

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 255**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2016 PCT/EP2016/051353**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2016 WO16116606**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2016 E 16701463 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 3189101**

54 Título: **Polipropileno bimodal y proceso para la preparación del mismo**

30 Prioridad:

23.01.2015 EP 15152333

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

01.02.2019

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)**

**Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**STANDAERT, ALAIN;
ROEGIERS, KRISTIEN y
VANTOMME, AURÉLIEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 698 255 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polipropileno bimodal y proceso para la preparación del mismo

Campo de la invención

5 La invención se refiere a polipropileno bimodal y, en particular, a copolímero aleatorio de polipropileno bimodal y a un proceso para producirlo. La presente invención también se refiere a un artículo que comprende dicho copolímero aleatorio de polipropileno bimodal.

Antecedentes de la invención

10 El polipropileno ofrece una combinación única de propiedades mecánicas y químicas. Por lo tanto, ha encontrado un amplio uso en una gran cantidad de aplicaciones. En general, es de gran importancia tener un material bien procesable con buenas propiedades mecánicas, tales como un alto módulo de flexión y/o resistencia al impacto. Se necesita una buena fluidez combinada con propiedades térmicas adecuadas para lograr una buena procesabilidad en diversos métodos de fabricación de artículos, lo que permite una alta velocidad de producción requerida para el mercado de producción en masa.

15 Las propiedades mecánicas también son críticas para evitar el daño debido al almacenamiento, manejo o caída de los artículos hechos de polipropileno. Aún más, las propiedades ópticas deben ser aceptables. Las propiedades ópticas se definen principalmente por la turbidez y el brillo del material. La turbidez está influenciada por la naturaleza y la cristalinidad del polipropileno, disminuyendo la cristalinidad intrínseca se reduce la turbidez pero también reduce la rigidez. Por lo tanto, el equilibrio entre la rigidez y la turbidez es de gran importancia.

20 El documento WO2012/072776 divulga la preparación de tapas y cierres hechos de copolímero aleatorio de polipropileno monomodal (denominado PPR) y que tiene un módulo de flexión mejorado. La mejora del módulo de flexión se observa cuando se usan catalizadores de metaloceno en lugar de catalizadores de Ziegler-Natta y simultáneamente disminuyendo el contenido del comonomero y aumentando el índice de fluidez en estado fundido del copolímero aleatorio de polipropileno resultante. Los valores de turbidez del copolímero PPR también se reducen ligeramente cuando se usan catalizadores de metaloceno en las condiciones mencionadas anteriormente.

25 El documento EP2746336 divulga una mezcla de polipropileno no nucleada en beta que comprende un copolímero de propileno como componente (A) y un homopolímero o copolímero de propileno como componente (B), que se dice que es útil para fabricar tuberías y, por lo tanto, es resistente al estrés mecánico. En particular, divulga una mezcla de polipropileno que comprende un primer componente (A) que es un copolímero de propileno que tiene regiodefectos 2,1 de más del 0,4%, y un segundo componente (B) que es un homopolímero o copolímero de propileno que tiene regiodefectos 2,1 del 0,4% o menos determinados por espectroscopia de RMN ¹³C.

30 El documento WO 03/037981 se refiere a una composición de polipropileno para tuberías que comprende (partes en peso): 1) 100 partes de un copolímero aleatorio cristalino de propileno con 1-15% en peso de una α -olefina C₄₋₁₀ o un copolímero aleatorio cristalino de propileno con 1-15% en peso de α -olefina C₄₋₁₀ y con 1-7% en peso de etileno; 2) 0 a 70 partes de una poliolefina elastomérica seleccionada del grupo que consiste en: (a) un copolímero de etileno con propileno y, opcionalmente un dieno, que tiene un contenido de etileno de 17 a 45% en peso y un contenido de propileno de 55 a 83% en peso; o (b) un copolímero de etileno con una α -olefina C₃₋₁₀ que tiene una relación en peso de etileno/ α -olefina C₃₋₁₀ de 29 a 86% en peso (análisis de RMN ¹³C) y que tiene una relación M_w/M_n de menos que 3,5; y 3) 0-30 partes de un polímero de etileno que tiene una temperatura de fusión por encima de 120°C y una viscosidad intrínseca de 2 a 6 dL/g. Cuando la poliolefina elastomérica está presente, el polímero de etileno es al menos de 12 partes basado en 100 partes de polipropileno aleatorio. Se dice que las tuberías producidas a partir de la composición tienen un desempeño mejorado con respecto al estallido causado por la presión (resistencia a la dformación plástica) en combinación con buenas propiedades de rigidez e impacto.

