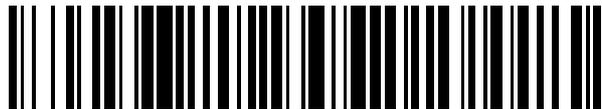


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 839**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2014 PCT/EP2014/055795**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14154610**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2014 E 14711781 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2978782**

54 Título: **Copolímero de propileno con propiedades de alto impacto**

30 Prioridad:

**26.03.2013 EP 13161132**

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

**30.01.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BORAGNO, LUCA;  
RESONI, LUIGI;  
LILJA, JOHANNA y  
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 651 839 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**

Copolímero de propileno con propiedades de alto impacto

La presente invención se refiere a un nuevo copolímero de propileno, un proceso para su fabricación, y a artículos hechos con los mismos.

- 5 Los copolímeros de propileno se conocen muy bien y se utilizan bastante frecuentemente en el campo del envasado. En esta área técnica, es necesario un material para envasado que combine gran transparencia y alta resistencia a los impactos. Bastante frecuentemente también se desea una gran capacidad de fluir del polímero usado. Sin embargo es difícil satisfacer todas las exigencias con un polímero porque la mejora de una propiedad se obtiene a expensas de otra.
- 10 EP 2 281 851 describe un copolímero de propileno bimodal. Una fracción del copolímero es un homopolímero de propileno. Los valores de resistencia a los impactos son bastante bajos.
- EP 0 860 457 divulga un sistema heterofásico. El desempeño ante los impactos aún cuando contiene una fase elastomérica no es muy bueno.
- 15 EP 0 339 804 se refiere a un polipropileno modificado. Nuevamente, el desempeño ante los impactos no es muy bueno.
- WO 2009/019169 se refiere a un proceso para producir un terpolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de etileno y de una alfa-olefina que se seleccionan entre el grupo de las C4-C8 alfa-olefinas y que se caracterizan por tener un contenido total de unidades de comonomero que no es menor al 8 % en peso y un valor de la proporción entre etileno y las C4-C8 alfa-olefinas dentro del rango entre 0,1 y 0,8, donde dicho proceso se lleva a cabo en un reactor en fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas.
- 20 Por lo tanto, existe la necesidad de proveer un polipropileno con alto desempeño ante los impactos sin arriesgar las otras propiedades, especialmente las propiedades ópticas.
- 25 El descubrimiento de la presente invención permite proveer un copolímero de propileno con una inserción regular del comonomero en la cadena del polímero manteniendo el contenido total del comonomero dentro de un rango específico. Preferiblemente la distribución de pesos moleculares es bastante amplia.
- Por lo tanto, la presente invención se refiere a un copolímero de propileno (R-PP) que posee:
- (a) un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del rango entre más de 2,5 y 15,0g/10min,
- 30 (b) un contenido de comonomero dentro del rango entre 2,0 y menos de 12,0 % en moles,
- (c) una temperatura de fusión dentro del rango entre 125 y menos de 143 °C,
- (d) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) dentro del rango entre 17,0 y 45,0 % en peso, y
- (e) una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de por lo menos 2,7; y/o un índice de polidispersidad (PI) de por lo menos 2,3.
- 35 Preferiblemente el copolímero de propileno (R-PP) es monofásico.
- También se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) no tenga una temperatura de transición vítrea por debajo de -20 °C.
- Sorprendentemente, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la invención tiene propiedades excepcionales de alto impacto y buenas propiedades ópticas.
- 40 A continuación se define el copolímero de propileno (R-PP) de manera más detallada.
- Como se mencionó antes, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención es preferiblemente monofásico. Por lo tanto es preferible que el copolímero de propileno (R-PP) no contenga (co)polímeros elastoméricos que formen inclusiones como una segunda fase para mejorar las propiedades

- mecánicas. Al contrario, un polímero que contiene (co)polímeros elastoméricos como inserciones de una segunda fase se puede denominar heterofásico y preferiblemente no forma parte de la presente invención. La presencia de segundas fases o de las denominadas inclusiones es visible por ejemplo mediante la microscopía de alta resolución, como la microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA).
- 5 Específicamente, en el en DMTA la presencia de una estructura multifásica se puede identificar por la presencia de por lo menos dos temperaturas de transición vítrea diferentes.
- Por lo tanto es preferible que el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención no tenga una temperatura de transición vítrea por debajo de -30, preferiblemente por debajo de -25 °C, más preferiblemente por debajo de -20 °C.
- 10 Por otro lado, en una forma de realización preferida, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea dentro del rango entre -12 y +2 °C, más preferiblemente dentro del rango entre -10 y +2 °C.
- Además, es preferible que el copolímero de propileno (R-PP) tenga una resistencia a los impactos en el ensayo de la probeta entallada de Charpy a 23 °C de por lo menos 7,0 kJ/m<sup>2</sup>, más preferiblemente dentro del rango entre 7,0 y 15 kJ/m<sup>2</sup>, aún más preferiblemente dentro del rango entre 8,0 y 12 kJ/m<sup>2</sup>. Además, la resistencia a los impactos en el ensayo de la probeta entallada de Charpy a 0 °C del copolímero de propileno (R-PP) es preferiblemente de por lo menos 1,8 kJ/m<sup>2</sup>, más preferiblemente se encuentra dentro del rango entre 1,8 y 5,0 kJ/m<sup>2</sup>, aún más preferiblemente se encuentra dentro del rango entre 1,9 y 4,0 kJ/m<sup>2</sup>.
- 15
- El copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del rango entre más de 2,5 y 15,0 g/10min, más preferiblemente se encuentra dentro del rango entre 3,0 y 12,0 g/10min, aún más preferiblemente se encuentra dentro del rango entre 5,0 y 10,0 g/10min.
- 20
- Además, el copolímero de propileno (R-PP) tiene una temperatura de fusión de por lo menos 125 °C, más preferiblemente se encuentra dentro del rango entre 125 y menos de 143 °C, aún más preferiblemente se encuentra dentro del rango entre 128 y 142 °C, por ejemplo dentro del rango entre 129 y 140 °C.
- 25
- El contenido soluble en xileno puede encontrarse dentro de un rango bastante amplio. Por lo tanto es preferible que el copolímero de propileno (R-PP) tenga una fracción soluble en xileno en frío (XCS) dentro del rango entre 17,0 y 45,0 % en peso, preferiblemente dentro del rango entre 17,0 y 40,0 % en peso, más preferiblemente dentro del rango entre mayor o igual a 18,0 y 39,0 % en peso.
- 30
- Además, es preferible que el copolímero de propileno (R-PP) tenga un contenido soluble en hexano menor al 8,0 % en peso, más preferiblemente dentro del rango entre más de 2,0 y menos de 8,0 % en peso, aún más preferiblemente dentro del rango entre 2,5 y 6,0 % en peso.
- Además de propileno, el copolímero de propileno (R-PP) también comprende comonómeros. Preferiblemente el copolímero de propileno (R-PP) además de propileno comprende etileno y/o C4 a C12 alfa-olefinas. Por lo tanto, se entiende que de acuerdo con la presente invención la expresión "copolímero de propileno " se refiere a un polipropileno que comprende, y que preferiblemente consiste en, unidades que se pueden derivar de
- 35
- (a) propileno
- y
- (b) etileno y/o C4 a C12 alfa-olefinas.
- 40
- Así, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o C4 a C12 alfa-olefinas, en particular etileno y/o C4 a C8 alfa-olefinas, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno (R-PP) de la presente invención comprende - además de propileno - unidades que se pueden derivar de etileno y/o 1-buteno. En una forma de realización preferida el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención comprende unidades que se pueden derivar solo de etileno y propileno.
- 45
- Adicionalmente se puede apreciar que el copolímero de propileno (R-PP) preferiblemente tiene un contenido de comonómero dentro de un rango muy específico que contribuye a la resistencia a los impactos y a las buenas propiedades ópticas. De esa manera, es necesario que el contenido de comonómero del copolímero de propileno (R-PP) esté presente dentro del rango entre 2,0 y menos de 12,0, preferiblemente que se encuentre dentro del rango
- 50

entre 2,2 y menos de 10,8 % en moles, más preferiblemente dentro del rango entre 2,5 y menos de 10,0 % en moles, aún más preferiblemente dentro del rango entre 3,5 y 9,5 % en moles, aún más preferiblemente dentro del rango entre 4,0 y menos de 9,2 % en moles, y aún más preferiblemente dentro del rango entre mayor o igual a 4,5 y 9,0 % en moles.

