

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 971**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2014 E 14174690 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 2960279**

54 Título: **Composición de polipropileno nucleado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;
LESKINEN, PAULI;
VESTBERG, TORVALD y
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 674 971 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

Composición de polipropileno nucleado

La presente invención se refiere a una nueva composición de polipropileno nucleado, a un método para producir la misma, así como a artículos elaborados a partir de la composición de polipropileno nucleado para su uso en diversas aplicaciones en el campo del envasado, aplicaciones domésticas o médicas.

Descripción de la técnica anterior

Las composiciones de polipropileno son conocidas en la técnica. La solicitud de patente europea EP 1 514 893 A1, por ejemplo, divulga composiciones de polipropileno que comprenden un clarificador seleccionado de uno o más agentes de nucleación α basados en fosfato y/o agentes de nucleación poliméricos, seleccionados del grupo que consiste en polímeros de vinilcicloalcano y polímeros de vinilalcano. Agentes de nucleación similares también se divulgan en las solicitudes internacionales WO 99/24478 y WO 99/24479. La solicitud de patente europea EP 0 316 187 A2 divulga un homopolímero de polipropileno cristalino incorporado en el mismo un polímero de un vinil cicloalcano. La solicitud internacional WO 2004/055101 divulga un copolímero de propileno heterofásico, que contiene agentes de nucleación, seleccionados entre agentes de nucleación derivados de fosfato, agentes de nucleación derivados de sorbitol, sales metálicas de ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos como agentes de nucleación, agentes de nucleación poliméricos, tales como polivinil ciclohexano y agentes de nucleación inorgánicos, tales como talco.

Todas las composiciones de polipropileno mencionadas anteriormente se producen usando un catalizador de Ziegler-Natta, en particular un catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento (denominado de cuarta y quinta generación para diferenciar de los de bajo rendimiento, denominados catalizadores de Ziegler-Natta de segunda generación), que comprende un componente catalizador, un componente cocatalizador y un donador interno basado en composiciones de ftalato.

Los ejemplos de tales catalizadores se divulgan en particular en los documentos US 5.234.879, WO92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843, incorporados aquí como referencia.

El documento EP 1 801 155 A1 describe una composición de polipropileno, que comprende A) al menos un componente de homopolímero de propileno, y B) un agente de nucleación polimérico, en el que la mezcla de A) y B) tiene un MFR₂ de 1 a 50 g/10 min, y una turbidez que satisface una relación específica.

El documento WO 00/68315 A1 describe una composición polimérica de propileno nucleada de alta rigidez obtenible mediante homopolimerización o copolimerización de propileno en presencia de un sistema catalítico que comprende un componente catalizador, un componente cocatalizador y un donador externo, el componente procatalizador del sistema catalizador que contiene magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones, siendo modificado dicho catalizador polimerizándolo con un compuesto de vinilo en presencia de un cocatalizador y un donador externo fuertemente coordinador.

Sin embargo, algunas de tales composiciones de ftalato están bajo sospecha de generar efectos negativos para la salud y el medio ambiente. Además, existe una demanda creciente en el mercado por "polipropileno libre de ftalato" adecuado para diversas aplicaciones, por ejemplo, en el campo del embalaje y las aplicaciones médicas, así como el cuidado personal o la higiene personal.

El documento WO 2012007430 también incorporado aquí como referencia, es un ejemplo de un número limitado de solicitudes de patente, que describe catalizadores libres de ftalato basados en citraconato como donador interno. Sin embargo, hasta ahora las propiedades mecánicas de los polipropilenos producidos con catalizador que tienen composiciones de citraconato como donadores internos, no cumplían todos los requisitos deseados, especialmente en vista del equilibrio de rigidez/impacto.

Objeto de la invención

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición de polipropileno nucleado y artículos producidos a partir de la misma que cumplen los requisitos de mayor rigidez-impacto y preferiblemente también los requisitos legales y de salud y medioambientales.

La presente invención en una realización especial se refiere también a un método de polimerización, adecuado para la producción de la composición de polipropileno nucleado.

La presente invención en una realización especial se refiere a artículos moldeados por inyección, elaborados a partir de la composición de polipropileno nucleado.

La presente invención en una realización especial se refiere a artículos de embalaje, elaborados a partir de la composición de polipropileno nucleado, por ejemplo, contenedores de pared delgada.

- 5 La presente invención en una realización especial se refiere a artículos usados para aplicaciones médicas y de diagnóstico, elaborados a partir de la composición de polipropileno nucleado.

Sorprendentemente, los inventores ahora han identificado una composición de polipropileno nucleado que comprende

a) al menos un homopolímero de propileno y

- 10 b) un agente de nucleación polimérico

en la que dicha composición de polipropileno nucleado se caracteriza por tener una suma de [módulo de almacenamiento G' (medido por análisis mecánico dinámico de acuerdo con la norma ISO 6721-7) + módulo de flexión (determinado de acuerdo con la norma ISO178)], cada uno expresado en MPa, de al menos 2040 MPa, y

- 15 en la que la composición de polipropileno nucleado y/o el homopolímero de propileno está libre de ésteres de ácido ftálico, así como sus respectivos productos de descomposición.

Composición de polímero

La composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención comprende al menos un componente de homopolímero de propileno. La modalidad con respecto a la distribución del peso molecular y, por lo tanto, con respecto a la relación de flujo de fusión no es crítica.

- 20 Por lo tanto, la composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención puede ser unimodal o multimodal incluyendo bimodal con respecto a la distribución del peso molecular.

- 25 De acuerdo con la presente invención, la expresión "homopolímero de propileno" se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, de al menos 99,0% en peso, más preferiblemente de al menos 99,5% en peso, aún más preferiblemente de al menos 99,8 % en peso, tal como de al menos 99,9% en peso, de unidades de propileno. En otra realización, solo las unidades de propileno son detectables, es decir, solo se ha polimerizado propileno.

En una realización de la presente invención, están presentes al menos dos componentes de homopolímero de propileno.

- 30 La modalidad con respecto a la distribución de peso molecular y, por tanto, con respecto a la relación de flujo de fusión no es crítica. Por lo tanto, la composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención puede ser unimodal o multimodal incluyendo bimodal con respecto a la distribución del peso molecular. La composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención es preferiblemente multimodal, al menos bimodal con respecto a la distribución de peso molecular relativa a los componentes del homopolímero de propileno. De acuerdo con la presente invención, esta realización puede llevarse a cabo incluyendo dos componentes diferentes de homopolímero de propileno, que difieren con respecto al MFR₂.

En otra realización, están presentes al menos un homopolímero de propileno y una fase de propileno-comonómero-caucho.

En este caso, el homopolímero de propileno y la fase de propileno-comonómero-caucho pueden ser cada uno unimodales o bimodales con respecto a sus MFR.

- 40 Cuando el homopolímero de propileno y las fases de propileno-etileno-caucho difieren en MFR, se prefiere que el propileno-comonómero-caucho tenga un MFR menor que el homopolímero de propileno.

En otra realización, están presentes al menos un homopolímero de propileno y dos fases de propileno-comonómero-caucho.

- 45 En otra realización más, están presentes al menos dos homopolímeros de propileno y una fase de propileno-comonómero-caucho.

En una realización adicional, están presentes al menos dos homopolímeros de propileno y dos fases de propileno-comonómero-caucho.

En aún otra realización, están presentes al menos un homopolímero de propileno y tres fases de propileno-comonómero-caucho.

- 5 Cuando hay dos homopolímeros de propileno o dos o tres fracciones de fase de propileno-comonómero-caucho, se prefiere que difieran en MFR en comparación con la fracción respectiva de homopolímero o de caucho.

Cuando hay presentes dos o tres fracciones de fase de propileno-comonómero-caucho, también pueden diferir con respecto a su contenido de comonómero, el tipo de comonómero y/o su viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno frío en comparación con la otra fracción respectiva de fase de propileno-comonómero-caucho.

- 10 Las dos o tres fracciones de fase de propileno-comonómero-caucho también pueden diferir en más de un aspecto.

Se prefiere especialmente cuando dos fracciones de fase propileno-comonómero-caucho están presentes que pueden diferir tanto en el contenido de comonómero como de viscosidad intrínseca.

- 15 Para todas las realizaciones con al menos una fase de propileno-comonómero-caucho, la relación en peso de la suma de todas las fracciones de homopolímero de propileno presentes P_H con respecto a la suma de todas las fracciones de fase de propileno-comonómero-caucho P_R , P_H/P_R puede estar en el intervalo de 9/1 a 1/1, preferiblemente en el intervalo de 8/1 a 3/2, tal como en el intervalo de 7/1 a 7/3.

Si existen dos fracciones de homopolímero de propileno (H-PP1 y H-PP2) presentes, su relación en peso puede estar preferiblemente en el intervalo de 3/7 a 7/3, preferiblemente en el intervalo de 4/6 a 6/4.

- 20 La composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención tiene un índice de fluidez (MFR_2) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 a 230°C y 2,16 kg de carga en el intervalo de 0,1 a 500 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 250 g/10 min, tal como en el intervalo de 0,4 a 100 g/10 min. Incluso más preferiblemente, el MFR_2 está en el intervalo de 1-50 g/10 min.

- 25 El MFR_2 de la suma de todas las fracciones presente de homopolímero de propileno de la composición de polipropileno está en el intervalo de 0,5 a 1.000 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 500 g/10 min, tal como en el intervalo de 0,8 a 250 g/10 minutos.

Las fracciones de homopolímero de propileno de la composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención son predominantemente isotácticas. En particular, la regularidad de pentada según se determina mediante espectroscopia de RMN ^{13}C es al menos de 95,0% en moles, preferiblemente al menos 96,0% en moles, más preferiblemente al menos 97,0% en moles.

- 30 La viscosidad intrínseca, medida de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 en decalina a 135°C, de la suma de todas las fracciones de fase de propileno-comonómero-caucho de la composición de polipropileno está en el intervalo de 1,0 a 8,0 dL/g, más preferiblemente en el intervalo de 1,3 a 6,0 dL/g, tal como en el intervalo de 1,5 a 4,5 dL/g.