35 El documento WO 98/30629 divulga una composición de polímero de propileno que se dice que tiene un buen equilibrio entre la rigidez y la resistencia al impacto adecuada para películas o tuberías. La composición de polímero de propileno comprende dos fracciones (A) y (B), en donde la fracción A está comprendida en una cantidad de 10-90% en peso, y es un copolímero de propileno con una α -olefina C₄₋₂₀, tiene un MFR_A (230°C) de 0,001-8 g/10 min, una T_m de 95-145°C y una densidad de 885-905 kg/m³. La fracción B está comprendida en una cantidad de 90-10% en peso, y es un homopolímero o copolímero de propileno con α -olefina C₄₋₂₀, tiene un MFR_B (230°C) de 0,1-600 g/10 min, una T_m de 147-170°C y una densidad de 905-916 kg/m³.

40 El documento WO 2005/040271 se refiere a un tubo de presión de polipropileno que comprende una resina formada de 70 a 90% en peso de un copolímero aleatorio que comprende propileno y de 0,2 a 5% en peso de unidades de una α -olefina C₂₋₁₀, que tiene un MFR de 0,1-5 g/10 min; 10 a 30% en peso de un elastómero que comprende propileno y de 30 a 55% en peso de unidades de etileno, en donde el MFR de la resina es de 0,1 a 2 g/10 min.

45 El documento WO 2008/077773 describe una composición polimérica para sistemas de tuberías y láminas. La composición polimérica es una composición de poliolefina que comprende: 1) 10-60% en peso de un copolímero de propileno y hexeno-1 en donde dicho copolímero comprende de 0,2 a 10% en peso de unidades recurrentes

5 derivadas de hexeno-1; y 2) 10-85% en peso de un polímero de propileno seleccionado de homopolímero de propileno y un polímero de propileno con 0,1-10% en peso de una alfa-olefina seleccionada de etileno, una α -olefina C₄₋₁₀, hexeno-1 excluido, y una mezcla de los mismos, en donde el polímero de propileno es insoluble en xileno a temperatura ambiente en una cantidad superior al 85% y tiene un índice de polidispersidad que varía de 3 a 20; y 3) 5-30% en peso de un copolímero de etileno con una α -olefina C₃₋₁₀ y opcionalmente un dieno, que tiene un contenido de etileno que varía de 15 a 60% en peso y un valor de viscosidad intrínseca de al menos 1 dL/g.

Aunque los fabricantes de polipropileno han trabajado continuamente para mejorar las propiedades del polipropileno utilizado en la fabricación de diversos artículos, los requisitos siempre crecientes requieren el desarrollo adicional de polipropileno.

10 Sumario de la invención

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar polipropileno, en particular copolímero aleatorio de polipropileno, con buenas propiedades mecánicas o buenas propiedades ópticas y buena procesabilidad.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar polipropileno, en particular copolímero aleatorio de polipropileno, con buenas propiedades organolépticas o bajos volátiles o ambos.

15 La invención está definida por las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes definen realizaciones ventajosas.

De acuerdo con la invención, se proporciona una composición de polipropileno que comprende:

(A) un primer homopolímero de polipropileno o copolímero aleatorio (PPR1) que tiene un contenido de comonomero menor que el contenido de comonomero del segundo polipropileno,

20 (B) un segundo polipropileno (PPR2) que es un copolímero aleatorio de propileno y del comonomero;

en donde:

- dicha composición de polipropileno tiene un contenido total de comonomero que varía de 0,25 y 4,5% en peso basado en el peso total de dicha composición de polipropileno,

- dicho comonomero es una alfa-olefina diferente del propileno,

25 - la temperatura de fusión, medida por DSC basada en la norma ISO 3146, de la composición de polipropileno (T_m (PPR)) se define como

$$(T_m \text{ (PPR)}) > 165 - 6,9 * [\text{contenido total de comonomero}] - 8,4 * [\text{contenido de comonomero del primer polipropileno PPR1}],$$

30 - la diferencia entre la temperatura de fusión y la temperatura de cristalización, ambas medidas por DSC, de la composición de polipropileno oscila entre 27 y 33, y

- una fracción soluble en xileno (XS) de no más de 1,5% en peso % medida de acuerdo con el método divulgado en la página 19, líneas 3 a 14.

