales características correspondientes a los 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 al comonómero.

- 45 La distribución de tacticidad fue cuantificada por medio de la integración de la región de metilo entre 23,6-19,7 ppm, corrigiendo para cualquier sitio no relacionado con las estéreo secuencias 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, la influencia de regio-defectos y del comonomero en la cuantificación de la distribución de tacticidad fue corregida mediante sustracción de integrales representativas de regio-efecto y de comonomero a partir de la regiones de integral específica de las estéreo-secuencias.

- 5 La isotacticidad fue determinada al nivel de pentada y fue reportada como el porcentaje de secuencias de pentada isotáctica (mmmm) con respecto a todas las secuencias de pentada:

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

La presencia de 2,1 eritro regio-defectos fue indicada por la presencia de los dos sitios de metilo en 17,7 y 17,2 ppm y confirmada por otros sitios característicos. No fueron observadas en las señales características que corresponden a otros tipos de regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

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

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

- 15 La cantidad de 1,2 propeno insertado primariamente fue cuantificada con base en la región de metilo con corrección emprendida para sitios incluidos en esta región, que no estén relacionados con la inserción primaria, y para sitios de inserción primaria, que estén excluidos de esta región:

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

La cantidad total de propeno fue cuantificada como la suma de propeno insertado primariamente y todos los otros regio-defectos presentes:

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

- 20 El porcentaje molar de 2,1 eritro regio-defectos fue cuantificado con respecto a todo el propeno:

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

MFR₂ (230 °C/2,16 kg) se mide según ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga). La fracción de solubles en xileno a temperatura ambiente (XS, % en peso): La cantidad del polímero soluble en xileno se determina a 25 °C según ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

- 25 El análisis de DSC, la temperatura de fusión (T_m) y el calor de fusión (H_f), la temperatura de cristalización (T_c) y el calor de cristalización (H_c): se miden mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) de TA Instrument Q200 en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se corre según ISO 11357/parte 3 /método C2 en un ciclo de calor /frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225°C. La temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) se determinan a partir del paso de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir del segundo paso de calentamiento p.

La temperatura de transición vítrea T_g se determina mediante el análisis mecánico dinámico según la ISO 6721-7. Las mediciones se hacen en modo torsión sobre muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm³) entre -100 °C y +150 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

- 35 Ensayo de impacto Charpy: la resistencia al impacto por muescas (NIS) de Charpy fue medida según la ISO 179 1eA a +23 °C, usando especímenes de ensayo de/moldeada por inyección de 80x10x4 mm³ que fueron preparados de conformidad con la ISO 294-1:1996

Ensayo de tracción: el módulo de tracción fue medido a 23 °C según la ISO 527-1 (velocidad de cruceta 1 mm/min) usando especímenes moldeados por inyección, moldeados a 180 °C o 200 °C según la ISO 527-2(1B), que habían sido producidos según la EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro 10, 4 mm de espesor).

- 40 Volátiles totales

VOC

VOC fue determinado según VDA 278:2002 a partir de pellas o de placas de 60x60x2 mm³ que habían sido preparadas mediante moldeado por inyección según ISO 294-1:1996.

- 45 VOC según VDA 278 es la suma de todos los compuestos altamente y medianamente volátiles. Se calcula como un equivalente de tolueno (TE). VOC según VDA 278 representa todos los compuestos orgánicos en el punto de ebullición y el intervalo de elución de hasta C₂₀ (n-eicosano).

FOG

FOG fue determinado según VDA 278:2002 a partir de pellas o placas de 60x60x2 mm³ que habían sido preparadas mediante moldeo por inyección de conformidad con ISO 294-1:1996.

- 5 FOG según VDA 278 es la suma de todos los compuestos orgánicos de baja volatilidad, que tiene un tiempo de elución superior o igual a n-hexadecano. FOG se calcula como un equivalente de hexadecano (HE). FOG según VDA 278 representa compuestos orgánicos en el intervalo de punto de ebullición de los n-alcanos de C₁₆ a C₃₂.

Las normas VDA son expedidas por "Verband der Automobilindustrie". Las normas VDA que se usan en la presente especificación se encuentran disponibles en "Dokumentation Kraftfahrwesen (DKF); Ulrichstrasse 14, D-74321 Bietigheim-Bissingen, Alemania o pueden descargarse de su sitio web (www.dkf-ev.de).