Comonómeros

- 35 La fase de propileno-comonómero-caucho de la composición de propileno nucleado comprende además de propileno también un comonómero. Por consiguiente, el término "copolímero de propileno" de acuerdo con esta invención se entiende preferiblemente como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste en, unidades derivables de

(a) propileno

- 40 y

(b) un comonómero que se selecciona entre etileno y α -olefinas C4 a C10, como buteno o hexeno. Preferiblemente, el comonómero es etileno.

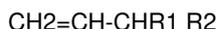
- 45 El contenido total de comonómero de la composición de propileno nucleado puede estar en el intervalo de 3 a 35% en peso, preferiblemente en el intervalo de 5 a 30% en peso, tal como en el intervalo de 7 a 25% en peso. El contenido de comonómero de la fase de propileno-etileno-caucho de la composición de propileno nucleado puede

estar en el intervalo de 25 a 65% en peso, preferiblemente en el intervalo de 30 a 60% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 55% en peso, tal como en el intervalo de 32 a 53% en peso.

Agente de nucleación polimérico

5 La composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención se caracteriza además porque comprende un agente de nucleación polimérico. Se puede emplear cualquier agente de nucleación polimérico conocido que incluya polímeros de vinil alcanos y vinil cicloalcanos.

Un ejemplo preferido de dicho agente de nucleación polimérico es un polímero de vinilo, tal como un polímero de vinilo derivado de monómeros de la fórmula



10 en la que R1 y R2, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático opcionalmente sustituido o un sistema de anillo condensado, en el que el anillo o fracción de anillo condensado contiene de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un anillo saturado o insaturado o aromático de 5 a 12 miembros o un sistema de anillo condensado o representa independientemente un alcano C4-C30 lineal o ramificado, un cicloalcano C4-C20 o un anillo aromático C4-C20. Preferiblemente, R1 y R2, junto con el átomo de C
15 al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático de cinco o seis miembros o independientemente representa un grupo alquilo inferior que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. Los compuestos de vinilo preferidos para la preparación de un agente de nucleación polimérico para usar de acuerdo con la presente invención son en particular vinil cicloalcanos, en particular vinil ciclohexano (VCH), vinil ciclopentano y vinil-2-metil ciclohexano, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno o mezclas de los
20 mismos. VCH es un monómero particularmente preferido.

Tal agente de nucleación polimérico puede incorporarse, por ejemplo, mediante la denominada tecnología BNT como se menciona a continuación.

25 El agente de nucleación polimérico habitualmente está presente en el producto final en una cantidad de más de 10 ppm, típicamente más de 15 ppm (basado en el peso de la composición de polipropileno). Preferiblemente, este agente está presente en la composición de polipropileno en un intervalo de 10 a 1000 ppm, más preferiblemente más de 15 a 500 ppm, tal como 20 a 100 ppm.

30 El uso del agente de nucleación polimérico de acuerdo con la presente invención permite la preparación de composiciones de polipropileno que tienen propiedades ópticas altamente satisfactorias y propiedades mecánicas satisfactorias, de modo que no se requiere que las composiciones de acuerdo con la presente invención contengan agentes de nucleación de bajo peso molecular, en particular agentes de nucleación en partículas costosos, tales como organofosfatos o nucleantes solubles, tales como agentes de nucleación derivados de sorbitol o nonitol.

En consecuencia, la presente invención proporciona un medio alternativo para mejorar el equilibrio de rigidez/impacto, mientras se mantiene un nivel de turbidez satisfactorio.

Composición final de polipropileno:

35 La composición de polipropileno de acuerdo con la invención tiene un equilibrio de rigidez/impacto mejorado.

El módulo de flexión (de acuerdo con la norma ISO178) de la composición de polipropileno de acuerdo con la invención es de al menos 1410 MPa hasta 3000 MPa, con la condición de que haya un comonómero presente.

40 El módulo de flexión (de acuerdo con la norma ISO178) de la composición de homopolímero de polipropileno de acuerdo con la invención es de al menos 1900 MPa. Puede extenderse hasta 3500 MPa. Se prefiere que el módulo de flexión (de acuerdo con la norma ISO178) de la composición de homopolímero de polipropileno de acuerdo con la invención esté en el intervalo de 1930-3000 MPa, más preferiblemente de 1950-2800 MPa.

El G' medido mediante análisis mecánico dinámico de la composición de polipropileno de acuerdo con la invención es de al menos 635 MPa, preferiblemente más de 645 MPa.

45 En ausencia de un comonómero, el G' medido mediante análisis mecánico dinámico de la composición de polipropileno de acuerdo con la invención es de al menos 1040 MPa, preferiblemente más de 645 MPa.

La suma de [G' (medido mediante análisis mecánico dinámico de acuerdo con la norma ISO 6721-7) + módulo de flexión (determinado de acuerdo con la norma ISO178)] es de al menos 2040 MPa, preferiblemente más de 2060 MPa o más de 2070 MPa.

5 En ausencia de un comonomero, la suma de [G' (medido mediante análisis mecánico dinámico de acuerdo con la norma ISO 6721-7) + módulo de flexión (determinado de acuerdo con la norma ISO178)] puede ser de al menos 2975 hasta 5000 MPa, preferiblemente más que 2995 MPa hasta 4950 MPa.

La resistencia al impacto con muesca Charpy de acuerdo con la norma ISO 179/1 eA a +23°C (NIS + 23°C) es de al menos 1,8 kJ/m², preferiblemente más de 2 kJ/m².

10 Si la composición de polipropileno de acuerdo con la invención comprende al menos un propileno-comonomero-caucho, entonces el NIS + 23°C puede ser de al menos 5 kJ/m², preferiblemente más de 5,7 kJ/m², o más de 6,4 kJ/m², incluso más preferiblemente más de 7 kJ/m².

15 Si la composición de polipropileno de acuerdo con la invención comprende solo dos fracciones de homopolímero de propileno (H-PP1 y H-PP2), la composición preferiblemente tiene una suma de [G' (medido mediante análisis mecánico dinámico de acuerdo con la norma ISO 6721-7) + módulo de flexión (determinado de acuerdo con la norma ISO178)] de al menos 2970, preferiblemente 2995 MPa y un NIS a 23°C de al menos 1,8 kJ/m², preferiblemente de al menos 2 kJ/m².

20 Si la composición de polipropileno de acuerdo con la invención comprende al menos una fase de propileno-copolímero-caucho, la composición tiene preferiblemente una suma de (G' + módulo de flexión) de al menos 2060, preferiblemente más de 2070 y un NIS a 23°C de al menos 5 kJ/m², preferiblemente más de 5,7 kJ/m², o más de 6,4 kJ/m², incluso más preferiblemente más de 7 kJ/m².

25 Para el propósito de la presente invención, "polímero de propileno nucleado" representa un polímero que tiene un grado de cristalinidad incrementado y controlado y una temperatura de cristalización T_c determinada por calorimetría de barrido diferencial (DSC) que es de al menos 7°C, preferiblemente de al menos 10°C y en particular más de 13°C por encima de la temperatura de cristalización del correspondiente polímero no nucleado, que es superior a 120°C, preferiblemente superior a 124°C y en particular superior a 126°C. La cristalinidad del polímero de propileno de la invención determinada por DSC es preferiblemente superior al 50%.

Proceso de preparación:

30 La composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención puede prepararse por cualquier proceso adecuado, que incluye en particular procesos de mezcla tales como mezcla mecánica incluyendo procesos de combinación y de mezcla en masa fundida y cualquier combinación de los mismos, así como mezcla *in situ* durante el proceso de polimerización del componente o componentes del polímero de propileno. Estos pueden llevarse a cabo mediante métodos conocidos por la persona experta, que incluyen procesos por lotes y procesos continuos.

35 También es posible preparar la composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención mediante un proceso de polimerización de una sola etapa o mediante un proceso de polimerización secuencial, en el que los componentes individuales de la composición de polipropileno se preparan, uno después de otro, en presencia de los componentes ya preparados. Se prefiere dicho procedimiento secuencial para preparar la composición de polipropileno y produce una mezcla de reactor (mezcla *in situ*) o una composición polimérica hecha en reactor, lo que significa aquí que el producto de reacción obtenido a partir de la reacción de polimerización en la que, por ejemplo, los componentes de propileno (es decir, el o los homopolímeros de propileno y/o la fase o fases del propileno-copolímero-caucho) se polimerizan en presencia del agente de nucleación polimérico.

40 Otra realización, diferente de la mezcla *in situ* mencionada anteriormente, es una mezcla mecánica de un polímero con un agente de nucleación, en donde el polímero se produce primero en ausencia de un agente de nucleación polimérico y luego se mezcla mecánicamente con el agente de nucleación polimérico o con una pequeña cantidad de polímero nucleado o con polímeros, que ya contienen el agente de nucleación polimérico (denominada tecnología de lote maestro) con el fin de introducir el agente de nucleación polimérico en la mezcla de polímero. La preparación de una composición polimérica hecha en reactor garantiza la preparación de una mezcla homogénea de los componentes, por ejemplo, un agente de nucleación polimérico distribuido de forma homogénea en la composición de polipropileno, incluso a altas concentraciones de agente de nucleación de polímero.

50 Como se resumió anteriormente, la composición polimérica preparadas en reactor es una realización preferida de la presente invención, aunque también se contemplan mezclas mecánicas preparadas, por ejemplo, usando tecnología de lote maestro mediante la presente invención.

Se aplican consideraciones similares con respecto a la preparación de composiciones de polipropileno multimodales incluidas bimodales. Aunque tales componentes multimodales o bimodales también se pueden preparar mediante procesos de mezcla mecánica, se prefiere de acuerdo con la presente invención proporcionar tales composiciones multimodales o bimodales en la forma de composiciones preparadas en reactor, lo que significa que el segundo componente (o cualquier otro) se prepara en presencia del primer componente (o cualquier componente anterior).

En una realización preferida adicional de la presente invención, el agente de nucleación polimérico se introduce en la composición de polipropileno por medio de un catalizador adecuadamente modificado, es decir, el catalizador que se va a usar para catalizar la polimerización del polímero de propileno se somete a una polimerización de un monómero adecuado para que el agente de nucleación polimérico produzca primero dicho agente de nucleación polimérico (la denominada tecnología BNT se menciona a continuación). El catalizador se introduce luego junto con el agente de nucleación polimérico obtenido en la etapa de polimerización real del componente o componentes poliméricos de propileno.