5 El copolímero de propileno (R-PP) presenta una distribución de pesos moleculares bastante amplia. La distribución de pesos moleculares se puede determinar por Cromatografía de Permeación en Gel o por la viscosidad dinámica. Por lo tanto el copolímero de propileno (R-PP) tiene

(a) una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de por lo menos 2,7, más preferiblemente dentro del rango entre 2,7 y 4,5, aún más preferiblemente dentro del rango entre 2,9 y 4,0, por ejemplo dentro del rango entre 2,9 y 3,7;

10 y/o

(b) un índice de polidispersidad (PI) de por lo menos 2,3, más preferiblemente dentro del rango entre 2,3 y 3,5, aún más preferiblemente dentro del rango entre 2,4 y 3,2, por ejemplo dentro del rango entre 2,5 y 3,0.

15 Preferiblemente el copolímero de propileno de acuerdo con la presente invención se produce en presencia de un catalizador de metaloceno. El catalizador tiene influencia en particular sobre la microestructura del polímero. En particular, los polipropilenos que se preparan usando un catalizador de metaloceno proveen una microestructura diferente en comparación con los polipropilenos que se preparan usando catalizadores de Ziegler-Natta (ZN). La diferencia más significativa es la presencia de regio defectos en los polipropilenos hechos con metaloceno. Dichos regio defectos pueden ser de tres tipos diferentes, es decir defectos 2,1-eritro (2,1e), 2,1-treo (2,1t) y 3,1. Se puede ver una descripción detallada de la estructura y el mecanismo de formación de los regio defectos en el polipropileno en Chemical Reviews 2000, 100(4), páginas 1316-1327. Al introducir defectos en la cadena del polímero, como por ejemplo comonómeros, estéreo-errores o regio defectos, se pueden modificar las propiedades físicas de polipropileno. En particular, al incrementar la cantidad de defectos de cadena, se pueden reducir la cristalinidad y el punto de fusión del polipropileno.

25 La expresión "2,1 regio defectos" tal como se utiliza en la presente invención, define la suma de 2,1 regio defectos eritro y 2,1 regio defectos treo.

30 Por lo tanto es preferible que el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención tenga 2,1 regio defectos, como 2,1 regio defectos eritro, de por lo menos 0,1 %, más preferiblemente de por lo menos 0,2 %, aún más preferiblemente dentro del rango entre 0,2 y 4,0 %, determinados por espectroscopía de <sup>13</sup>C-RMN. Por ejemplo, el copolímero de propileno (R-PP) de la presente invención tiene 2,1 regio defectos, como 2,1 regio defectos eritro, de entre 0,4 y 0,7 %, determinado por espectroscopía de <sup>13</sup>C-RMN.

35 El copolímero de propileno (R-PP) preferiblemente comprende por lo menos dos fracciones de polímeros, como dos o tres fracciones de polímeros, todas las cuales son copolímeros de propileno. Preferiblemente el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende por lo menos dos fracciones diferentes de copolímeros de propileno, por ejemplo dos fracciones diferentes de copolímeros de propileno, donde además las dos fracciones de copolímeros de propileno al azar difieren en el contenido de comonómero y/o en el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C), preferiblemente difieren en el contenido de comonómero y en el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C).

40 Preferiblemente una fracción de las dos fracciones de polímeros del copolímero de propileno (R-PP) es la fracción pobre más común y la otra fracción es la fracción rica en el comonómero, donde más preferiblemente la fracción pobre y la fracción rica satisfacen juntas la inecuación (I), más preferiblemente la inecuación (Ia), aún más preferiblemente la inecuación (Ib),

$$\frac{Co(rica)}{Co(pobre)} \geq 2.0 \quad (I),$$

$$2.0 \leq \frac{Co(rica)}{Co(pobre)} \leq 6.0 \quad (Ia),$$

$$2.5 \leq \frac{Co(rica)}{Co(pobre)} \leq 5.5 \quad (Ib)$$

donde

Co (pobre) es el contenido de comonómero [% en moles] de la fracción del copolímero de propileno con el menor contenido de comonómero,

5 Co (rica) es el contenido de comonómero [% en moles] de la fracción del copolímero de propileno con el mayor contenido de comonómero.

Además de la inecuación (I), o como alternativa a la misma, una fracción de las dos fracciones de copolímeros del polímero del copolímero de propileno (R-PP) es la fracción de bajo índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) y la otra fracción es la fracción de alto índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C), donde más preferiblemente la fracción de bajo índice de fluidez y la fracción de alto índice de fluidez satisfacen juntas la inecuación (II), más preferiblemente la inecuación (IIa), aún más preferiblemente la inecuación (IIb),

$$\frac{MFR (alta)}{MFR (baja)} \geq 1.1 \quad (II)$$

$$1.2 \leq \frac{MFR (alta)}{MFR (baja)} \leq 5.0 \quad (IIa)$$

$$1.8 \leq \frac{MFR (alta)}{MFR (baja)} \leq 4.5 \quad (IIb)$$

donde

MFR (alta) es el índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) [g/10min] de la fracción del copolímero de propileno con el mayor índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C),

15 MFR (baja) es el índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) [g/10min] de la fracción del copolímero de propileno con el menor índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C).

Aún más preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en, una primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2), donde además la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) difieren en el contenido de comonómero y/o en el índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C), preferiblemente difieren en el contenido de comonómero y en el índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C).

De esta manera, en una forma de realización, la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1) tiene un mayor contenido de comonómero y un mayor índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) que la segunda fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP2).

25 En otra forma de realización, la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1) tiene un mayor contenido de comonómero pero un menor índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) que la segunda fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP2).

En aún otra forma de realización, la segunda fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene un mayor contenido de comonómero pero un menor índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) que la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1).

En una forma de realización adicional, la segunda fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene un mayor contenido de comonómero y un mayor índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) que la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1). Esta forma de realización es especialmente preferida.

35 Por lo tanto es preferible que la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP2) satisfagan juntas la inecuación (III), más preferiblemente la inecuación (IIIa), aún más preferiblemente la inecuación (IIIb),

$$\frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \geq 2.0 \quad (III),$$

$$2.0 \leq \frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \leq 6.0 \quad (IIIa),$$

$$2.5 \leq \frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \leq 5.5 \quad (IIIb)$$

donde

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

- 5 Co (R-PP2) es el contenido de comonomero [% en moles] de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2).

Además, o como alternativa a la inecuación (III), la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) satisfacen juntas la inecuación (IV), más preferiblemente la inecuación (IVa), aún más preferiblemente la inecuación (IVb),

$$\frac{MFR(R-PP2)}{MFR(R-PP1)} \geq 1.1 \quad (IV)$$

$$1.2 \leq \frac{MFR(R-PP2)}{MFR(R-PP1)} \leq 5.0 \quad (IVa)$$

10 
$$1.8 \leq \frac{MFR(R-PP2)}{MFR(R-PP1)} \leq 4.5 \quad (IVb)$$

donde

MFR (R-PP1) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [g/10min] de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1),

- 15 MFR (R-PP2) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [g/10min] de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2).