10 B. Ejemplos

El catalizador utilizado en el proceso de polimerización para las homopolímero de propileno de los ejemplos según la invención (IE1 to IE3) fue preparado tal como sigue:

Productos químicos usados:

Solución al 20 % en tolueno de butilo-etilo-magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), suministrado por Chemtura

- 15 2-Etilhexanol, suministrado por Amphochem

3-Butoxi-2-propanol - (DOWANOL™ PnB), suministrado por Dow

Bis(2-etilhexil)citraconato, suministrado por SynphaBase

TiCl₄, suministrado por Millenium Chemicals

Tolueno, suministrado por Aspokem

- 20 Viscoplex® 1-254, suministrado por Evonik

Heptano, suministrado por Chevron

Preparación de un compuesto alcoxi de Mg

- 25 La solución de alcóxido de Mg fue preparada adicionando, mientras se agitaba (70 rpm), a 11 kg de una solución al 20 % en peso en tolueno de butilo-etilo-magnesio (Mg(Bu)(Et)), una mezcla de 4,7 kg de 2-etilhexanol y 1,2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Durante la adición, los contenidos del reactor fueron mantenidos por debajo de 45 °C. Después de terminar la adición, se continuó mezclando (70 rpm) la mezcla de reacción 60 °C durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente se adicionaron 2,3 kg del donante citraconato de bis(2-etilhexilo) a la solución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. Se continuó mezclando durante 15 minutos mientras se agitaba (70 rpm).

- 30 Preparación del componente sólido del catalizador

20,3 kg de TiCl₄ y 1,1 kg de tolueno fueron adicionados a un reactor de acero inoxidable de 20 l. Mezclando a 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0 °C se adicionaron 14,5 kg del compuesto alcoxi de Mg que fue preparado en el ejemplo 1 durante 1,5 horas. Fueron adicionados 1,7 l de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano después de 1 hora mezclando a 0 °C, la temperatura de la emulsión formada fue elevada a 90 °C durante 1 hora. Después de 30 minutos se detuvo el mezclado, se solidificaron las gotas del catalizador y las partículas del catalizador formado se dejaron asentar. Después de asentarse (1 hora), el líquido sobrenadante fue extraído con sifón. Luego, las partículas del catalizador se lavaron con 45 kg de tolueno a 90°C durante 20 minutos, seguidos de dos lavadas con heptano (30 kg, 15 minutos). Durante la primera lavada con heptano, la temperatura disminuyó a 50 °C y durante la segunda lavada a temperatura ambiente.

- 40 El catalizador obtenido de esta manera fue usado junto con trietilo-aluminio (TEAL) como co-catalizador y dicitlopentilo-dimetoxi silano (donante D) o ciclohexilmetilo-dimetoxi-silano (donante C) como donante.

El catalizador usado en los procedimientos de polimerización de los ejemplos comparativos (CE1 y CE2) fue el catalizador Avant ZN M1 junto con el trietilo-aluminio (TEAL) como co-catalizador y ciclohexilmetilo-dimetoxi-silano (donante C) como donante.

La proporción de aluminio al donante, la proporción de aluminio a titanio y las condiciones de polimerización se indican en la tabla 1.

Tabla 1: Preparación de los ejemplos

		CE1	CE2	IE1	IE2	IE3
Donante	tipo	C	C	C	D	C
TEAL/Ti	[mol/mol]	170		150	262	150
TEAL/Donante	[mol/mol]	8.5		18.8	9.4	18.8
Bucle (H-PP1)						
Tiempo	[h]	0.5		0.66	0.52	0.66
Temperatura	[°C]	70		75	75	75
MFR ₂	[g/10min]	80		77.0	81.0	198
XCS	[% en peso]	2.9		4.9	2.7	4.5
Proporción H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	7.7		7.2	7.6	9.1
Cantidad	[% en peso]	50		100	50	100
1 GPR (H-PP2)						
Tiempo	[h]	0.5		-	1.97	-
Temperatura	[°C]	70		-	80	-
Proporción H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	7.7		-	93.8	-
Cantidad	[% en peso]	50		-	50	-
Final						
MFR ₂	[g/10min]	80	125	79	81	198
XCS	[% en peso]	2.9	2.8	4.9	2.8	4.5
T _m	[°C]	160	165	162.6	165.0	162
T _c	[°C]	114	105	122.4	120.5	122
2,1	[-]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
mmmm	[%]	93.3	93.3	93.5	96.5	93.4
CE2 es el homopolímero de polipropileno comercial HK060AE disponible en Borealis AG.						