En una realización particularmente preferida de la presente invención, el polímero de propileno se prepara en presencia de dicho catalizador modificado para obtener dicha composición de polipropileno preparada en un reactor. Con tal catalizador modificado, también es posible llevar a cabo la secuencia de polimerización preferida identificada anteriormente para la preparación de polipropilenos multimodales mezclados *in situ*, que incluyen polipropilenos bimodales.

La composición de polipropileno de acuerdo con la invención se prepara preferiblemente mediante un proceso de polimerización secuencial, como se describe a continuación, en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), un cocatalizador (Co) y opcionalmente un donador externo (ED), como se describe a continuación.

Polimerización secuencial

El término "sistema de polimerización secuencial" indica que la composición de polipropileno nucleado se produce en al menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente sistema de polimerización comprende al menos un reactor de prepolimerización (PR), un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2) y opcionalmente un tercer reactor de polimerización (R3) o un cuarto reactor de polimerización (R4). El término "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal.

Preferiblemente, al menos uno de los dos reactores de polimerización (R1) y (R2) es un reactor de fase gaseosa (GPR). Aún más preferiblemente, el segundo reactor de polimerización (R2) y el tercer reactor de polimerización opcional (R3) o un cuarto reactor de polimerización (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR), es decir, un primer reactor de fase gaseosa (GPR1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2) y un tercer reactor de fase gaseosa (GPR3). Un reactor de fase gaseosa (GPR) de acuerdo con esta invención es preferiblemente un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho fluidizado rápido o un reactor de lecho fijo o cualquier combinación de los mismos.

Por lo tanto, el primer reactor de polimerización (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque por lote agitado continuo o simple o un reactor de circuito cerrado que funciona a granel o en suspensión. A granel significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60% (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de circuito cerrado (a granel) (LR). Por consiguiente, la concentración promedio de la primera fracción (1era F) del homopolímero de propileno (es decir, la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1)) en la suspensión de polímero dentro del reactor de circuito cerrado (LR) es típicamente del 15% en peso a 55% en peso, basado en el peso total de la suspensión de polímero dentro del reactor de circuito cerrado (LR). En una realización preferida de la presente invención, la concentración promedio de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) en la suspensión de polímero dentro del reactor de circuito cerrado (LR) es de 20% en peso a 55% en peso y más preferiblemente de 25% en peso a 52% en peso, basado en el peso total de la suspensión de polímero dentro del reactor de circuito cerrado (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 suspensión de polímero del reactor de circuito cerrado (LR) que contiene la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), se alimenta directamente en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), sin una etapa ultrarrápida entre las etapas. Esta clase de alimentación directa se describe en los documentos EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A y EP 991684 A. Por "alimentación directa" se entiende un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir, del reactor de circuito cerrado (LR), la suspensión de polímero que comprende la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), se conduce directamente a el reactor de fase gaseosa de la siguiente etapa.

Alternativamente, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), más preferiblemente la suspensión de polímero del reactor de circuito cerrado (LR) que contiene la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), también se puede dirigir a una etapa ultrarrápida o a través de una etapa de concentración adicional antes de alimentarse en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir, en el reactor de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, esta "alimentación indirecta" se refiere a un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de circuito cerrado (LR), es decir, la suspensión de polímero, se alimenta en el segundo reactor de polimerización (R2), en el (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), a través de una unidad de separación de medio de reacción y el medio de reacción como un gas de la unidad de separación.

Más específicamente, el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior, por ejemplo, el tercer reactor de polimerización (R3), o el cuarto reactor de polimerización (R4) son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) puede ser cualquier reactor de lecho fluido o mecánicamente mezclado. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido 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 de tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.

De este modo, en una realización preferida, el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de circuito cerrado (LR), mientras que el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior opcional, tal como el tercer reactor de polimerización (R3), o el cuarto reactor de polimerización (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso, al menos dos, preferiblemente dos reactores de polimerización (R1) y (R2) o tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), o cuatro reactores de polimerización (R1), (R2), (R3) y (R4) es decir, un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de circuito cerrado (LR) y un (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1) y opcionalmente se usa un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2) o un tercer reactor de fase gaseosa (GPR3) conectados en serie. Antes del reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de prepolimerización.

Como el proceso también cubre una etapa de prepolimerización, todo el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se alimenta en el reactor de prepolimerización. Posteriormente, el producto de prepolimerización que contiene el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se transfiere al primer reactor de polimerización (R1).

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

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

Resultados especialmente buenos se logran en caso de que la temperatura en los reactores se seleccione cuidadosamente. Por consiguiente, se prefiere que la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 62 a 85°C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 82°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 67 a 80°C.

Alternativa o adicionalmente al párrafo anterior, se prefiere que la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) y opcional en el tercer reactor (R3) o el cuarto reactor (R4) esté 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 mayor que 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) está en el intervalo de 62 a 85°C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 82°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 67 a 80°C, tal como 70 a 80°C; y

(b) en el segundo reactor de polimerización (R2) está en el intervalo de 75 a 95°C, más preferiblemente en el intervalo de 78 a 92°C, aún 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).

Típicamente, la presión en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de circuito cerrado (LR), está en el intervalo de 20 a 80 bar, preferiblemente de 30 a 70 bar, tal como de 35 a 65 bar, 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 posterior, tal como en el tercer reactor de polimerización (R3), por ejemplo, en el

segundo reactor de fase gaseosa (GPR2), o en un cuarto reactor de polimerización (R4), por ejemplo, en el tercer reactor de fase gaseosa (GPR3), está en el intervalo de 5 a 50 bar, preferiblemente de 15 a 40 bar.

Preferiblemente se agrega hidrógeno en cada reactor de polimerización con el fin de controlar el peso molecular, es decir, el índice de fluidez MFR2.

- 5 Preferiblemente, el tiempo de permanencia promedio es bastante largo en los reactores de polimerización (R1) y (R2). En general, el tiempo de residencia promedio (τ) se define como la relación entre el volumen de reacción (VR) y la tasa de flujo volumétrico del reactor (Qo) (es decir, VR/Qo), es decir, $\tau = VR/Qo$ [$\tau = VR/Qo$]. En el caso de un reactor de circuito cerrado, el volumen de reacción (VR) es igual al volumen del reactor.

- 10 Por consiguiente, el tiempo medio de residencia (τ) en el primer reactor de polimerización (R1) es preferiblemente al menos mínimo, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 80 minutos, aún más preferiblemente en el intervalo de 20 a 60 minutos, tal como en el intervalo de 24 a 50 minutos, y/o el tiempo de residencia promedio (τ) en el segundo reactor de polimerización (R2) es preferiblemente al menos 70 minutos, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 220 minutos, aún más preferiblemente en el intervalo de 80 a 210 minutos, aún más preferiblemente en el intervalo de 90 a 200 minutos, tal como en el intervalo de 90 a 190 minutos. Preferiblemente, el tiempo medio de residencia (τ) en el tercer reactor de polimerización (R3) o en el cuarto reactor de polimerización (R4), si está presente, es preferiblemente al menos de 30 minutos, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 120 minutos, aún más preferiblemente en el intervalo de 40 a 100 minutos, como en el intervalo de 50 a 90 minutos.

- 20 Como se menciona anteriormente, la preparación del polímero de propileno comprende además de la polimerización (principal) del polímero de propileno en los al menos dos reactores de polimerización (R1, R2 y opcionalmente R3 o R4) antes de ello una prepolimerización en un reactor de prepolimerización (PR) más adelante del primer reactor de polimerización (R1).

- 25 En el reactor de prepolimerización (PR) se produce un polipropileno (Pre-PP). La prepolimerización se realiza en presencia del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). De acuerdo con esta realización, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) se introducen todos en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, esto no excluirá la opción de que, en una etapa posterior, por ejemplo, se añada más cocatalizador (Co) y/o donador externo (ED) en el proceso de polimerización, por ejemplo, en el primer reactor (R1). En una realización, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) solo se añaden en el reactor de prepolimerización (PR).

- 30 La reacción de prepolimerización se realiza típicamente 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 prepolimerización no es crítica, pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bar, por ejemplo, de 30 a 70 bar.

- 35 En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como polimerización en suspensión a granel en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con componentes opcionalmente inertes disueltos en él. Además, de acuerdo con la presente invención, se puede emplear una alimentación de etileno durante la prepolimerización como se mencionó anteriormente.

- 40 Es posible agregar otros componentes también a la etapa de prepolimerización. De este modo, se puede añadir hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del polipropileno (Pre-PP) como se conoce en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

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

- 45 Debido a las condiciones de proceso definidas anteriormente en la prepolimerización, se obtiene una mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR). Preferiblemente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se dispersa (finamente) en el polipropileno (Pre-PP). En otras palabras, las partículas del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) introducidas en el reactor de prepolimerización (PR) se dividen en fragmentos más pequeños que se distribuyen uniformemente dentro del polipropileno en crecimiento (Pre-PP). Los tamaños de las partículas de catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) introducidas, así como de los fragmentos obtenidos no son de importancia esencial para la presente invención y dentro de los conocimientos especializados.

De acuerdo con esto, el polímero de propileno se produce preferiblemente en un proceso que comprende las siguientes etapas en las condiciones expuestas anteriormente:

- 5 a) En la prepolimerización, se obtiene una mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR). Preferiblemente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se dispersa (finamente) en el polipropileno (Pre-PP). Después de la prepolimerización, la mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) se transfieren al primer reactor (R1). Típicamente, la cantidad total de polipropileno (Pre-PP) en el copolímero de propileno final (R-PP) es bastante baja y típicamente no más de 5,0% en peso, más preferiblemente no más de 4,0% en peso, aún 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.
- 10 b) En el primer reactor de polimerización (R1), es decir, en un reactor de circuito cerrado (LR), el propileno se polimeriza obteniendo una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) del homopolímero de propileno (H-PP), transfiriendo 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 el propileno en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) obteniéndose una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) del homopolímero de propileno, o una primera fracción de propileno-caucho (R-PP1)
- 15 Dichas fracciones [H-PP1 + H-PP2] o [H-PP1 + R-PP1] pueden transferirse adicionalmente a un tercer reactor de polimerización R3 obteniendo una primera o una segunda fracción de propileno-caucho (R-PP1 o R-PP2) en presencia de todas las fracciones producidas en las etapas anteriores.