35 La composición de polipropileno es, por lo tanto, bimodal con respecto a la distribución de comonomero ya que cada fracción (A) y (B) como se definió anteriormente tiene diferente contenido de comonomero. Dicha composición de polipropileno muestra mejores propiedades mecánicas en comparación con un copolímero aleatorio de polipropileno que es monomodal con respecto a la distribución de etileno. Se ha observado además que las temperaturas de cristalización y fusión de las composiciones de polipropileno de acuerdo con la presente invención también se incrementan.

40 El comonomero es una alfa-olefina diferente de propileno. Preferiblemente, el comonomero se selecciona del grupo que consiste en etileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1 y 4-metil-1-penteno. Más preferiblemente, el comonomero se selecciona del grupo que consiste en etileno, buteno-1 y hexeno-1. Incluso más preferiblemente, el comonomero es etileno. Si hay alguno, el comonomero del primer polipropileno es el mismo que el comonomero del segundo polipropileno.

Preferiblemente, la presente invención proporciona una composición de polipropileno que comprende:

45 (A) un primer homopolímero de polipropileno o copolímero aleatorio (PPR1) que tiene un contenido de etileno menor que el contenido de etileno del segundo polipropileno,

(B) un segundo polipropileno (PPR2) que es un copolímero aleatorio de propileno y etileno;

en donde:

- dicha composición de polipropileno tiene un contenido total de etileno que varía de 0,25 y 4,5% en peso basado en el peso total de dicha composición de polipropileno,
- la temperatura de fusión, medida por DSC basada en la norma ISO 3146, de la composición de polipropileno (T_m (PPR)) se define como

5 T_m (PPR) $165 - 6,9^* [\text{contenido total de etileno}] - 8,4^* [\text{contenido de etileno del primer polipropileno PPR1}]$,

- la diferencia entre la temperatura de fusión y la temperatura de cristalización, ambas medidas por DSC, de la composición de polipropileno oscila entre 27 y 33, y
- una fracción soluble en xileno (XS) de no más de 1,5% en peso medido de acuerdo con el método divulgado en la página 19, líneas 3 a 14.

10 Por lo tanto, en una realización preferida, la composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención es un copolímero aleatorio de polipropileno que tiene distribución de etileno bimodal.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de la presente composición de polipropileno. Dicho proceso comprende las etapas de:

15 (i) proporcionar un primer polipropileno que tiene un contenido de comonomero de 0 a menor que el contenido de comonomero del segundo polipropileno,

(ii) proporcionar un segundo polipropileno que es un copolímero aleatorio de propileno y dicho comonomero,

(iii) recuperar la composición de polipropileno que tiene un contenido total de comonomero que varía de 0,25 y 4,5% en peso basado en el peso total de dicha composición de polipropileno,

20 en donde las etapas (i) y (ii) se llevan a cabo polimerizando propileno y opcionalmente dicho comonomero en presencia de un catalizador de polimerización basado en metaloceno, preferiblemente con el mismo catalizador de polimerización basado en metaloceno.

En un aspecto adicional de la presente invención, la presente composición de polipropileno puede usarse para la producción de películas o artículos moldeados. También se proporciona un artículo que comprende una composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención.