Es especialmente preferible que el copolímero de propileno (R-PP) tenga un mayor contenido de comonomero y/o un mayor índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) que la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1). Se prefiere en particular que el copolímero de propileno (R-PP) tenga un mayor contenido de comonomero y un mayor índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) que la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1).

- 20 Por lo tanto el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en, la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP2), donde además el copolímero de propileno al azar (R-PP) satisface

(a) la inecuación (V), más preferiblemente la inecuación (Va), aún más preferiblemente la inecuación (Vb),

$$\frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} \geq 0.5 \quad (V),$$

$$0.5 \leq \frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} \leq 5.0 \quad (Va),$$

$$1.0 \leq \frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} \leq 3.0 \quad (Vb)$$

donde

5 Co (R-PP1) es el contenido de comonómero [% en moles] de la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1),

Co (R-PP) es el contenido de comonómero [% en moles] del copolímero de propileno (R-PP).

y/o

(b) la inecuación (VI), más preferiblemente la inecuación (VIa), aún más preferiblemente la inecuación (VIb),

$$\frac{MFR(R-PP)}{MFR(R-PP1)} \geq 1.1 \quad (VI)$$

$$1.1 \leq \frac{MFR(R-PP)}{MFR(R-PP1)} \leq 3.0 \quad (VIa)$$

$$1.5 \leq \frac{MFR(R-PP)}{MFR(R-PP1)} \leq 2.90 \quad (VIb)$$

10 donde

MFR (R-PP1) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [g/10min] de la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1),

MFR (R-PP) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [g/10min] del copolímero de propileno (R-PP).

15 De esta manera, es preferible que la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1) tenga un contenido de comonómero menor o igual a 8,0 % en moles, más preferiblemente menor o igual a 5,0 % en moles, aún más preferiblemente dentro del rango entre 1,0 y 8,0 % en moles, aún más preferiblemente dentro del rango entre 1,5 y 5,0 % en moles, por ejemplo dentro del rango entre 2,0 y 4,5 % en moles.

20 Preferiblemente la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1) preferiblemente tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) dentro del rango entre 1,5 y 8,0 g/10min, más preferiblemente dentro del rango entre 2,0 y 6,0 g/10min, aún más preferiblemente dentro del rango entre 2,5 y 5,0 g/10min.

Por otro lado la segunda fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP2) preferiblemente tiene un contenido de comonómero dentro del rango entre más de 8,0 y 17,0 % en moles, aún más preferiblemente dentro del rango entre 9,0 y 16,0 % en moles, aún más preferiblemente dentro del rango entre 10,0 y 15,5 % en moles.

25 Preferiblemente la segunda fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP2) preferiblemente tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) dentro del rango entre 7,0 y 28,0 g/10min, más preferiblemente dentro del rango entre 8,5 y 23,0 g/10min, aún más preferiblemente dentro del rango entre 9,0 y 20,0 g/10min.

Los comonómeros de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y la fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), respectivamente, copolimerizable con propileno son etileno y/o C4 a C12 alfa-olefinas, en

- particular etileno y/o C4 a C8 alfa-olefinas, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente, comprenden, especialmente consisten en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente, comprenden - además de propileno - unidades que se pueden derivar de etileno y/o 1-buteno. En una forma de realización preferida la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) comprende los mismos comonómeros, es decir solo etileno.
- Preferiblemente la proporción en peso entre la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) es entre 20/80 y 80/20, más preferiblemente entre 30/70 y 70/30, por ejemplo entre 35/65 y 65/35.
- El copolímero de propileno (R-PP) tal como se lo define en la presente invención, puede contener hasta 5,0 % en peso de aditivos, como agentes de  $\alpha$ -nucleación y antioxidantes, así como agentes deslizantes y agentes antibloqueantes. Preferiblemente el contenido de aditivo (sin agentes de  $\alpha$ -nucleación) es menor al 3,0 % en peso, por ejemplo, menor al 1,0 % en peso.
- Preferiblemente el copolímero de propileno (R-PP) comprende un agente de  $\alpha$ -nucleación. Aún más preferiblemente, la presente invención está libre de agentes de  $\alpha$ -nucleación. El agente de  $\alpha$ -nucleación se selecciona preferiblemente entre el grupo que consiste en
- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, y
  - (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3: 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo, como por ejemplo metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3: 2,4 di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, como por ejemplo 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]nonitol, y
  - (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo 2,2'-metileno-bis(4,6-di-tert-butilfenil)fosfato de sodio o hidroxibis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, y
  - (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano (según se expone más adelante de manera más detallada), y
  - (v) mezclas de los mismos.
- Dichos aditivos generalmente se pueden obtener comercialmente y han sido descritos, por ejemplo, en "Plastic Aditives Handbook", 6ª edición, 2009 de Hans Zweifel (p. 967 - 983).
- Preferiblemente el copolímero de propileno (R-PP) contiene hasta 2,0 % en peso del agente. En una forma de realización preferida, el copolímero de propileno (R-PP) no contiene más de 2000 ppm, más preferiblemente entre 1 y 2000 ppm, más preferiblemente entre 5 y 1500 ppm de un agente de  $\alpha$ -nucleación, en particular uno que se selecciona entre el grupo que consiste en dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3: 2,4 dibencilidensorbitol), derivado de dibencilidensorbitol, preferiblemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3: 2,4 di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, como por ejemplo 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.
- La presente invención no se refiere solo al presente copolímero de propileno (R-PP) sino también a artículos hechos con el mismo. Por lo tanto en una forma de realización adicional, la presente invención se refiere a artículos, por ejemplo de material para envasado, que comprenden por lo menos 70 % en peso, preferiblemente que comprenden por lo menos 80 % en peso, más preferiblemente que comprenden por lo menos 90 % en peso, aún más preferiblemente que comprenden por lo menos 95 % en peso, aún más preferiblemente que comprenden por lo menos 99 % en peso, del presente copolímero de propileno (R-PP). Los artículos preferidos son recipientes, por ejemplo sachets, que comprenden, preferiblemente, que consisten en, el presente copolímero de propileno (R-PP). Típicamente dichos recipientes se hacen con películas, se termoforman o se hacen con componentes moldeados por inyección. Por lo tanto la presente invención se refiere también a películas u hojas que comprenden, y que preferiblemente consisten en el presente copolímero de propileno (R-PP). Preferiblemente la película se hace con una tecnología de película colada o película soplada o conjunto de rodillos. Adicionalmente, la presente invención se refiere a la inyección recipientes moldeados por ejemplo tazas o cubetas que comprenden, preferiblemente que comprenden en las cantidades que se mencionan en este párrafo, más preferiblemente que consisten en, el presente copolímero de propileno (R-PP).

La presente invención se refiere también al uso del copolímero de propileno (R-PP) como un artículo de película, un artículo termoformado, o un artículo moldeado por inyección, como un sachet, una taza o un recipiente.

5 El copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención preferiblemente se produce en un proceso de polimerización en secuencia en presencia de un catalizador de metaloceno, más preferiblemente en presencia de un (sistema) catalizador tal como se lo define más adelante.

10 La expresión "proceso de polimerización en secuencia" indica que el copolímero de propileno (R-PP) se produce en por lo menos dos reactores, preferiblemente en dos reactores, conectados en serie. Por lo tanto el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor (R<sup>1</sup>) y un segundo reactor (R<sup>2</sup>). La expresión "reactor de polimerización" indicará que allí tiene lugar la polimerización principal. De esa manera en el caso en que el proceso consiste en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso total comprenda por ejemplo un paso de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "consiste en" es solo una formulación de cierre en vista de los principales reactores de polimerización.