20 Opcionalmente es posible transferir todo el polímero producido hasta entonces a un cuarto reactor de polimerización R4, obteniendo una segunda o una tercera fracción de propileno-caucho (R-PP2 o R-PP3) en presencia de todas las fracciones producidas en las etapas anteriores.

Entonces, el polímero nucleado producido puede comprender las siguientes fracciones:

- El polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) + una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) + una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) o
- 25 • el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) + una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) + una primera fracción de propileno-caucho (R-PP1) o
- el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) + una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) + una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) + una primera fracción de propileno-caucho (R-PP1) o
- 30 • el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) + una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) + una primera fracción de propileno-caucho (R-PP1) + una segunda fracción de propileno-caucho (R-PP2) o
- el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) + una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) + una primera fracción de propileno-caucho (R-PP1) + una segunda fracción de propileno-caucho (R-PP2) + una tercera fracción de propileno-caucho (R-PP3) o
- 35 • el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) + una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) + una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) + una primera fracción de propileno-caucho (R-PP1) + una segunda fracción de propileno-caucho (R-PP2).

Las opciones preferidas de la composición de polímero nucleado comprenden

- 40 • El polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) + una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) + una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) o
- el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) + una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) + una primera fracción de propileno-caucho (R-PP1) o
- 45 • el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) + una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) + una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) + una primera fracción de propileno-caucho (R-PP1) o

- El polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) + una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) + una primera fracción de propileno-caucho (R-PP1) + una segunda fracción de propileno-caucho (R-PP2).

5 Las opciones especialmente preferidas son las composiciones de polímero nucleado que consiste en las fracciones de:

- El polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) + una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) + una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) o
- el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) + una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) + una primera fracción de propileno-caucho (R-PP1) o
- 10 • el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) + una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) + una primera fracción de propileno-caucho (R-PP1) + una segunda fracción de propileno-caucho (R-PP2)

15 Cuando la composición de polímero nucleado consiste en las fracciones mencionadas anteriormente, se entiende, que la composición puede comprender los aditivos usuales para la utilización con poliolefinas, tales como pigmentos (por ejemplo, TiO_2 o negro de humo), estabilizadores, depuradores de ácido y/o estabilizadores de UV, lubricantes, agentes antiestáticos y agentes de utilización (tales como agentes auxiliares de procesamiento)

La cantidad de dichos aditivos habitualmente es 10% en peso o menos, preferiblemente 5% en peso o menos.

Sistema Catalizador

20 Como se indicó anteriormente en el proceso específico para la preparación de la composición de propileno nucleado de polipropileno como se definió anteriormente, se usa un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C).

De acuerdo con esto, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se describirá ahora con más detalle.

25 El catalizador usado en la presente invención es un catalizador sólido de Ziegler-Natta (ZN-C), que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, tal como titanio, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC), tal como un magnesio, y un donador interno (ID) que es un ftalato o preferiblemente un compuesto no ftálico, preferiblemente un éster de ácido no ftálico, aún más preferiblemente es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos como se describe con más detalle a continuación. Por lo tanto, el catalizador está en una realización preferida totalmente libre de compuestos ftálicos no deseados. Además, el catalizador sólido está libre de cualquier material de soporte externo, tal como sílice o MgCl_2 , pero el catalizador es autoportado.

30 El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse además por la forma como se obtiene. Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferiblemente mediante un proceso que comprende las etapas de

a)

a₁) proporcionar una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 (MC) y un alcohol monohídrico (A) que comprende además de la fracción hidroxilo al menos una fracción éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

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

40 a₃) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax) y un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Bx) siendo el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 (MC) y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₄) proporcionar una solución de compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 de fórmula $\text{M}(\text{OR}_1)_n (\text{OR}_2)_m \text{X}_{2-n-m}$ o una mezcla de alcóxidos del Grupo 2 $\text{M}(\text{OR}_1)_n \text{X}_{2-n'}$ y $\text{M}(\text{OR}_2)_{m'} \text{X}_{2-m'}$, en las que M es un metal del Grupo 2, X es halógeno, R₁ y R₂ son diferentes grupos alquilo de C₂ a C₁₆ átomos de carbono, y $0 \leq n \leq 2, 0 \leq m < 2$ y $n + m + (2 - n - m) = 2$, con la condición de que tanto n como m $\neq 0, 0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$; y

45 b) añadir dicha solución de la etapa a) a al menos un compuesto (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 y

c) obtener las partículas sólidas del componente de catalizador,

y añadir un donador de electrones interno (ID), preferiblemente un donador interno no ftálico (ID), en cualquier etapa anterior a la etapa c).

5 El donador interno (ID) o precursor del mismo se añade por lo tanto preferiblemente a la solución de la etapa a) o al compuesto de metal de transición antes de añadir la solución de la etapa a).

De acuerdo con el procedimiento anterior, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se puede obtener mediante el método de precipitación o mediante el método de emulsión-solidificación dependiendo de las condiciones físicas, especialmente la temperatura utilizada en las etapas b) y c). La emulsión también se llama en esta solicitud un sistema de dos fases líquido/líquido.

10 En ambos métodos (precipitación o emulsión-solidificación), la química del catalizador es la misma.

En el método de precipitación, se lleva a cabo la combinación de la solución de la etapa a) con al menos un compuesto de metal de transición (TC) en la etapa b) y la mezcla de reacción completa 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 garantizar la precipitación total del componente catalizador en forma de partículas sólidas (etapa c).

15 En método de emulsión-solidificación en la etapa b) la solución de la etapa a) se agrega típicamente a al menos un compuesto de metal de transición (TC) a una temperatura inferior, tal como de -10 a por debajo de 50°C, preferiblemente de -5 a 30°C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene típicamente de -10 a menos de 40°C, preferiblemente de -5 a 30°C. Las gotitas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición catalítica activa. La solidificación (etapa c) de las gotitas se lleva a cabo adecuadamente calentando la emulsión a una temperatura de 70 a 150°C, preferiblemente a 80 a 110°C.

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

En una realización preferida en la etapa a) se usa la solución de a₂) o a₃), es decir, una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx), especialmente la solución de a₂)

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

25 Los compuestos alcoxi de magnesio como se definió anteriormente se pueden preparar *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador, etapa a), haciendo reaccionar el compuesto de magnesio con el alcohol o los alcoholes tal como se describió anteriormente, o dichos compuestos alcoxi de magnesio se pueden preparar separadamente o pueden estar disponibles comercialmente como compuestos de alcoxi de magnesio listos y usados como tales en el procedimiento de preparación del catalizador de la invención.

30 Los ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son monoéteres de glicol. Los alcoholes (A) preferidos son monoéteres de glicol C₂ a C₄, en los que las fracciones 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-propilenglicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol, con 2-(2-etilhexiloxi)etanol y 1,3-propilenglicol-monobutiléter, siendo particularmente preferido 3-butoxi-2-propanol.

35 Los alcoholes monohídricos ilustrativos (B) son de fórmula ROH, siendo R un residuo alquilo C₂-C₁₆ de cadena lineal o ramificada, preferiblemente un residuo alquilo C₄ a C₁₀, más preferiblemente un residuo alquilo C₆ a C₈. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

40 Preferiblemente, se usa una mezcla de compuestos alcoxi de Mg (Ax) y (Bx) o mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, y se emplean en una relación molar de Bx:Ax o B:A de 10:1 a 1:10, más preferiblemente de 6:1 a 1:6, lo más preferiblemente de 4:1 a 1:4.

45 El compuesto alcoxi de magnesio puede ser un producto de reacción de alcohol o alcoholes, como se definió anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado de dialquil magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoxi magnesio y haluros de alquil magnesio. Además, se pueden usar dialcóxidos de magnesio, diarilóxidos de magnesio, ariloxihaluros de magnesio, arilóxidos de magnesio y alquil arilóxidos de magnesio. Los grupos alquilo pueden ser un alquilo C₁-C₂₀ similar o diferente, preferiblemente alquilo C₂-C₁₀. Los compuestos de alquil-alcoxi-magnesio típicos, cuando se usan, son el butóxido de etilmagnesio, el pentóxido de butilmagnesio, el butóxido de octilmagnesio y el octóxido de octilmagnesio. Preferiblemente se usa dialquil magnesio. Los dialquil magnesio más preferidos son butil octil magnesio o butil etil magnesio.

También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar además con el alcohol (A) y el alcohol (B) también con un alcohol polihídrico (C) de fórmula $R''(\text{OH})_m$ para obtener dichos compuestos de alcóxido de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferidos, si se usan, son alcoholes, en los que R'' es un residuo hidrocarbonado C_2 a C_{10} de cadena lineal, cíclico o ramificado, y m es un número entero de 2 a 6.

5 Los compuestos alcoxi de magnesio de la etapa 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 alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio. Además, se puede usar una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

10 Los disolventes a emplear para la preparación del presente catalizador se pueden seleccionar entre hidrocarburos de cadena lineal aromática y alifática, ramificada y cíclica con 5 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente 5 a 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Hexanos y pentanos son particularmente preferidos.

15 La reacción para la preparación del compuesto alcoxi de magnesio puede llevarse a cabo a una temperatura de 40°C a 70°C . La temperatura más adecuada se selecciona dependiendo del compuesto de Mg y del alcohol o alcoholes utilizados.

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 TiCl_4 .

20 El donador interno (ID) usado en la preparación del catalizador 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. Los donadores especialmente preferidos son diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualquier derivado y/o mezclas de los mismos. Los ejemplos preferidos son, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, más preferiblemente citraconatos.

25 En el método de emulsión, el sistema de dos fases líquido-líquido puede formarse por simple agitación y opcionalmente añadiendo (más) disolvente o disolventes y aditivos, tales como el agente de minimización de turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizadores de emulsión, tales como tensioactivos, que se usan de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilización de la emulsión. Preferiblemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Particularmente preferidos son los (met)acrilatos C_{12} a C_{20} no ramificados tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato y mezclas de los mismos. El agente de minimización de la turbulencia (TMA), si se usa, se selecciona preferiblemente entre los polímeros de α -olefina de los monómeros de α -olefina con 6 a 20 átomos de carbono, tal como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dodeceno o mezclas de los mismos. Lo más preferible es el polideceno.