25 Descripción detallada de la presente invención

La presente invención se ha descrito en términos de realizaciones específicas, que son ilustrativas de la invención y no deben interpretarse como limitativas. De manera más general, los expertos en la técnica apreciarán que la presente invención no está limitada por lo que se ha mostrado y/o descrito particularmente en este documento anteriormente. El uso de los verbos "comprende", "incluye", "se compone de", o cualquier otra variante, así como sus respectivas conjugaciones, no excluye la presencia de elementos distintos de los indicados. El uso del artículo "un", "uno, una" o "el, la" que precede a un elemento no excluye la presencia de una pluralidad de tales elementos. A lo largo de la presente solicitud, la expresión "copolímero aleatorio de polipropileno" puede usarse para indicar un "copolímero aleatorio de propileno y un comonomero" como se describió anteriormente.

La presente invención se refiere a una composición de polipropileno que comprende:

35 (A) un primer homopolímero de polipropileno o copolímero aleatorio (PPR1) que tiene un contenido de comonomero menor que el contenido de comonomero del segundo polipropileno,

(B) un segundo polipropileno (PPR2) que es un copolímero aleatorio de propileno y del comonomero.

La presente invención proporciona por lo tanto una composición de polipropileno que tiene distribución de comonomero bimodal, es decir, una primera fracción, 'A', que tiene un contenido de comonomero definido y una segunda fracción, 'B', que tiene un contenido de comonomero definido diferente y mayor que el contenido de comonomero de la fracción 'A'. Como se mencionó anteriormente, debido a la división en la distribución de comonomeros entre las dos fracciones 'A' y 'B' de la presente composición de polipropileno, las propiedades mecánicas de dicha composición de polipropileno se mejoran en comparación con una composición de polipropileno donde ambas fracciones tienen el mismo contenido de comonomero, es decir, distribución de comonomero monomodal. Las propiedades térmicas así como las propiedades ópticas de la presente composición de polipropileno también son excelentes en comparación con un polipropileno que tiene distribución de comonomero monomodal, si la comparación se realiza con el mismo contenido total de comonomero. Se señala aquí que cuando el primer polipropileno es un homopolímero de propileno, el contenido de comonomero es 0.

50 La composición de polipropileno tiene un contenido total de comonomero que varía de 0,25 y 4,5% en peso basado en el peso total de dicha composición de polipropileno.

La temperatura de fusión de la composición de polipropileno (T_m (PPR)) se define como

T_m (PPR) $165 - 6,9^*$ [contenido total de comonomero] $- 8,4^*$ [contenido de comonomero del primer polipropileno].

El contenido total de comonomero se refiere al contenido total de comonomero en la composición de polipropileno.

5 La diferencia entre la temperatura de fusión y la temperatura de cristalización de la composición de polipropileno oscila entre 27 y 33.

Además, la composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención tiene una fracción soluble en xileno (XS) de no más de 1,5% en peso medida de acuerdo con el método divulgado en la página 19, líneas 3 a 14.

10 Dicho comonomero es una alfa-olefina diferente de propileno. Preferiblemente, el comonomero se selecciona del grupo que consiste en etileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1 y 4-metil-1-penteno. Más preferiblemente, el comonomero se selecciona del grupo que consiste en etileno, buteno-1 y hexeno-1. Incluso más preferiblemente, el comonomero es etileno.

Preferiblemente, la presente invención proporciona una composición de polipropileno que comprende:

(A) un primer homopolímero de polipropileno o copolímero aleatorio (PPR1) que tiene un contenido de etileno menor que el contenido de etileno del segundo polipropileno,

15 (B) un segundo polipropileno (PPR2) que es un copolímero aleatorio, que tiene un segundo contenido de etileno;

en donde:

- dicha composición de polipropileno tiene un contenido total de etileno que varía de 0,25 y 4,5% en peso basado en el peso total de dicha composición de polipropileno,

- la temperatura de fusión de la composición de polipropileno (T_m (PPR)) se define como

20 T_m (PPR) $> 165 - 6,9^*$ [contenido total de etileno] $- 8,4^*$ [contenido de etileno del primer polipropileno],

- la diferencia entre la temperatura de fusión y la temperatura de cristalización de la composición de polipropileno oscila entre 27 y 33, y

- una fracción soluble en xileno (XS) de no más de 1,5% en peso medido de acuerdo con el método divulgado en la página 19, líneas 3 a 14.