15 El primer reactor (R<sup>1</sup>) es preferiblemente un reactor en suspensión (SR) y puede ser cualquier tanque reactor por lotes agitado continuo o simple o reactor de ciclo continuo que opera en masa o en suspensión. En masa se refiere a que la polimerización ocurre en un medio de reacción que comprende por lo menos 60 % (peso en peso) de monómero. De acuerdo con la presente invención el reactor en suspensión (SR) es preferiblemente un reactor (en masa) de ciclo continuo (LR).

20 El segundo reactor (R<sup>2</sup>) es preferiblemente un reactor en fase gaseosa (GPR). Dicho reactor en fase gaseosa (GPR) puede ser cualquier reactor con mezcla mecánica o de lecho fluido. Por ejemplo el reactor en fase gaseosa (GPR) puede ser un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades del gas de por lo menos 0,2 m/seg. De esa manera se puede apreciar que el reactor en fase gaseosa es un reactor del tipo de lecho fluidizado, opcionalmente con un agitador mecánico.

25 De esta manera, en una forma de realización preferida el primer reactor (R<sup>1</sup>) es un reactor en suspensión (SR), como un reactor de ciclo continuo (LR), mientras que el segundo reactor (R<sup>2</sup>) es un reactor en fase gaseosa (GPR). Por lo tanto, para el presente proceso se conectan en serie dos reactores de polimerización, es decir un reactor en suspensión (SR), como un reactor de ciclo continuo (LR), y un reactor en fase gaseosa (GPR). De ser necesario, antes del reactor en suspensión (SR) se dispone un reactor de prepolimerización.

30 Preferiblemente en el primer reactor (R<sup>1</sup>) se produce la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) del copolímero de propileno, mientras que en el segundo reactor (R<sup>2</sup>) se produce la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2).

Un proceso multietapas preferido es un proceso en un "circuito continuo en fase gaseosa", como por ejemplo el que fue desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) que se describe por ejemplo en la literatura de patentes, tal como EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315.

35 Otro proceso en suspensión-fase gaseosa apropiado es el proceso Spheripol® de Basell descrito por ejemplo en la Figura 20 de la publicación de Galli y Vecello, Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 1287-1336.

Preferiblemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno (R-PP) tal como se lo definió anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R<sup>1</sup>), es decir el reactor en suspensión (SR), por ejemplo un reactor de ciclo continuo (LR), del paso (a) pueden ser las siguientes:

- 40
- la temperatura se encuentra dentro del rango entre 40 °C y 110 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C, por ejemplo entre 68 y 95 °C,
  - la presión se encuentra dentro del rango entre 20 bar y 80 bar, preferiblemente entre 40 bar y 70 bar,
  - se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida por sí misma.

45 Luego de eso, la mezcla de reacción procedente del paso (a) (que contiene preferiblemente la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1)) se transfiere al segundo reactor (R<sup>2</sup>), es decir al reactor en fase gaseosa (GPR), con lo cual las condiciones son preferiblemente las siguientes:

- la temperatura se encuentra dentro del rango entre 50 °C y 130 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión se encuentra dentro del rango entre 5 bar y 50 bar, preferiblemente entre 15 bar y 35 bar,

- se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida por sí misma.

El tiempo de residencia puede variar en las dos zonas de reacción.

5 En una forma de realización del proceso para producir el copolímero de propileno (R-PP) el tiempo de residencia en el primer reactor (R<sup>1</sup>), es decir el reactor en suspensión (SR), por ejemplo un reactor de ciclo continuo (LR), se encuentra dentro del rango entre 0,2 y 4 horas, por ejemplo entre 0,3 y 1,5 horas y el tiempo de residencia en el reactor en fase gaseosa (GPR) generalmente será de entre 0,2 y 6,0 horas, por ejemplo de entre 0,5 y 4,0 horas.

Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor (R<sup>1</sup>), es decir en el reactor en suspensión (SR), por ejemplo en un reactor de ciclo continuo (LR), y/o en una modalidad condensada en el reactor en fase gaseosa (GPR).

10 La reacción de prepolimerización típicamente se lleva a cabo a una temperatura de entre 0 y 50 °C, preferiblemente entre 10 y 45 °C, y más preferiblemente entre 15 y 40 °C.

La polimerización se realiza preferiblemente en presencia de un sistema catalizador de metalloceno, por ejemplo un sistema catalizador sólido de sitio único, donde dicho sistema catalizador de metalloceno, por ejemplo dicho sistema catalizador sólido de sitio único, comprende:

15 (i) un compuesto de metal de transición de la Fórmula (I)



donde

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

cada "X" es independientemente un ligando  $\sigma$  monovalente aniónico,

20 cada "Cp' " es un ligando orgánico del tipo ciclopentadienilo que se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido, y fluorenilo sustituido o no sustituido, donde dichos ligandos orgánicos se unen al metal de transición (M) mediante enlaces coordinados,

"R" es un grupo puente bivalente que conecta a dichos ligandos orgánicos (Cp'),

25 "n" es 1 o 2, preferiblemente 1, y

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

30 En una forma de realización específica el sistema catalizador sólido de sitio único tiene una porosidad, medida de acuerdo con ASTM 4641 que es menor de 1,40 ml/g y/o un área superficial, medida de acuerdo con ASTM D 3663 que es menor de 25 m<sup>2</sup>/g. Preferiblemente el sistema catalizador sólido (SCS) tiene un área superficial que es menor de 15 m<sup>2</sup>/g, o aún menor que 10 m<sup>2</sup>/g y más preferiblemente menor que 5 m<sup>2</sup>/g, que es el límite inferior de la medición. El área superficial de acuerdo con la presente invención se mide de acuerdo con ASTM D 3663 (N2). Como alternativa o adicionalmente, se puede apreciar que el sistema catalizador sólido de sitio único tiene una porosidad menor de 1,30 ml/g y más preferiblemente menor de 1,00 ml/g. La porosidad se mide de acuerdo con 35 ASTM 4641 (N2). En otra forma de realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método que se aplica de acuerdo con ASTM 4641 (N2).

40 Además el sistema catalizador sólido de sitio único típicamente tiene un tamaño medio de partícula que no es mayor de 500  $\mu$ m, es decir, preferiblemente se encuentra dentro del rango entre 2 y 500  $\mu$ m, más preferiblemente entre 5 y 200  $\mu$ m. Se prefiere en particular que el tamaño medio de partícula sea menor de 80  $\mu$ m, aún más preferiblemente menor de 70  $\mu$ m. Un rango preferido para el tamaño medio de partícula es entre 5 y 70  $\mu$ m, o aún entre 10 y 60  $\mu$ m.

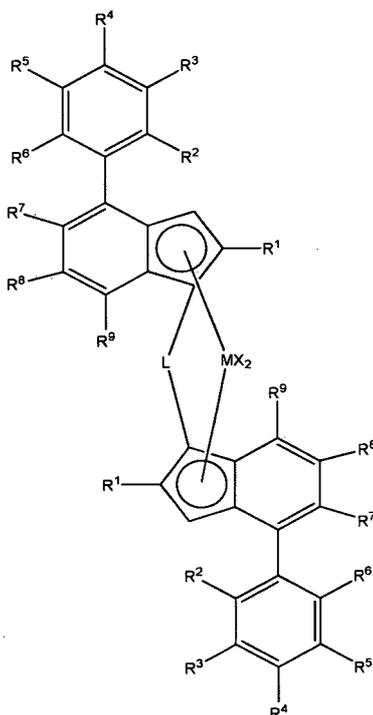
Como se dijo anteriormente, el metal de transición (M) es circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente circonio (Zr).