35 El producto sólido en partículas obtenido mediante un método de precipitación o emulsión-solidificación se puede lavar al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, lo más preferiblemente al menos tres veces con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano y o con TiCl_4 . Las soluciones de lavado también pueden contener donadores y/o compuestos del Grupo 13, tales como trialquil aluminio, compuestos de alquilaluminio halogenados o compuestos de alcoxi aluminio. Los compuestos de aluminio también se pueden agregar durante la síntesis del catalizador. El catalizador puede secarse adicionalmente, por evaporación o purga con nitrógeno, o puede suspenderse en un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

40 El catalizador de Ziegler-Natta finalmente obtenido está deseablemente en forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaño de partícula promedio de 5 a $200\ \mu\text{m}$, preferiblemente de 10 a 100. Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área superficial inferior a $20\ \text{g}/\text{m}^2$, más preferiblemente inferior a $10\ \text{g}/\text{m}^2$. Típicamente, la cantidad de Ti es de 1 a 6% en peso, de Mg 10 a 20% en peso y donador de 10 a 40% en peso de la composición del catalizador.

45 La descripción detallada de la preparación de los catalizadores se divulga en los documentos WO 2012/007430, EP2610271, EP 2610270 y EP2610272 que se incorporan aquí como referencia.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se usa preferiblemente junto con un cocatalizador de alquilaluminio y opcionalmente donadores externos.

50 Como componente adicional en el presente proceso de polimerización está presente preferiblemente un donador externo (ED). Los donadores externos (ED) adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Se prefiere especialmente usar un silano. Lo más preferido es usar silanos de fórmula general



5 en la que R^a , R^b y R^c denotan un radical hidrocarbonado, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en donde p y q son números que varían de 0 a 3 siendo su suma $p + q$ igual o menor a 3. R^a , R^b y R^c se pueden elegir independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales silanos son (terc-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂, o de fórmula general



en la que R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

10 R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R^3 y R^4 se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decano, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

15 Más preferiblemente, tanto R^1 como R^2 son iguales, aún más preferiblemente tanto R^3 como R^4 son un grupo etilo.

Los donadores externos (ED) especialmente preferidos son el donador de pentil dimetoxi silano (donador D) o el donador ciclohexilmetil dimetoxi silano (donador C).

20 Además del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el donador externo opcional (ED) se puede usar un cocatalizador. El cocatalizador es preferiblemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio, tal como alquil aluminio, haluro de aluminio o un compuesto de haluro de alquil aluminio. Por consiguiente, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialkilaluminio, tal como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquil aluminio o dicloruro de alquil aluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica, el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

25 Preferiblemente, la relación entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) [Co/ED] y/o la relación entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] debe ser cuidadosamente elegida.

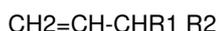
Por consiguiente,

(a) la relación molar de cocatalizador (Co) con respecto al donador externo (ED) [Co/ED] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferiblemente está en el intervalo de 5 a 35, más preferiblemente está en el intervalo de 5 a 25; y opcionalmente

30 (b) la relación molar de cocatalizador (Co) con respecto al compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar en el intervalo de más de 80 a 500, preferiblemente está en el intervalo de 100 a 350, aún más preferiblemente en el intervalo de 120 a 300.

35 Como se mencionó anteriormente, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se modifica preferiblemente mediante la denominada tecnología BNT durante la etapa de prepolimerización descrita anteriormente con el fin de introducir el agente de nucleación polimérico.

Tal agente de nucleación polimérico es como se describió anteriormente un polímero de vinilo, tal como un polímero de vinilo derivado de monómeros de la fórmula



40 en la que R_1 y R_2 , junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático opcionalmente sustituido o un sistema de anillo condensado, donde el anillo o fracción de anillo condensado contiene de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un anillo saturado o insaturado o aromático de 5 a 12 miembros o un sistema de anillo condensado o representa independientemente un alcano C4-C30 lineal o ramificado, cicloalcano C4-C20 o anillo aromático C4-C20. Preferiblemente, R_1 y R_2 , junto con el átomo de C al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático de cinco o seis miembros o representan independientemente un grupo alquilo inferior que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. Los compuestos de vinilo preferidos para la preparación de un agente de nucleación polimérico para usar de acuerdo con la presente invención son, en particular, vinil cicloalcanos, en particular vinilciclohexano (VCH), vinilciclopentano y vinil-2-

metilciclohexano, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno o mezclas de los mismos. VCH es un monómero particularmente preferido.

5 La relación en peso del compuesto de vinilo con respecto al catalizador de polimerización en la etapa de modificación del catalizador de polimerización es preferiblemente de 0,3 o más hasta 40, tal como de 0,4 a 20 o más preferiblemente de 0,5 a 15, tal como de 0,5 a 2,0.

La polimerización del compuesto de vinilo, por ejemplo, VCH, se puede hacer en cualquier fluido inerte que no disuelva el polímero formado (por ejemplo, poliVCH). Es importante asegurarse de que la viscosidad del catalizador final/compuesto de vinilo polimerizado/mezcla de fluido inerte sea suficientemente alta para evitar que las partículas de catalizador se sedimenten durante el almacenamiento y el transporte.

10 El ajuste de la viscosidad de la mezcla puede realizarse antes o después de la polimerización del compuesto de vinilo. Por ejemplo, es posible llevar a cabo la polimerización en un aceite de baja viscosidad y después de la polimerización del compuesto de vinilo, la viscosidad puede ajustarse mediante la adición de una sustancia altamente viscosa. Dicha sustancia altamente viscosa puede ser una "cera", tal como un aceite o una mezcla de un
15 aceite con una sustancia sólida o altamente viscosa (aceite-grasa). La viscosidad de tal sustancia viscosa es usualmente de 1.000 a 15.000 cP a temperatura ambiente. La ventaja de utilizar cera es que se mejora el almacenamiento y la alimentación del catalizador en el proceso. Como no se necesita lavar, secar, tamizar ni transferir, se mantiene la actividad del catalizador.

La relación en peso entre el aceite y el polímero sólido o altamente viscoso es preferiblemente menor que 5:1.

20 Además de las sustancias viscosas, también se pueden usar hidrocarburos líquidos, tales como isobutano, propano, pentano y hexano, como medio en la etapa de modificación.

25 Los polipropilenos producidos con un catalizador modificado con compuestos de vinilo polimerizados contienen esencialmente compuestos de vinilo no libres (sin reaccionar). Esto significa que los compuestos de vinilo deben reaccionar completamente en la etapa de modificación del catalizador. Para ello, la relación en peso del compuesto de vinilo (añadido) al catalizador debería estar en el intervalo de 0,05 a 10, preferiblemente menos de 3, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 2,0, y en particular de aproximadamente 0,1 a 1,5. Cabe señalar que no se obtienen beneficios mediante el uso de compuestos de vinilo en exceso.

30 Además, el tiempo de reacción de la modificación del catalizador mediante polimerización de un compuesto de vinilo debe ser suficiente para permitir la reacción completa del monómero de vinilo, es decir, la polimerización continúa hasta que la cantidad de compuestos de vinilo sin reaccionar en la mezcla de reacción (que incluye el medio de polimerización y los reactivos) es menor que 0,5% en peso, en particular menor que 2000 ppm en peso (mediante análisis). Por tanto, cuando el catalizador prepolimerizado contiene un máximo de aproximadamente 0,1% en peso de compuesto vinílico, el contenido final de compuesto vinílico en el polipropileno estará por debajo del límite de determinación usando el método GC-MS (<0,01 ppm en peso). Generalmente, cuando se trabaja a escala industrial, se requiere un tiempo de polimerización de al menos 30 minutos, preferiblemente el tiempo de polimerización es al
35 menos de 1 hora y en particular de al menos 5 horas. Se pueden usar tiempos de polimerización incluso en el intervalo de 6 a 50 horas. La modificación puede realizarse a temperaturas de 10 a 70°C, preferiblemente de 35 a 65°C.

De acuerdo con la invención, se obtienen polímeros de propileno nucleados de alta rigidez cuando la modificación del catalizador se lleva a cabo en presencia de donadores externos fuertemente coordinados.

40 Las condiciones generales para la modificación del catalizador también se divulgan en el documento WO 00/6831, incorporado en este documento como referencia con respecto a la modificación del catalizador de polimerización. Las realizaciones preferidas como se describió previamente en la presente solicitud con respecto al compuesto de vinilo también se aplican con respecto al catalizador de polimerización de la presente invención y la composición de polipropileno preferida de acuerdo con la presente invención.

45 Los medios adecuados para la etapa de modificación incluyen, además de aceites, también disolventes orgánicos inertes alifáticos con baja viscosidad, tales como pentano y heptano. Además, pueden usarse pequeñas cantidades de hidrógeno durante la modificación.

Artículos finales elaborados a partir de composiciones de polipropileno nucleado

50 La composición de polipropileno de acuerdo con la invención puede usarse en diversos campos de aplicación, debido a su equilibrio mejorado de rigidez/impacto.

De este modo, la composición de polipropileno de acuerdo con la invención puede usarse para la preparación de artículos moldeados por inyección.

Es especialmente adecuado para preparar artículos de embalaje, por ejemplo, artículos de embalaje de pared delgada.

- 5 Los artículos de embalaje de pared delgada, tal como los artículos de embalaje de pared delgada producidos mediante moldeo por inyección, tienen preferiblemente un espesor igual o inferior a 2 mm, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 2,0 mm. Además, los elementos de embalaje de pared delgada se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en copas, cajas, bandejas, baldes, cubos, cuencos, tazas, aletas, tapas, cubiertas de CD, cubiertas de DVD y similares.
- 10 La composición de polipropileno de acuerdo con la invención se puede usar además para aplicaciones médicas y de diagnóstico, por ejemplo, tubos de jeringa y/o émbolos, recipientes, botellas, bandejas, placas de Petri, para recoger diversos líquidos, equipos de laboratorio, consumibles de laboratorio como pipetas, puntas de pipeta, etc.