25 Dicha composición de polipropileno tiene un contenido de regiodefectos que varía de 0,1% a 5% basado en el peso total de dicha composición de polipropileno. Preferiblemente, dicha composición de polipropileno tiene un contenido de regiodefectos que varía de 0,1% a 4,5%, más preferiblemente de 0,1% a 4,0%, incluso más preferiblemente de 0,1% a 3,5%, lo más preferiblemente de 0,1% a 3,0%, incluso lo más preferiblemente de 0,1% a 2,5% y en particular de 0,1% y 2,0%. El término contenido de regiodefectos se refiere al porcentaje de inserciones 2,1 con respecto al número total de moléculas de propileno en la cadena del polímero. El método para determinar el porcentaje de inserciones 2,1 se da en los métodos de prueba.

30 Como se mencionó anteriormente, la composición de polipropileno tiene un contenido total de comonomero que varía de 0,25 y 4,5% en peso basado en el peso total de dicha composición de polipropileno. Preferiblemente, el contenido total de comonomero es al menos 0,25% en peso, más preferiblemente al menos 1,0% en peso, incluso más preferiblemente al menos 1,5% en peso. Preferiblemente, el contenido de comonomero es como mucho 4,5% en peso, más preferiblemente como máximo 3,5% en peso, incluso más preferiblemente 3,0% en peso, lo más preferiblemente 2,5% en peso. El contenido de comonomero se puede determinar mediante espectroscopia de RMN ^{13}C como se describe en detalle en los ejemplos.

40 El primer polipropileno puede ser homopolímero de polipropileno o copolímero aleatorio de polipropileno. El primer polipropileno tiene un contenido de comonomero de 0 a menor que el contenido de comonomero del segundo polipropileno. El contenido de comonomero del segundo polipropileno se puede determinar de manera que sea igual a (el contenido de comonomero del primer polipropileno + al menos 0,5 y preferiblemente como máximo 8,0). Preferiblemente, el contenido de comonomero del segundo polipropileno = contenido de comonomero del primer polipropileno + al menos 0,75, preferiblemente al menos 1,4, más preferiblemente al menos 2,0, aún más preferiblemente al menos 2,5, lo más preferiblemente al menos 3,0, y como máximo 8,0.

45 Por lo tanto, dicho segundo polipropileno tiene un contenido de comonomero mayor que 1,5% en peso basado en el peso total del segundo polipropileno. Preferiblemente, dicho contenido de comonomero del segundo polipropileno, que es mayor que el contenido de comonomero del primer polipropileno, es al menos 1,5% en peso, más preferiblemente al menos 2,0% en peso, lo más preferiblemente al menos 2,5% en peso, y como máximo 8,0% en peso, preferiblemente como máximo 7,0% en peso, más preferiblemente como máximo 6,0% en peso, y lo más preferiblemente como máximo 5,5% en peso basado en el peso total del segundo polipropileno. En particular,

5 cuando el comonómero es etileno, el contenido de etileno del segundo polipropileno puede ser mayor que 1,5% en peso basado en el peso total del segundo polipropileno. Preferiblemente, dicho contenido de etileno del segundo polipropileno es al menos 1,5% en peso, más preferiblemente al menos 2,0% en peso, lo más preferiblemente al menos 2,5% en peso, y como máximo 8,0% en peso, preferiblemente como máximo 7,0% en peso, más preferiblemente como máximo 6,0% en peso, y lo más preferiblemente como máximo 5,5% en peso basado en el peso total del segundo polipropileno.

10 En particular, el contenido de comonómero del primer polipropileno puede variar de 0 a 3,5% basado en el peso total del primer polipropileno, preferiblemente de 0,5 a 3%, más preferiblemente de 0,5 a 2,0% basado en el peso total del primer polipropileno; y, en particular, el contenido de comonómero del segundo polipropileno puede variar de 1 a 5% basado en el peso total del segundo polipropileno, preferiblemente de 1,5 a 4,5%, más preferiblemente de 2,0 a 4,0% basado en el peso total del segundo polipropileno. Los intervalos mencionados anteriormente son particularmente adecuados cuando el comonómero es etileno.