45 Durante toda la descripción, la expresión "ligando  $\sigma$ " se entiende de una manera conocida, es decir un grupo unido al metal a través de un enlace sigma. De esa manera los ligandos aniónicos "X" pueden ser independientemente halógeno o se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en: R', O', SiR'<sub>3</sub>, OSiR'<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCOR', SR', NR'<sub>2</sub> o PR'<sub>2</sub> grupo donde R' es independientemente hidrógeno, un C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquenilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquinilo, lineal

o ramificado, cíclico o acíclico, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> arilalquilo, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> alquilarilo, C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-arilalqueno, en el cual el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14 a 16. En una forma de realización preferida, los ligandos aniónicos "X" son idénticos y pueden ser ya sea halógeno, como en Cl, o metilo o bencilo.

- 5 Un ligando aniónico monovalente preferido es el halógeno, en particular cloro (Cl). El o los ligando(s) del tipo ciclopentadienilo sustituido puede(n) tener uno o más sustituyente(s) que se seleccionan entre el grupo que consiste en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alqueno, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquino, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-cicloalquilo, por ejemplo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquil sustituido C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-cicloalquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo, C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-cicloalquil sustituido C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo donde el residuo cicloalquilo está sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> arilalquilo, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo que contiene 1, 2, 3 o 4
- 10 heteroátomo(s) en la unidad del anillo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-heteroarilo, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-haloalquilo, -SiR<sup>n</sup><sub>3</sub>, -SR<sup>n</sup>, -PR<sup>n</sup><sub>2</sub> o -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>, donde cada R<sup>n</sup> es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alqueno, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquino, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo, o C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo) o por ejemplo en el caso donde -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>, los dos sustituyentes R<sup>n</sup> pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos.
- 15 Además, en la Fórmula (I), "R" es preferiblemente un puente de entre 1 y 4 átomos, cuyos átomos son independientemente átomos de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), con lo cual cada uno de los átomos del puente puede llevar independientemente sus sustituyentes, como por ejemplo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> hidrocarbilo, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquil)sililo, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquil)siloxi y más preferiblemente "R" es un puente de un átomo, por ejemplo -SiR<sup>m</sup><sub>2</sub>, donde cada R<sup>m</sup> es independientemente un residuo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alqueno, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquino, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo, alquilarilo o arilalquilo, o tri(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquil)sililo-, como por ejemplo trimetilsililo, o los dos R<sup>m</sup> pueden formar parte de un sistema de anillo que incluye al átomo puente de Si.

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



donde

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

X son ligandos con un enlace sigma al metal "M", preferiblemente aquellos que son tal como se los definió anteriormente para la Fórmula (I), preferiblemente cloro (Cl) o metilo (CH<sub>3</sub>), donde el primero es especialmente preferido,

- 30 R<sup>1</sup> son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan entre el grupo que consiste en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo saturado lineal, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo insaturado lineal, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo saturado ramificado, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo insaturado ramificado, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cicloalquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arilo, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> alquilarilo, y C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> arilalquilo, que opcionalmente contiene uno o más

heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), donde preferiblemente los mismos son iguales entre sí, y son C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> hidrocarbilo lineal o ramificado, más preferiblemente son iguales entre sí, y son C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo lineal o ramificado,

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

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

donde

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

20 R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> opcionalmente son parte de un sistema de anillo de C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> carbonos junto con los carbonos del indenilo al cual están unidos, preferiblemente un anillo C<sub>5</sub>, opcionalmente un átomo de carbono se puede sustituir por un átomo de nitrógeno, azufre o oxígeno,

R<sup>9</sup> son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre el grupo que consiste en hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo saturado lineal, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo insaturado lineal, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo saturado ramificado, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo insaturado ramificado, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cicloalquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> alquilarilo, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> arilalquilo, OR<sup>10</sup>, y SR<sup>10</sup>, donde

R<sup>10</sup> se define igual que antes,

25 preferiblemente R<sup>9</sup> son iguales o diferentes entre sí y son H o CH<sub>3</sub>, aún más preferiblemente R<sup>9</sup> son ambos H.

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

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

35 Preferiblemente el compuesto de metal de transición de Fórmula (II) es C<sub>2</sub>-simétrico o pseudo-C<sub>2</sub>-simétrico. Con referencia a la definición de simetría se refiere al lector a Resconi y colaboradores Chemical Reviews, 2000, Vol. 100, No. 4 1263 y las referencias que se citan allí.

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

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

Preferiblemente R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre hidrógeno y metilo, o los mismos forman parte de un anillo de 5 átomos de carbono que incluye a los dos átomos de carbono del anillo indenilo al cual están unidos. En otra forma de realización preferida, R<sup>7</sup> se selecciona entre OCH<sub>3</sub> y OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, y R<sup>8</sup> es tert-butilo.

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

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

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

10 Como un requerimiento adicional, el sistema catalizador sólido de sitio único de acuerdo con la presente invención puede comprender un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo el cocatalizador (Co) comprende un compuesto de Al. Algunos ejemplos de dicho tipo de cocatalizador (Co) son los compuestos de organo aluminio, como por ejemplo los compuestos de aluminóxano.

15 Dichos compuestos de Al, preferiblemente aluminóxanos, se pueden utilizar como el único compuesto del cocatalizador (Co) o junto con otro(s) compuesto(s) cocatalizador(es). De esa manera junto con los compuestos de Al, es decir los aluminóxanos, o además de los mismos, se pueden usar otros compuestos cocatalizadores que forman cationes complejos, como los compuestos de boro. Dichos cocatalizadores se pueden obtener comercialmente o se pueden preparar de acuerdo con la literatura del arte anterior. Sin embargo, preferiblemente en la fabricación del sistema catalizador sólido, como cocatalizador (Co) solo se emplean compuestos de Al.

Los cocatalizadores (Co) particularmente preferidos son los aluminóxanos, en particular los C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> alquilaluminóxanos, más particularmente metilaluminóxano (MAO).

20 Preferiblemente, el compuesto de organo-circonio de la Fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema catalizador sólido de sitio único representa por lo menos un 70 % en peso, más preferiblemente por lo menos un 80 % en peso, aún más preferiblemente por lo menos un 90 % en peso, de manera aún adicionalmente preferible por lo menos un 95 % en peso del sistema catalizador sólido.

25 De esta manera, se puede apreciar que el sistema catalizador sólido de sitio único presenta el hecho de que el mismo está autosoportado, es decir que no comprende ningún material de soporte catalíticamente inerte, como por ejemplo sílice, alúmina o MgCl<sub>2</sub>, que de otra manera se utiliza comúnmente en los sistemas catalizadores heterogéneos, es decir el catalizador no está soportado sobre un material de soporte externo o de vehículo. Como consecuencia de eso el sistema catalizador sólido de sitio único está autosoportado y tiene un área superficial bastante baja.

30 En una forma de realización el sistema catalizador sólido de sitio único se obtiene mediante la tecnología de emulsión/solidificación, cuyos principios básicos han sido descritos en WO 03/051934. Este documento se incluye aquí en toda su extensión como referencia.

Por lo tanto, el sistema catalizador sólido de sitio único se encuentra preferiblemente en la forma de partículas de catalizador sólido, que se pueden obtener mediante un proceso que comprende los siguientes pasos

- a) preparar una solución de uno o más componentes catalizadores;
- 35 b) dispersar dicha solución en un segundo solvente para formar una emulsión en la cual están presentes dichos uno o más componentes catalizadores en las gotas de la fase dispersa,
- c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

40 Para formar dicha solución preferiblemente se utiliza un primer solvente, más preferiblemente un primer solvente orgánico. Aún más preferiblemente el solvente orgánico se selecciona entre el grupo que consiste en un alcano lineal, un alcano cíclico, un hidrocarburo aromático y un hidrocarburo que contiene halógeno.