A continuación, la presente invención se ilustra adicionalmente por medio de ejemplos

Métodos de prueba

15 A. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención que incluye las reivindicaciones, así como a los ejemplos a continuación, a menos que se defina lo contrario.

Cuantificación de microestructura por espectroscopía de RMN

- 20 Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar la isotacticidad y regiorregularidad de los homopolímeros de propileno.

Se registraron los espectros de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro RMN Bruker Advance III 400 que funciona a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizado para ^{13}C a 125°C usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos.

25

Para homopolímeros de propileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de muestra inicial en un bloque de calentamiento, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente para la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, AL, Macromolecules 30 (1997) 6251). La excitación estándar de pulso único se empleó utilizando el NOE y el esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 8192 (8k) transitorios por espectro. Se procesaron, e integraron espectros de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ cuantitativos, se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales utilizando programas informáticos patentados.

30

35

Para homopolímeros de propileno, todos los desplazamientos químicos se referencian internamente con respecto a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

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

Se cuantificó la distribución de tacticidad mediante la integración de la región de metilo entre 23,6-19,7 ppm corrigiendo cualquier sitio no relacionado con las secuencias estereo de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, AL, Macromolecules 30 (1997) 6251).

45

Específicamente, se corrigió la influencia de los regiodefectos y el comonomero en la cuantificación de la distribución de tacticidad mediante la sustracción de regiodefectos representativos e integrales de comonomero a partir de las regiones integrales específicas de las estereo secuencias.

ES 2 674 971 T3

La isotacticidad se determinó a nivel de pentada y se informó como el porcentaje de secuencias de pentada isotáctica (mmmm) con respecto a todas las secuencias de pentada:

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

- 5 La presencia de regiodefectos 2,1 eritro se indicó por la presencia de los dos sitios de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó mediante otros sitios característicos. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

La cantidad de regiodefectos 2,1 eritro se cuantificó utilizando la integral promedio de los dos sitios de metilo característicos a 17.7 y 17.2 ppm:

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

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

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

- 15 La cantidad total de propeno se cuantificó como la suma de propeno insertado primario y todos los demás regiodefectos presentes:

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

El porcentaje molar de regiodefectos 2,1 eritro se cuantificó con respecto a todo el propeno:

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

MFR₂ (230°C) se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga)

- 20 La fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (XS, % en peso): la cantidad de polímero soluble en xileno se determina a 25°C de acuerdo con la norma ISO 16152; 5a edición; 2005-07-01.

- 25 Análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC), temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): medidos con un calorímetro de barrido diferencial (DSC) Q200 TA Instruments en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se ejecuta de acuerdo con la norma ISO 11357/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10°C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225°C. La temperatura de cristalización (T_c) y el calor de cristalización (H_c) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión (T_m) y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

- 30 La temperatura de transición vítrea T_g se determina por análisis mecánico dinámico (DMA) de acuerdo con la norma ISO 6721-7. Las mediciones se realizan en modo de torsión en 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.

El módulo de almacenamiento G' se determina a +23°C de acuerdo con la norma ISO 6721-7: 1996. Las mediciones se realizan en modo de torsión en muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm³) entre -150°C y +150°C con una velocidad de calentamiento de 2°C/min y una frecuencia de 1 Hz.

- 35 Ensayo de tracción: el módulo de tracción se midió a 23°C de acuerdo con la norma ISO 527-1 (velocidad de cruceta 1 mm/min), utilizando muestras moldeadas por inyección moldeadas a 180°C o 200°C de acuerdo con la norma ISO 527-2 (1B), producidos de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro 10, espesor de 4 mm).

Módulo de flexión: El módulo de flexión se determinó en 3 puntos de flexión a 23°C de acuerdo con la norma ISO 178 en barras de prueba de 80x10x4 mm³ moldeadas por inyección en línea con la norma EN ISO 1873-2.

- 40 La suma de [G' (medida por análisis mecánico dinámico, DMA, de acuerdo con la norma ISO 6721-7) + Módulo de Flexión (determinado de acuerdo con la norma ISO 178)], más conocida como "suma de (G' + módulo de flexión)" cada uno expresado en MPa se entiende de la siguiente manera:

ES 2 674 971 T3

Material A) tiene un G' de acuerdo con DMTA de 740 MPa y un módulo de flexión de acuerdo con la norma ISO 178 de 710 MPa, luego la suma de [G' (medida por análisis mecánico dinámico de acuerdo con la norma ISO 6721-7) + módulo de flexión (determinado de acuerdo con la norma ISO178)], cada uno expresado en MPa es 1450 MPa.

- 5 Prueba de impacto con muesca Charpy (NIS + 23°C): la resistencia al impacto con muesca Charpy (NIS) se midió de acuerdo con la norma ISO 179 1 eA a +23°C, utilizando especímenes de muestra en barra moldeadas por inyección de 80x10x4 mm³ preparados de acuerdo con la norma ISO 294-1: 1996.

Se determinó la turbidez de acuerdo con la norma ASTM D1003-00 sobre placas de 60x60x2 mm³ moldeadas en línea de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2 usando una temperatura de fusión de 200°C.

Análisis de ICP (Al, Mg, Ti)

- 10 El análisis elemental de un catalizador se realizó tomando una muestra sólida de masa, M, enfriando sobre hielo seco. Las muestras se diluyeron hasta un volumen conocido, V, disolviendo en ácido nítrico (HNO₃, 65%, 5% de V) y agua desionizada fresca (DI) (5% de V). La solución se diluyó adicionalmente con agua DI hasta el volumen final, V, y se dejó estabilizar durante dos horas.

- 15 El análisis se realizó a temperatura ambiente usando un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente Thermo Elemental iCAP 6300 (ICP-OES) que se calibró usando un blanco (una solución de HNO₃ al 5%) y estándares de 0,5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, Mg y Ti en soluciones de HNO₃ al 5%.

- 20 Inmediatamente antes del análisis, se reajusta la pendiente de la calibración usando el blanco y un estándar de 100 ppm, se corre una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, Mg y Ti en una solución de HNO₃ al 5% en agua DI) para confirmar el reajuste de la pendiente. La muestra de control de calidad también se corre después de cada 5a muestra y al final de un conjunto de análisis programados.

- 25 El contenido de Mg se controló usando la línea de 285,213 nm y el contenido para Ti usando una línea de 336,121 nm. El contenido de aluminio se controló a través de la línea de 167,079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP estaba entre 0-10 ppm (calibrada solo a 100 ppm) y a través de la línea de 396,152 nm para concentraciones de Al superiores a 10 ppm.

Los valores informados son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se relacionan con el catalizador original introduciendo la masa original de la muestra y el volumen de dilución en el software.

La cantidad de VCH residual en la mezcla de catalizador/aceite se analizó con un cromatógrafo de gases. El tolueno se usó como estándar interno.

- 30 Productos químicos utilizados en los ejemplos:

2-etil-hexanol - CAS No 104-76-7

Butil mono éter de propilén glicol - CAS No 5131-66-8, proporcionado por Sigma-Aldrich Citraconato de bis(2-etilhexilo) - CAS No 1354569-12-2

Necadd 447 - proporcionado por M-I SWACO

- 35 Viscoplex 1-254 - proporcionado por RohMax Additives GmbH

Cloruro de dietil aluminio - CAS No 96-10-6, proporcionado por Witco

Ejemplos

Ejemplo 1.

1a) Preparación del catalizador

- 40 Se añadieron 3,4 litros de 2-etilhexanol y 810 mL de butil mono éter de propilenglicol (en una relación molar 4/1) a un reactor de 20 L. A continuación, se añadieron lentamente 7,8 litros de una solución al 20% en tolueno de BEM (butil etil magnesio) proporcionado por Crompton GmbH a la mezcla de alcohol bien agitada. Durante la adición, la temperatura se mantuvo a 10°C. Después de la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60°C y

se continuó mezclando a esta temperatura durante 30 minutos. Finalmente, después de enfriar a temperatura ambiente, el alcóxido de Mg obtenido se transfirió a un recipiente de almacenamiento.

5 Se mezclaron 21,2 g de alcóxido de Mg preparado anteriormente con 4,0 mL de citraconato de bis (2-etilhexilo) durante 5 minutos. Después de mezclar, el complejo de Mg obtenido se usó inmediatamente en la preparación del componente catalizador.

10 Se colocaron 19,5 mL de tetracloruro de titanio en un reactor de 300 mL equipado con un agitador mecánico a 25°C. La velocidad de mezcla se ajustó a 170 rpm. Se añadieron 26,0 de complejo de Mg preparado anteriormente en 30 minutos manteniendo la temperatura a 25°C. Se añadieron 3,0 mL de Viscoplex 1-254 y 1,0 mL de una solución de tolueno con 2 mg de Necadd 447. Luego se añadieron 24,0 mL de heptano para formar una emulsión. La mezcla se continuó durante 30 minutos a 25°C. Luego, la temperatura del reactor se elevó a 90°C en 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos adicionales a 90°C. Después se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó sedimentar durante 15 minutos a 90°C.

15 El material sólido se lavó 5 veces: los lavados se realizaron a 80°C bajo agitación durante 30 min a 170 rpm. Después de detener la agitación, la mezcla de reacción se dejó sedimentar durante 20-30 minutos y seguido por sifón.

Lavado 1: se lavó con una mezcla de 100 mL de tolueno y 1 mL de donador

Lavado 2: se lavó con una mezcla de 30 mL de $TiCl_4$ y 1 mL de donador.

Lavado 3: se lavó con 100 mL de tolueno.

Lavado 4: se lavó con 60 mL de heptano.

20 Lavado 5. Se lavó con 60 mL de heptano bajo agitación durante 10 minutos.

Después se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó sedimentar durante 10 minutos, disminuyendo la temperatura hasta 70°C con subsiguiente sifón, y seguido de un burbujeo de N_2 durante 20 minutos para producir un polvo sensible al aire.