5

Tabla 2: Propiedades de los ejemplos

Ejemplo		CE1	CE2	IE1	IE2	IE3
MFR	[g/10min]	80	125	79	81	198
T _m	[°C]	160	165	162.6	165.0	162
T _c	[°C]	114	105	122.4	120.5	122
T _g	[°C]	2.0	2.5	2.0	2.0	2.5
XCS	[% en peso]	2.9	2.8	4.9	2.8	4.5
Módulo de tracción	[MPa]	1441	1596	1701	1687	1569
NIS de Charpy +23°C	[kJ/m ²]	1.1	1.6	1.7	1.6	1.3
VOC (pellas)	[ppm]	216	299	135	206	144
FOG (pellas)	[ppm]	455	607	418	483	568
VOC (placas)	[ppm]	281	-	112	150	-
FOG (placas)	[ppm]	594	-	410	413	-

REIVINDICACIONES

1. Homopolímero de propileno que tiene

(a) una velocidad de flujo de masa fundida MFR_2 (230 °C /2,16 kg) que ha sido medida según ISO 1133 en el intervalo de 75.0 a 500 g/10 minutos;

5 y

(b) una isotacticidad de pentadas (mmmm) de más de 90,0 % que ha sido determinada mediante espectroscopia de ^{13}C -RMN, y además

(c) el homopolímero de propileno cumple la desigualdad (I)

$$VOC \leq (MFR \times 0,08) + 201,0$$

10 en la cual

VOC es la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) [en ppm], que ha sido medida según VDA 278:2002, del homopolímero de propileno;

MFR es la velocidad de flujo de masa fundida MFR_2 (230 °C/2,16 kg) que ha sido medida según ISO 1133 del homopolímero de propileno, y

15 (d) el homopolímero de propileno tiene una temperatura de fusión T_m igual a o más de 160°C, que ha sido medida mediante DSC, según la ISO 11357/parte 3/método C2.

2. Homopolímero de propileno, según la reivindicación 1 que tiene una cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC), que ha sido medida según VDA 278:2002, igual o menor a 210 ppm.

20 3. Homopolímero de propileno, según la reivindicación 1 o 2 que tiene una temperatura de cristalización igual o más de 114°C, que han sido medida mediante DSC según la ISO 11357/parte 3/método C2.

4. Homopolímero de propileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un contenido de solubles en xileno frío (XCS), que ha sido determinado según ISO 16152 (25 °C), de al menos 1,8 % en peso.

5. Homopolímero de propileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene 2,1 eritro regio-defectos igual o inferior a 0,4 % molar que ha sido determinado mediante espectroscopia de ^{13}C -RMN.

25 6. Homopolímero de propileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una isotacticidad de pentadas (mmmm) de más de 93,0 %.

7. Homopolímero de propileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que cumple la desigualdad (II)

$$FOG \leq (MFR \times 1,26) + 350,0$$

en la cual

30 FOG es la cantidad de compuestos de empañamiento (FOG) [en ppm], que ha sido medida según VDA 278:2002, del homopolímero de propileno;

MFR es la velocidad de flujo de masa fundida MFR_2 (230 °C/2,16 kg) que ha sido medida según ISO 1133 del homopolímero de propileno.

35 8. Homopolímero de propileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tienen una cantidad de compuestos de empañamiento (FOG), que ha sido medida según VDA 278:2002, de no más de 580 ppm.

9. Homopolímero de propileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un módulo de tracción que ha sido medido a 23 °C según la ISO 527-1 (velocidad de cruceta 1 mm/minuto) de al menos 1,500 MPa.

10. Artículo que comprende el homopolímero de propileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

40 11. Procedimiento para producir un homopolímero de propileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el propileno ha sido polimerizado en presencia de

(a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal (MC) del grupo 2 y un donante interno (ID), en cuyo caso dicho donante interno (ID) es un compuesto no ftálico, seleccionado de glutaratos y citraconato, opcionalmente sustituidos;

(b) opcionalmente un co-catalizador (Co),

5 (c) opcionalmente un donante externo (ED), y

(d) la relación molar del co-catalizador (Co) al donante externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.

10 12. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el cual el homopolímero de propileno se produce en un procedimiento secuencial de polimerización el cual comprende al menos dos reactores (R1) y (R2); en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y a continuación se transfiere al segundo reactor (R2); en el segundo reactor (R2) se produce una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1).