45 Además del segundo solvente que forma la fase continua es un solvente inerte respecto de los componentes catalizadores. El segundo solvente podría ser inmiscible en la solución de componentes catalizadores por lo menos en las condiciones (por ejemplo temperatura) durante el paso de dispersión. La expresión "inmiscible con la solución de catalizador" significa que el segundo solvente (fase continua) es completamente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir que no es completamente miscible con la solución de la fase dispersa.

Preferiblemente el solvente inmiscible comprende un solvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado de los mismos, aún más preferiblemente el solvente inmiscible comprende un hidrocarburo semi-, altamente- o per-

5 fluorado y/o un derivado funcionalizado de los mismos. En particular se prefiere que dicho solvente inmisible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferiblemente C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-perfluoroalcanos, -alquenos o - cicloalcanos, más preferiblemente C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-perfluoro-alcanos, -alquenos o - cicloalcanos, en particular se prefiere perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro (metilciclohexano) o perfluoro (1,3- dimetilciclohexano) o una mezcla de los mismos. Además es preferible que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersa es un sistema bi- o multi-fásico conocido en el arte. Se puede utilizar un emulsionante para formar y estabilizar la emulsión. Después de la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma *in situ* a partir de los componentes catalizadores de dicha solución.

10 En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente apropiado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser por ejemplo un tensioactivo basado en hidrocarburos, opcionalmente interrumpido con (a) heteroátomo(s), preferiblemente hidrocarburos halogenados opcionalmente con un grupo funcional, preferiblemente hidrocarburos semi-, altamente- o per-fluorados de manera conocida en el arte. Como alternativa, el agente emulsionante se puede preparar durante la preparación de la emulsión, por ejemplo haciendo reaccionar un  
15 tensioactivo precursor con un compuesto de la solución de catalizador. Dicho tensioactivo precursor puede ser un hidrocarburo halogenado que tiene por lo menos un grupo funcional, por ejemplo un C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub> (apropiadamente C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> o C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>) alcohol altamente fluorado (por ejemplo heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), un óxido (por ejemplo Óxido de propeno) o un éster acrilato que reacciona por ejemplo con un componente cocatalizador, como por ejemplo aluminoxano para formar el tensioactivo "real".

20 En principio se puede utilizar cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotas dispersas. De acuerdo con una forma de realización preferible la solidificación se efectúa mediante un tratamiento por cambio de temperatura. Por lo tanto la emulsión se somete a un cambio gradual de temperatura de hasta 10°C/min, preferiblemente de entre 0,5 y 6°C/min y más preferiblemente entre 1 y 5°C/min. Aún más preferiblemente, la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40°C, preferiblemente más de 50°C  
25 dentro de un tiempo menor a 10 segundos, preferiblemente menor a 6 segundos.

Para ver más detalles, formas de realización y ejemplos de los sistemas de fase continua y dispersa, el método para formar la emulsión, el agente emulsionante y los métodos de solidificación se hace referencia por ejemplo a la solicitud de patente internacional WO 03/051934 citada anteriormente.

30 Todos los pasos de preparación o parte de los mismos se pueden realizar de manera continua. Se refiere al lector a WO 2006/069733 que describe principios de dicho tipo de métodos de preparación continuos o semicontinuos para preparar los tipos de catalizadores sólidos, por métodos de emulsión/solidificación.

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

## EJEMPLOS

### 35 1. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación son válidas para la anterior descripción general de la invención así como para los siguientes ejemplos, a no ser que se defina de otra manera.

Cálculos del contenido de comonomero de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2):

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

40 donde

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

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

C(PP1) es el contenido de comonomero [como % en moles] de la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1),

45 C(PP) es el contenido de comonomero [como % en moles] del copolímero de propileno al azar (R-PP),

C(PP2) es el contenido de comonómero calculado [como % en moles] de la segunda fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP2).

Cálculos de índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2):

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

5 donde

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

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

MFR(PP1) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10min] de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1),

10 MFR(PP) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10min] del copolímero de propileno (R-PP),

MFR(PP2) es el índice de fluidez calculado MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10min] de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2).

MFR<sub>2</sub> (230 °C) se mide de acuerdo con ISO 1133 (230 °C, carga de 2,16 kg).

Cuantificación de la microestructura del copolímero por espectroscopía de RMN

15 Se utilizó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonómero de los polímeros.

Los espectros de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN cuantitativa se registraron en el estado en solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 operando a 400,15 y 100,62 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de temperatura extendida, de 10 mm, optimizado para <sup>13</sup>C, a 125 °C, usando gas nitrógeno para todos los componentes neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d<sub>2</sub> (TCE-d<sub>2</sub>) junto con acetilacetato de cromo(III) (Cr(acac)<sub>3</sub>) para obtener como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en solvente según se describe en G. Singh, A. Kothari, V. Gupta, *Polymer Testing* 2009, 28(5), 475.

25 Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque calentador, el tubo de RMN se continuó calentando en un horno rotatorio durante por lo menos 1 hora. Al insertarlo en el imán el tubo se centrifugó a 10 Hz. Esta configuración se seleccionó en principio debido a la alta resolución y cuantitativamente es necesaria para una cuantificación exacta del contenido de etileno. Se empleó una excitación convencional de un solo pulso sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, un retardo de recirculación de 1 s y un esquema de desacople WALTZ16 de dos niveles según se describe en Z. Zhou, R. Kuemmerle, X. Qiu, D. Redwine, R. Cong, A. Taha, D. Baugh, B. Winniford, J. Mag. Reson. 187 (2007) 225 y V. Busico, P. Carbononiere, R. Cipullo, C. Pellecchia, J. Severn, G. Talarico, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128. Se adquirió un total de 6144 (6k) transitorios por espectro. Los espectros de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN cuantitativa se procesaron, integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del solvente. Este enfoque permitió obtener referencias comparables aún cuando dicha unidad estructural no estaba presente.

40 Con las señales características correspondientes a regio defectos 2,1 eritro observados (según se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, en Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950, y en W-J. Wang y S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157) fue necesario realizar la corrección de la influencia de los regio defectos sobre determinadas propiedades. No se observaron las señales características correspondientes a otros tipos de regio defectos.

Se observaron señales características correspondiente a la incorporación de etileno (según se describe en Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950) y se calculó la fracción de comonómero como la fracción de etileno en el polímero con respecto a todo el monómero presente en el polímero.

La fracción de comonomero se cuantificó usando el método de W-J. Wang y S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157, por integración de múltiples señales a través de toda la región espectral en los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Este método se seleccionó por su naturaleza robusta y capacidad de tomar en consideración la presencia de regio defectos cuando fuese necesario. Se ajustaron ligeramente las regiones integrales para aumentar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos en comonomero.

5

El porcentaje en moles de incorporación de comonomero se calculó a partir de la fracción molar.

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

El solubles en xileno (XCS, % en peso): contenido de solubles en xileno en frío (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 2005-07-01

10 La fracción extraíble con hexano se determina de acuerdo con el método de la FDA (registro federal, título 21, Capítulo 1, parte 177, sección 1520, s. Apéndice B) en películas coladas de 100  $\mu\text{m}$  de espesor producidas en una línea de colada de película monocapa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura del rodillo enfriador de 20°C. La extracción se llevó a cabo a una temperatura de 50°C y con un tiempo de extracción de 30 min.