1b) Modificación del VCH del catalizador

25 Se añadieron 35 mL de aceite mineral (Líquido de parafina PL68) a un reactor de acero inoxidable de 125 mL seguido de 0,82 g de trietil aluminio (TEAL) y 0,33 g de dicitopentil dimetoxi silano (donador D) condiciones en atmósfera inerte a temperatura ambiente. Después de 10 minutos, se añadieron 5,0 g del catalizador preparado en 1a (contenido de Ti 1,4% en peso) y después de adicionalmente 20 minutos se añadieron 5,0 g de vinilciclohexano (VCH) La temperatura se aumentó a 60°C durante 30 minutos y se mantuvo allí durante 20 horas. Finalmente, la temperatura se disminuyó a 20°C y se analizó la concentración de VCH sin reaccionar en la mezcla de 30 aceite/catalizador y se encontró que era de 120 ppm en peso.

1c) Polimerización - Ejemplo 1 de la invención

35 Se mezclaron 41 mg de donador D (relación TEAL/donador de 10 mol/mol) y 206 mg de TEAL (relación TEAL/Ti 250 mol/mol) con 30 mL de pentano. El donador de titanio fue de 25 mol/mol. La mitad de esta mezcla se añadió al reactor agitado de 5 litros y la mitad se añadió a 209 mg de la mezcla de aceite/catalizador (= 124,7 mg de catalizador seco). Después de 10 minutos, se añadió la mezcla de pentano/catalizador/TEAL/donador D al reactor, seguido de 300 mmol de H_2 y 1,4 kg de propileno a temperatura ambiente. La temperatura se aumentó a 80°C durante 16 minutos y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. El propileno que no ha reaccionado se purga al abrir la válvula de escape.

40 El reactor se abrió y el polvo de polímero se recogió y pesó.

El MFR, la isotacticidad, las propiedades térmicas y la rigidez del polímero se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

45 En este ejemplo, se usó el mismo catalizador que en el ejemplo 1, pero el catalizador se usó como tal sin modificación con VCH del catalizador. Se usaron 43 mg de catalizador y la cantidad de hidrógeno fue 170 mmol, pero por lo demás las condiciones de polimerización fueron las mismas que en el ejemplo 1. Los resultados se recogen en la tabla 1. A partir de la tabla se observa que el catalizador modificado con VCH (Ejemplo 1) tiene una

temperatura de cristalización aproximadamente 10°C mayor que el catalizador sin modificación con VCH (Ejemplo comparativo 1)

Ejemplo comparativo 2

C2a) Preparación del catalizador comparativo

- 5 Primero, se suspendieron 0,1 mol de $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ en condiciones inertes en 250 mL de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a la temperatura de -15°C y se añadieron 300 mL de $TiCl_4$ frío mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel. Luego, la temperatura de la suspensión se aumentó lentamente a 20°C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 moles de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se elevó a 135°C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos.
- 10 Luego, se agregaron otros 300 mL de $TiCl_4$ y la temperatura se mantuvo a 135°C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 mL de heptano a 80°C. Luego, el componente de catalizador sólido se filtró y se secó.

El catalizador y su concepto de preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390.

- 15 C2b) modificación con VCH del catalizador

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el Ejemplo 1b, pero como catalizador se usó un catalizador que contenía ftalato preparado de acuerdo con el Ejemplo C2a) (Contenido de Ti 1,8% en peso). Se usaron 52 mL de aceite, 1,17 g de TEAL, 0,73 g de donador D. La temperatura de reacción fue de 65°C con este catalizador. La concentración de VCH sin reaccionar en el catalizador final fue de 200 ppm en peso. La concentración de VCH sin reaccionar es casi dos veces mayor con este catalizador que contiene ftalato, a pesar de la temperatura de reacción más alta, que con el catalizador libre de ftalato descrito en el ejemplo 1b.

20

C2c) Polimerización

La polimerización se realizó de acuerdo con el ejemplo 1, pero usando el catalizador preparado en este ejemplo comparativo. Se usaron 22 mg de donador D, 176 mg de TEAL y 84,4 mg de la mezcla de aceite/catalizador, dando una proporción de donador a titanio de 25 mol/mol. Se usaron 620 mmol de hidrógeno.

25

El MFR, la isotacticidad, las propiedades térmicas y la rigidez del polímero se muestran en la tabla 1.

C3. Ejemplo comparativo 3

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo comparativo C2c con el mismo catalizador, pero el catalizador se usó como tal sin modificación con VCH. Se usaron 12,6 mg de catalizador y la cantidad de hidrógeno fue de 320 mmol, pero por lo demás se usaron las mismas condiciones de polimerización que en el ejemplo comparativo 2. Los resultados se muestran en la tabla 1.

30

Tabla 1 - Polímeros y características a escala de laboratorio

		Ejemplo 1 de la invención	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
VCH residual	ppm	120	-	200	-
Actividad	Kg de PP/g de cat.	31	18	69	61
MFR	g/10 min	16	7,5	20	6,8
mmmm	%	97,5	97,8	97,9	97,1
Tc	°C	128,2	117,4	128,5	117,5
Tm	°C	167,3	164,5	167,6	165,9

Cristalinidad	%	52,2	51,9	54,6	52,1
Módulo de flexión	MPa	1990	1680	2040	1700

5 A partir de la tabla 1 se puede ver que el catalizador libre de ftalato nucleado en el reactor usado en el ejemplo 1 da un índice de conversión muy alto, especialmente observado en la cantidad menor de VCH residual. Mientras que el efecto de nucleación, especialmente observado en la temperatura de cristalización y la rigidez, permanecen en el mismo nivel que en el ejemplo comparativo 2 usando un catalizador que contiene ftalato.

Ejemplo de la Invención 2 (IE2) + Ejemplo de la invención 3 (IE3)

10 El catalizador preparado de acuerdo con el método del ejemplo 1a se modificó con VCH de la misma manera que se describe en el ejemplo 1b, solo que a una escala mayor (contenido de Ti de 3,0% en peso). Se utilizaron 41 litros de aceite, 1,79 kg de TEAL, 0,79 kg de donador D, 5,5 kg de catalizador y 5,55 kg de VCH. La concentración de VCH sin reaccionar en la mezcla de aceite/catalizador después de la reacción fue de 150 ppm en peso.

15 Los ejemplos de la invención IE2 e IE3 y los ejemplos comparativos CE4 y CE5 se produjeron en una planta piloto Borstar® con un reactor de prepolimerización, un reactor de circuito cerrado de suspensión y dos reactores de fase gaseosa. Para los ejemplos de la invención IE2 e IE3 se aplicó el catalizador prepolimerizado del ejemplo 1, mientras que para los ejemplos comparativos CE4 y CE5 se aplicó el catalizador no modificado del ejemplo comparativo 1.

20 El componente catalizador sólido se usó en todos los casos junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentil dimetoxi silano (donador D) como donador. La relación de aluminio a donador, la relación de aluminio a titanio y las condiciones de polimerización se indican en la Tabla 2. Todos los productos se estabilizaron mezclando una masa fundida en una extrusora de doble husillo corrotativo a 200-230°C con 0,2% en peso de Irganox B225 (mezcla 1:1 de Irganox 1010 (Pentaeritritil-tetrakis (3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxitoluil)-propionato y tris (2,4-di-t-butilfenil)fosfato) fosfito) de BASF AG, Alemania) y 0,1% en peso de estearato de calcio.

Ejemplos a escala piloto

Todos los polímeros a escala piloto IE2, IE3 y CE4 y CE5 se produjeron en una planta piloto Borstar con un reactor de prepolimerización, un reactor de circuito cerrado de suspensión y uno o dos reactores de fase gaseosa.

25 Ejemplo ilustrativo, IE2

Alimentación del catalizador

El catalizador se alimentó continuamente a la polimerización en suspensión en aceite mediante una bomba de pistón.

Cocatalizador y Donador

30 Se usó trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador con una relación de alimentación constante de 150 g de TEAL/tonelada de propileno. Se usó dicitlopentil dimetoxisilano (Donador D) como un donador externo con una relación TEAL/donador de 5 mol/mol. La alimentación del donador real fue de 23 g/tonelada de propileno.

Reactor de prepolimerización

35 El catalizador se lavó abundantemente con propileno en el reactor de prepolimerización en el que también se alimentó TEAL y donador D. El reactor de prepolimerización, CSTR se hizo funcionar a 30°C y a una presión de 55 barg. El tiempo de residencia de las partículas en la suspensión de propileno fue de aproximadamente 0,38 h.

Reactor de circuito cerrado

40 El componente del catalizador prepolimerizado se usó en un reactor de circuito cerrado y un reactor de fase gaseosa (GPR) conectados en serie. El reactor de circuito cerrado se hizo funcionar a 80°C y a una presión de 55 barg. La alimentación de propileno para la prepolimerización y para el reactor de circuito cerrado fue en total de 175 kg/h. El tiempo de residencia del polímero en el reactor de circuito cerrado fue de alrededor de 0,6 h y la velocidad de producción fue de 30 kg/h.

Reactor de fase gaseosa

5 La suspensión de polímero se alimentó desde un reactor de circuito cerrado al reactor de fase gaseosa (GPR) como una alimentación directa a velocidad normal. El GPR se hizo funcionar a una temperatura de 80°C y la presión fue de 30 barg. La concentración de propileno fue de 75% en moles. El tiempo de residencia del polímero en el GPR fue de aproximadamente 2 horas.

Control de producto

La producción dividida entre el reactor de circuito cerrado y el GPR se controló para que estuviera próxima al 50/50%. El MFR (2,16 kg/230°C) se controló para que fuera aproximadamente 0,6 en un reactor de circuito cerrado y entre 7-8 después de GPR por alimentación de hidrógeno.

10 Resultados

No se observaron problemas de operación. La temperatura de cristalización del material granulado final fue alta, es decir, 128°C. Se produjo aproximadamente 400 kg de material en condiciones estables.

Las condiciones de polimerización y las características del producto se muestran en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo ilustrativo, IE3

15 El procedimiento fue el mismo que en IE1, pero el grado del polímero fue diferente. El nivel de MFR fue mayor y el segundo GPR, es decir GPR de caucho, se puso en operación. Se continuó la polimerización en el GPR de caucho que se hizo funcionar a temperatura de 75°C y a una presión de 24 barg.