15 Preferiblemente, dentro de dicha composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención, dicho primer polipropileno representa de 25 a 75% en peso basado en el peso de dicho primer y segundo polipropileno. Dentro de dicha composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención, dicho segundo copolímero aleatorio de polipropileno representa de 25 a 75% en peso basado en el peso de dicho primer y segundo polipropileno.

20 Dicha composición de polipropileno comprende al menos 70% en peso de dicho primer y segundo polipropileno basado en el peso total de dicha composición de polipropileno, preferiblemente al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 85% en peso o 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 95% en peso o 97% en peso, lo más preferiblemente al menos 99% en peso basado en el peso total de dicha composición de polipropileno.

25 Preferiblemente, dicha composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención puede tener una distribución de peso molecular, definida como Mw/Mn, es decir, la relación de peso molecular promedio en peso Mw y peso molecular promedio en número Mn de como máximo 4,0, más preferiblemente de como máximo 3,5, incluso más preferiblemente de como máximo 3,0, y lo más preferiblemente de 2,8 como máximo. Preferiblemente, dicha distribución del peso molecular es al menos 2,0, más preferiblemente al menos 2,5. Los pesos moleculares se pueden determinar por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), frecuentemente también denominada cromatografía de permeación en gel (GPC), como se describe en detalle en los ejemplos.

30 Preferiblemente, dicha composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención puede tener una temperatura de fusión que varía de 130°C a 170°C, midiéndose dicha temperatura de fusión mediante DSC a una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

35 Preferiblemente, la composición de polipropileno tiene al menos dos picos representativos de su temperatura de fusión cuando dicha temperatura de fusión se mide mediante DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, dichos al menos dos picos comprendidos entre 110°C y 170°C. La reducción de la velocidad de calentamiento tradicional de 20°C/min de la medición de DSC permite separar la contribución de dicho primer polipropileno y el segundo polipropileno que tienen diferentes temperaturas de fusión debido a su contenido de comonómero respectivo. Por lo tanto, a baja velocidad de calentamiento, por ejemplo, 10°C/min, la temperatura de fusión de dicha composición de polipropileno puede incluir la temperatura de fusión de dicho primer polipropileno y de dicho segundo polipropileno.

40 Dicha composición de polipropileno tiene un índice de fluidez en estado fundido que varía de 1 a 200 g/10 min, preferiblemente de 1 a 100 g/10 min, más preferiblemente que varía de 10 a 50 g/10 min, más preferiblemente que varía de 20 a 40 g/10 minutos; los valores del índice de fluidez en estado fundido medidos de acuerdo con la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg).

45 Preferiblemente, el índice de fluidez en estado fundido del primer polipropileno puede variar de 1 a 1.000 g/10 min, preferiblemente, de 1 a 800 g/10 min, más preferiblemente de 1 a 500 g/10 min, incluso más preferiblemente de 1 a 200 g/10 min, más preferiblemente de 1 a 100 g/10 min; los valores del índice de fluidez en estado fundido medidos de acuerdo con la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg).

50 Preferiblemente, el índice de fluidez en estado fundido del segundo polipropileno puede variar de 1 a 500 g/10 min, preferiblemente de 1 a 200 g/10 min, más preferiblemente de 1 a 100 g/10 min, más preferiblemente de 8 a 45 g/10 min; los valores del índice de fluidez en estado fundido medidos de acuerdo con la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg). Alternativamente, cuando el segundo polipropileno se prepara sin aislarlo, el índice de fluidez en estado fundido del mismo puede determinarse mediante la siguiente ecuación (I):

$$\text{Log (MFIR}_2\text{)} = (\text{log (MFI)} - \% R_1 \text{log (MFIR}_1\text{)}) / (1 - \% R_1) \quad (\text{I})$$

55 en donde MFIR₂ se refiere al índice de fluidez en estado fundido del segundo polipropileno, MFI se refiere al índice de fluidez en estado fundido de la composición de polipropileno, MFIR₁ se refiere al índice de fluidez en estado fundido del primer polipropileno y % R₁ se refiere al porcentaje del primer polipropileno en la composición de polipropileno.

Preferiblemente, dicha composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención tiene una fracción soluble en xileno menor al 5% en peso basado en el peso total de dicha composición de polipropileno, preferiblemente menor al 3% en peso, más preferiblemente menor al 2% en peso.