15 El peso molecular promedio en número (Mn), el peso molecular promedio en peso (Mw) y la polidispersidad (Mw/Mn) se determinan por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

El peso molecular promedio en peso Mw y la polidispersidad (Mw/Mn), donde Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se mide por un método basado en ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Se utilizó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 x columnas TSK-gel (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4- triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L de 2,6-Di-tert-butil-4-metilfenol) como solvente a 145 °C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5  $\mu\text{L}$  de solución de muestra por análisis. El conjunto de columna se calibró usando calibración relativa con 19 estándares de MWD estrecha de poliestireno (PS) dentro del rango entre 0,5 kg/mol y 11 500 kg/mol y un conjunto de estándares amplios de polipropileno bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5 - 10 mg de polímero en 10 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (lo mismo que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

20

25

Reología: Las mediciones reológicas dinámicas se llevaron a cabo con un aparato Rheometrics RDA-II QC sobre muestras moldeadas por compresión bajo una atmósfera de nitrógeno a 200°C usando una platina con 25 mm de diámetro y geometría de platina. Los experimentos de cizalla oscilatorios se realizaron dentro del rango de tensión viscoelástica lineal a frecuencias entre 0,01 y 500 rad/s. (ISO 6721-10). Los valores del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdida ( $G''$ ), módulo complejo ( $G^*$ ) y viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) se obtuvieron como una función de frecuencia ( $\omega$ ).

30

La viscosidad dinámica cero ( $\eta_0$ ) se calculó usando la fluidez compleja que se define como la recíproca de la viscosidad compleja. De esa manera, sus partes real e imaginaria se definen de la siguiente manera:

35

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

y

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

De las siguientes ecuaciones:

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

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

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

El índice de polidispersidad, PI,

$PI = 10^5/G_c$ , se calcula a partir del punto de intercepción de  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$ , para el cual se cumple  $G'(\omega_c) = G''(\omega_c) = G_c$ .

5 Temperatura de fusión ( $T_m$ ) y calor de fusión ( $H_f$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y calor de cristalización ( $H_c$ ): se midieron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) con un aparato Mettler TA820 en muestras de entre 5 y 10 mg. La DSC se lleva a cabo de acuerdo con ISO 3146 / parte 3 / método C2 en un ciclo caliente / frío / caliente con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el rango de temperatura de +23 a +210°C. La temperatura de cristalización y el calor de cristalización ( $H_c$ ) se determinan en el paso de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión ( $H_f$ ) se determinan en el segundo paso de calentamiento

10 La temperatura de transición vítrea  $T_g$  se determina por análisis mecánico dinámico de acuerdo con ISO 6721-7. Las mediciones se realizan en una modalidad de torsión sobre muestras moldeadas por compresión (40 x 10 x 1 mm<sup>3</sup>) a entre -100 °C y +150 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

15 Ensayo de tracción: El ensayo de tracción (módulo, resistencia y elongación de rotura) se mide a 23 °C de acuerdo con ISO 527-1 (velocidad de la cruceta 1 mm/min) usando probetas moldeadas por inyección de acuerdo con ISO 527-2(1B), producidas de acuerdo con EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro 10, 4 mm de espesor).

Ensayo de impacto de Charpy: La resistencia a los impactos en el ensayo de la probeta entallada de Charpy (NIS) se midió de acuerdo con ISO 179 1eA a +23 °C y 0 °C, usando probetas en forma de barra moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> preparadas de acuerdo con ISO 294-1:1996

20 La transparencia, turbidez y limpidez se determinaron de acuerdo con ASTM D1003-00 en placas de 60 x 60 x 1 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección de acuerdo con EN ISO 1873-2 usando una temperatura de fusión de 200°C.

Porosidad (del catalizador): BET con gas N<sub>2</sub>, según ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de la muestra: a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

Área superficial (del catalizador): BET con gas N<sub>2</sub> según ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000: preparación de la muestra a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

## 25 2. Ejemplos

El catalizador que se utilizó para los ejemplos IE1 a IE4 se describe en el ejemplo 10 de WO 2010/052263 A1. El catalizador se utilizó en el proceso de polimerización de los ejemplos CE3 y CE4 se produce de la siguiente manera: Primero, se suspendieron 0,1 mol de MgCl<sub>2</sub> x 3 EtOH en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a la presión atmosférica. La solución se enfrió a una temperatura de -15°C y se agregaron 300 ml de TiCl<sub>4</sub> frío mientras se mantenía la temperatura en dicho nivel. Luego, se aumentó lentamente la temperatura de la suspensión hasta 20 °C. A dicha temperatura, se agregaron a la suspensión 0,02 mol de ftalato de dioctilo(DOP). Después del agregado del ftalato, la temperatura se elevó a 135 °C durante 90 minutos y la suspensión se dejó en reposo durante 60 minutos. Luego, se agregaron otros 300 ml de TiCl<sub>4</sub> y la temperatura se mantuvo a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, se filtró el catalizador del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. Luego, se filtró y secó el componente catalizador sólido. El concepto del catalizador y su preparación se describen en general por ejemplo en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390. Como cocatalizador se utilizó trietilaluminio (TEAL) y como donante dicitclo pentil dimetoxi silano (donante D). la proporción de aluminio a donante para CE3 y CE4 es de 10:1 (mol/mol).

Tabla 1a: Ejemplos Comparativos

		CE1	CE2	CE3	CE4
Circuito (R-PP1)					
Temperatura	[°C]			70	70
MFR <sub>2</sub>	[g/10min]			3,2	3,2
Contenido de C2	[% en moles]			0	0
Proporción H <sub>2</sub> /C3	[mol/kmol]			0,9	0,9

ES 2 651 839 T3

Proporción C2/C3	[mol/kmol]			0	0
Cantidad	[% en peso]			80	45
1 GPR (R-PP2)					
MFR <sub>2</sub>	[g/10min]			70	70
Contenido de C2	[% en moles]			4,1	4,1
Proporción H <sub>2</sub> /C3	[mol/kmol]			3,5	3,5
Proporción C2/C3	[mol/kmol]			6,3	6,3
Cantidad	[% en peso]			20	55
Final					
MFR <sub>2</sub>	[g/10min]	13	11	6,8	12,6
Contenido de C2	[% en moles]	3,4	4,2	0,8	2,3
XCS	[% en peso]	5,8	9,8	3,0	3,9
T <sub>m</sub>	[°C]	150	139	164	163
Mw/Mn	[-]	5,0	3,4	4,0	3,6
PI	[Pa-1]	3,2	2,4	3,1	3,0
2,1	[%]	0,0	0,0	0,0	0,0
T <sub>g</sub>	[°C]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

CE1 es el copolímero de propileno "RE420MO" de Borealis AG

CE2 es el copolímero de propileno "RE239CF" de Borealis AG

n.d. no se determinó

5 Tabla 1b: Ejemplos de la invención

		IE1	IE2	IE3	IE4
Circuito (R-PP1)					
Temperatura	[°C]	70	70	70	70
MFR <sub>2</sub>	[g/10min]	3,8	3,7	3,2	4,8
Contenido de C2	[% en moles]	3,6	3,3	3,9	2,8
Proporción H <sub>2</sub> /C3	[mol/kmol]	0,12	0,12	0,07	0,07
Proporción C2/C3	[mol/kmol]	14,7	14,7	14,9	14,5
cantidad	[% en peso]	59	60	47	49