Resultados

20 No se observó contaminación. No se encontró pegajosidad del polímero. No se observó electricidad estática en el GPR de caucho. En general, la operación fue estable y se recolectó aproximadamente 400 kg de material. La temperatura de cristalización del material granulado final fue alta, es decir, 131°C. Las condiciones de polimerización y las características del producto se muestran en las Tablas 2 y 4.

Ejemplo comparativo, CE4

25 El procedimiento fue el mismo que en IE2, pero el catalizador no se modificó con vinilciclohexano. El producto también fue unimodal.

Resultados

La temperatura de cristalización fue mucho menor comparado con IE1, a saber, 122°C. Las condiciones de polimerización y las características del producto se muestran en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo comparativo, CE5

30 El procedimiento fue el mismo que en IE3, pero el catalizador no se modificó con vinilciclohexano.

Resultados

Producción estable de material de referencia. La temperatura de cristalización fue mucho menor en comparación con IE3, es decir, 124°C.

Las condiciones de polimerización y características del producto se muestran en las Tablas 2 y 4.

35 Tabla 2 - Ejemplos de polimerización a escala piloto

	IE 2	IE 3	CE 4	CE 5
TEAL/Ti [mol/mol]	90	90	90	90

ES 2 674 971 T3

TEAL/Donador [mol/mol]	5	5	5	5
Prepolimerización				
B1 Temperatura [°C]	30	31	29	30
B1 Alimentación de etileno [kg/h]	0,08	0,08	0,32	0,2
B1 Tiempo de residencia [h]	0,38	0,38	0,36	0,38
Circuito cerrado				
B2 Temperatura [°C]	80	80	75	80,01
B2 Relación H2/C3 [mol/kmol]	0,18	6,63	1,5	5,99
B2 Relación C2/C3 [mol/kmol]	0,4	0,37	1,4	0,82
B2 División [%]	50	40	50	40
B2 MFR2 [g/10 min]	0,6	40,6	7,8	42,9
GPR1				
B3 Temperatura [°C]	80,0	80,0	80	80,0
B3 relación C2/C3 [mol/kmol]	0	0	0,7	0,08
B3 relación H2/C3 (mol/kmol)	79,8	73,2	17,3	62,5
B3 división [%]	50	40	50	41
B3 MFR2 [g/10 min]	7,4	45,4	8,2	39,7
B3 XS [% en peso]	1,7	1,9	2,3	2,0
B3 contenido de eteno [% en peso]	0	0	0	0
GPR2				
B4 Temperatura (°C)	-	75	-	75
B4 Presión (kPa)	-	2400	-	2400
B4 relación C2/C3 [mol/kmol]	-	626,58	-	594,53
B4 relación H2/C2 [mol/kmol]	-	127,66	-	124,41
B4 división [%]	0	20	0	19
Producto final				
MFR ₂ [g/10 min]	7,7	21,0	7,5	17,2
Contenido de eteno [% en peso]	0,0	9,3	0,0	10,3

ES 2 674 971 T3

XS [% en peso]	2,1	16,9	2,2	20
Éteno de XS [% en peso]	0	47,2	0	53,4
Viscosidad intrínseca de XS [L/g]	-	2,3	-	2,4

CE6 comparativo es el grado comercial Bormod HD905CF de Borealis AG (Austria) caracterizado por las propiedades del polímero de la Tabla 3.

Tabla 3 - Características del polímero a escala piloto (homopolímeros)

	IE2	CE6	CE4
MFR ₂ [g/10min]	7,7	8	7,5
<mmmm> (RMN) [% en moles]	97,2	97,6	95,8
XCS [% en peso]	2,1	2,2	1,95
DSC			
T _c [°C]	128	127	122
T _m [°C]	167	166	163
H _m [J/g]	105	105	105
DMA			
T _g (PP) [°C]	0,1	-0,5	0,0
G'(23°C) [MPa]	1045	1063	972
Propiedades mecánicas			
Módulo de flexión [MPa]	1960	1891	1677
NIS 23°C [kJ/m ²]	2	1,9	2,5
Propiedades ópticas			
Turbidez (2 mm) [%]	80	79	93

5

El CE7 comparativo es el grado comercial Borpact BF970MO de Borealis AG (Austria) caracterizado por las propiedades del polímero de la tabla 4.

Tabla 4 - Características del polímero a escala piloto (copolímeros)

	IE3	CE7	CE5
MFR ₂ [g/10min]	21,5	19	18,7

ES 2 674 971 T3

Resultados de RMN			
C2 total [% en peso]	10,4	8,8	10,9
C2 (XCS) [% en peso]	45,6	38,7	45,3
EEE [% en moles]	22,54	14,8	22,15
EEP [% en moles]	22,86	21,32	23,1
PEP [% en moles]	10,11	12,12	10,07
(PEP)normal [%]	18,2	25,1	18,2
XCS			
XCS [L/g] [% en peso]	16,5	18	21,1
IV(XCS) [dL/g]	3,03	3,53	3,12
DSC			
Tc [°C]	131	130	124
Tm(PP) [°C]	168	166	164
Tm(PE) [°C]	118	117	118
Hm(PP) [J/g]	91,6	102	83,5
Hm(PE)[J/g]	0,4	0,1	0,2
DMA			
Tg(EPR) [°C]	-52,9	-59	-54,8
Tg(PP) [°C]	-0,1	-1,3	-0,3
G'(23°C) [MPa]	657	627	616
Propiedades mecánicas			
Módulo de flexión [MPa]	1422	1403	1166
NIS 23°C [kJ/m ²]	7,4	9,3	9,1
NIS -20°C [kJ/m ²]	3,8	4,4	4,9
Suma (G' + módulo de flexión)	2079	2030	1782

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno nucleado que comprende
 - a) al menos un homopolímero de propileno y
 - b) un agente de nucleación polimérico
- 5 en la que dicha composición de polipropileno nucleado se caracteriza por tener una suma de [módulo de almacenamiento G' (medido por análisis mecánico dinámico de acuerdo con la norma ISO 6721-7) + módulo de flexión (determinado de acuerdo con la norma ISO178)], cada uno expresado en MPa, de al menos 2040 MPa, y
en donde la composición de polipropileno nucleado y/o el homopolímero de propileno está libre de ésteres de ácido ftálico, así como sus respectivos productos de descomposición.
- 10 2. Composición de polipropileno nucleado de acuerdo con la reivindicación 1,
en la que la composición de polipropileno nucleado comprende
al menos una fase de propileno-copolímero-caucho, en donde el copolímero es etileno o una alfa-olefina C_4-C_{10} .
3. Composición de polipropileno nucleado de acuerdo con la reivindicación 1
en la que la composición de polipropileno nucleado que comprende
- 15 a) el al menos un homopolímero de propileno
y opcionalmente
b) un segundo homopolímero de propileno,
en la que dicha composición de polipropileno nucleado tiene una
- 20 i) suma de [módulo de almacenamiento G' (medido por análisis mecánico dinámico de acuerdo con la norma ISO 6721-7) + módulo de flexión (determinado de acuerdo con la norma ISO178)] expresado cada uno en MPa de al menos 2970 MPa
ii) y una resistencia al impacto con muesca +23°C de acuerdo con la norma Charpy ISO 179/1eA de al menos 1,8 kJ/m².
4. Composición de polipropileno nucleado de acuerdo con la reivindicación 2
- 25 en la que la composición de polipropileno nucleado comprende al menos una fase de propileno-copolímero-caucho y opcionalmente una segunda fase de propileno-copolímero-caucho
en donde dicha composición de polipropileno nucleado tiene una
- 30 i) suma de [módulo de almacenamiento G' (medido por análisis mecánico dinámico de acuerdo con la norma ISO 6721-7) + módulo de flexión (determinado de acuerdo con la norma ISO178)] expresados cada uno en MPa de al menos 2060 MPa y
ii) y una resistencia al impacto con muesca +23°C de acuerdo con la norma Charpy ISO 179/1eA de al menos 5 kJ/m².
5. Composición de polipropileno nucleado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de nucleación polimérico es un compuesto de acuerdo con la fórmula
- 35 $CH_2=CH-CHR_1R_2$
en la que R_1 y R_2 , junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático opcionalmente sustituido o un sistema de anillo condensado, en el que el anillo o fracción de anillo condensado contiene de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un anillo saturado o insaturado o aromático d o

un sistema de anillo condensado e 5 a 12 miembros o representa independientemente un alcano C4-C30 lineal o ramificado, cicloalcano C4-C20 o anillo aromático C4-C20.

6. Composición de polipropileno nucleado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición ha sido polimerizada en presencia de

- 5 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 metálico del Grupo 2 (MC) y un donador interno (ID), en el que dicho donador interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferiblemente es un éster de ácido no ftálico
- b) un cocatalizador (Co), y
- c) opcionalmente un donador externo (ED).

10 7. Composición de polipropileno nucleado de acuerdo con la reivindicación 6, en la que

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

b) la relación molar de cocatalizador (Co) con respecto al donador externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.

15 8. Composición de polipropileno nucleado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición 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 posteriormente se transfiere al segundo reactor (R2), en el segundo reactor (R2) se produce una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) o una primera fracción de propileno-etileno-caucho (R-PP1) en presencia de

20 la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1).

9. Composición de polipropileno nucleado de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el proceso para producir la composición de propileno comprende la etapa de preparar un polímero de propileno usando un catalizador de polimerización, que puede obtenerse polimerizando un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta con un compuesto de vinilo de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH-CHR}_1\text{R}_2$, en el que R1 y R2, junto con el átomo de carbono al que están

25 unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático opcionalmente sustituido o un sistema de anillo condensado, en el que el anillo o fracción de anillo condensado contiene de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un anillo saturado o insaturado o aromático de 5 a 12 miembros o un sistema de anillo condensado, o representa independientemente H o un alcano C4-C30 lineal o ramificado, cicloalcano C4-C20 o anillo aromático C4-C20, por lo que al menos uno de R1 y R2 no es H, en una relación en peso del compuesto de vinilo con respecto

30 al catalizador de polimerización que asciende a 3 o más, hasta que la concentración de compuesto de vinilo residual es menor que aproximadamente 0,5% en peso.

10. Uso de la composición de propileno nucleado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la preparación de artículos moldeados.

35 11. Artículo moldeado que comprende la composición de polipropileno nucleado de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.