ES 2 651 839 T3

1 GPR (R-PP2)					
MFR <sub>2</sub>	[g/10min]	18,1	13,4	21,6	10,1
Contenido de C2	[% en moles]	11,2	13,8	12,0	12,0
Proporción H <sub>2</sub> /C3	[mol/kmol]	4,2	4,5	1,7	1,7
1 GPR (R-PP2)					
Proporción C2/C3	[mol/kmol]	330,4	374,5	301,5	300,9
cantidad	[% en peso]	41	40	53	51
Final					
MFR <sub>2</sub>	[g/10min]	7,2	6,2	8,0	7,0
Contenido de C2	[% en moles]	6,7	7,5	8,2	7,5
XCS	[% en peso]	19,2	26,3	38,6	31,8
T <sub>m</sub>	[°C]	136	137	132	131
Mw/Mn	[-]	3,4	3,5	3,1	3,1
PI	[Pa-1]	2,9	2,9	2,6	2,6
2,1	[%]	0,47	0,49	0,52	0,52
T <sub>g</sub>	[°C]	-6	-8	-8	-8

Tabla 2: Propiedades

	Sol. C6	Módulo <sup>1</sup>	Lim. de fluencia <sup>1</sup>	Elong. de rot. <sup>1</sup>	+23°C <sup>2</sup>	0°C <sup>2</sup>	Transp.	Turbidez	Limpidez
	[% en peso]	[Mpa]	[Mpa]	[%]	[kJ/m <sup>2</sup> ]	[kJ/m <sup>2</sup> ]	[%]	[%]	[%]
IE 1	3,0	654	21,9	493	8,6	1,9	92	37	92
IE2	4,3	573	20,2	486	10,7	2,9	92	36	92
IE3	5,2	525	19,0	496	11,1	2,2	93	31	93
IE4	4,6	541	19,5	493	10,7	2,5	93	28	93
CE1	5,4	921	26,0	372	5,3	1,0	84	23	84
CE2	3,8	675	22,1	124	6,3	1,7	92	47	90
CE3	n.d.	1803	38,6	20	3,2	1,7	89	19	94
CE4	n.d.	1686	37,2	33	3,3	1,6	89	15	95

## ES 2 651 839 T3

<sup>1</sup> Ensayo de tracción ISO527

<sup>2</sup> Charpy NIS ISO179

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de propileno (R-PP) que posee
  - (a) un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del rango entre más de 2,5 y 15,0 g/10min,
- 5 (b) un contenido de comonomero dentro del rango entre 2,0 y menos de 12,0 % en moles,
  - (c) una temperatura de fusión dentro del rango entre 125 y menos de 143 °C, y
  - (d) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) dentro del rango entre 17,0 y 45,0 % en peso, y
  - (e) una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de por lo menos 2,7; y/o un índice de polidispersidad (PI) de por lo menos 2,3.
- 10 2. Un copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene
  - (a) una temperatura de transición vítrea dentro del rango entre -12 y +2 °C; y/o
  - (b) ninguna temperatura de transición vítrea menor de -20 °C.
- 15 3. Un copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho copolímero de propileno (R-PP)
  - (a) tiene 2,1 regio defectos de por lo menos 0,2 % determinados por espectroscopía de <sup>13</sup>C-RMN, y/o
  - (b) es monofásico.
- 20 4. Un copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el comonomero se selecciona entre etileno, C4 a C12 α-olefina, y mezclas de los mismos, donde preferiblemente el comonomero es etileno.
- 25 5. Un copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho copolímero de propileno (R-PP) comprende dos fracciones, una primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2), donde dicha primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) difiere de dicha segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) en el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) y/o en el contenido de comonomero, preferiblemente en el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) y en el contenido de comonomero.
- 30 6. Un copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la reivindicación 5, donde
  - (a) la proporción en peso entre la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) [(R-PP1):(R-PP2)] es de entre 70:30 y 30:70;
- 35 (b) los comonomeros para la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) se seleccionan entre etileno, C4 a C12 α-olefina, y mezclas de los mismos, donde preferiblemente los comonomeros para la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) son el mismo y se seleccionan entre etileno, C4 a α-olefina, y mezclas de los mismos.
7. Un copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, donde
  - (a) la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) es la fracción de comonomero pobre y la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) es la fracción rica en el comonomero,
- 40 (b) la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) tiene un menor índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) que la

segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2).

8. Un copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 5 a 7, donde

(a) la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) tiene un menor contenido de comonomero que el copolímero de propileno (R-PP);

5 y/o, preferiblemente y,

(b) la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) tiene un menor índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) que el copolímero de propileno (R-PP).

9. Un copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 5 a 8, donde

10 (a) la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero dentro del rango entre 1,0 a 8,0 % en moles basado en la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1);

y/o, preferiblemente y,

(b) la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) tiene un contenido de comonomero dentro del rango entre más de 8,0 y 17,0 % en moles basado en la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2).

10. Un copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 5 a 9, donde

15 (a) la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) dentro del rango entre 1,5 y 8,0 g/10min;

y/o, preferiblemente y,

(b) la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) dentro del rango entre más de 7,0 a 28,0 g/10min.

20 11. Un copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 5 a 10, donde

(a) la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP2) satisfacen juntas la inecuación (IV)

$$\frac{MFR(R-PP2)}{MFR(R-PP1)} \geq 1.1 \quad (IV)$$

donde

25 MFR (R-PP1) es el índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) [g/10min] de la primera fracción del copolímero de propileno (RPP1),

MFR (R-PP2) es el índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) [g/10min] de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2);

y/o,

30 (b) la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP) satisfacen juntas la inecuación (VI)

$$\frac{MFR(R-PP)}{MFR(R-PP1)} \geq 1.1 \quad (VI)$$

donde

MFR (R-PP1) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [g/10min] de la primera fracción del copolímero de propileno (RPP1),

MFR (R-PP) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [g/10min] de la fracción del copolímero de propileno (R-PP).

12. Un copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 5 a 11, donde

- 5 (a) la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP2) satisfacen juntas la inecuación (III)

$$\frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \geq 2.0 \quad (III);$$

donde

- 10 Co (R-PP1) es el contenido de comonomero [% en moles] de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1),

Co (R-PP2) es el contenido de comonomero [% en moles] de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2).

y/o,

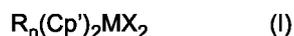
- 15 (b) la primera fracción del copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP) satisfacen juntas la inecuación (V)

$$\frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} \geq 0.5 \quad (V)$$

donde

Co (R-PP1) es el contenido de comonomero [% en moles] de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1), Co (R-PP) es el contenido de comonomero [% en moles] de la fracción del copolímero de propileno (R-PP).

- 20 13. Un proceso para producir el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el copolímero de propileno (R-PP) se produce en presencia de un catalizador de metalloceno, preferiblemente de un catalizador de metalloceno de Fórmula (I)



donde

- 25 "M" es circonio (Zr) o hafnio (Hf),

cada "X" es independientemente un ligando  $\sigma$  monovalente aniónico,

cada "Cp' " es un ligando orgánico del tipo ciclopentadienilo que se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido, y fluorenilo sustituido o no sustituido, donde dichos ligandos orgánicos se unen al metal de transición (M) mediante enlaces coordinados,

- 30 "R" es un grupo puente bivalente que conecta a dichos ligandos orgánicos (Cp'), y

"n" es 1 o 2.

14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, donde el copolímero de propileno (R-PP) se produce en un proceso de polimerización en secuencia que comprende por lo menos dos reactores (R<sup>1</sup>) y (R<sup>2</sup>), donde en el primer

reactor (R<sup>1</sup>) se produce la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y luego de eso se transfiere al segundo reactor (R<sup>2</sup>), y en el segundo reactor (R<sup>2</sup>) se produce la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) en presencia de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1).

5 15. Un artículo que comprende el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 12, donde preferiblemente el artículo es un material para envasado, por ejemplo un recipiente.

16. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 15, donde dicho el artículo:

(a) comprende una película, donde dicha película comprende el copolímero de propileno (R-PP)

o

(b) es un artículo moldeado por inyección;

10 o

(c) es un artículo termoformado.