5 Preferiblemente, dicha composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención puede tener una resistencia al impacto izod con muesca inferior a 10 kJ/m², más preferiblemente inferior a 5 kJ/m², lo más preferiblemente entre 3,0 y 4,0 kJ/m².

10 Preferiblemente, dicha composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención puede tener valores de turbidez inferiores a 20%, más preferiblemente inferiores a 15%, lo más preferiblemente entre 5 y 15% para una placa de 1 mm de espesor. Los valores de turbidez se obtienen basado en una composición de polipropileno que contiene un agente clarificante.

Preferiblemente, dicha composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención puede tener un alargamiento hasta ruptura mayor al 500%, medido de acuerdo con la norma ISO 527.

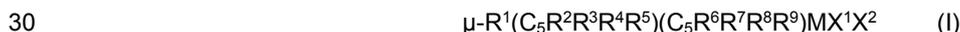
Preferiblemente, dicha composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención puede tener una restricción en el rendimiento superior a 30,3 MPa, medida de acuerdo con la norma ISO 527.

15 Preferiblemente, dicha composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención puede tener un módulo de flexión de al menos 1.000 MPa, preferiblemente al menos 1.100 MPa, midiendo el módulo de flexión a 23°C de acuerdo con la norma ISO 178.

20 La composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención se puede obtener polimerizando propileno y al menos un comonómero, preferiblemente etileno, con un catalizador de polimerización basado en metaloceno. Preferiblemente, la preparación de la presente composición de polipropileno puede comprender la polimerización de dichos primero y segundo copolímeros aleatorios de polipropileno en dos zonas de reacción separadas, preferiblemente con el mismo catalizador de polimerización basado en metaloceno.

25 Preferiblemente, el catalizador de polimerización basado en metaloceno comprende un componente de metaloceno puenteado, un agente activador que tiene una acción alquilante y/o ionizante y opcionalmente un soporte. Dichos catalizadores de polimerización basados en metaloceno son generalmente conocidos en la técnica. Los catalizadores de polimerización basados en metaloceno usados en la presente memoria proporcionan a la presente composición de polipropileno un contenido de regiodefectos como se describió anteriormente.

El componente de metaloceno usado para preparar el polipropileno de metaloceno puede ser cualquier metaloceno con puente conocido en la técnica. Preferiblemente es un metaloceno representado por la siguiente fórmula general.



en donde

- el puente R¹ es -(CR¹⁰R¹¹)_p- o -(SiR¹⁰R¹¹)_p- con p = 1 o 2, preferiblemente es -(SiR¹⁰R¹¹)-;

- M es un metal seleccionado entre Ti, Zr y Hf, preferiblemente es Zr;

35 - X¹ y X² se seleccionan independientemente del grupo que consiste en halógeno, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₅, alquilarilo con alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₆-C₁₅;

- R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ son cada uno independientemente seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₅-C₇, arilo C₆-C₁₅, alquilarilo con alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₆-C₁₅, o cualquiera de los dos R vecinos pueden formar un anillo cíclico C₄-C₁₀ saturado o no saturado; cada R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ puede a su vez ser sustituido de la misma manera.

40 Los componentes de metaloceno preferidos están representados por la fórmula general (I), en donde

- el puente R¹ es SiR¹⁰R¹¹;

- M es Zr;

- X¹ y X² se seleccionan independientemente del grupo que consiste en halógeno, hidrógeno y alquilo C₁-C₁₀; y

45 - (C₅R²R³R⁴R⁵) y (C₅R⁶R⁷R⁸R⁹) son indenilo de fórmula general C₉R¹²R¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶R¹⁷R¹⁸R¹⁹, en donde R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₅-C₇, arilo C₆-C₁₅ y alquilarilo con alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₆-C₁₅ o cualquiera de los dos R vecinos puede formar un anillo C₄-C₁₀ cíclico saturado o no saturado;

- R¹⁰ y R¹¹ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₅-C₇ y arilo C₆-C₁₅, o R¹⁰ y R¹¹ pueden formar un anillo cíclico C₄-C₁₀ saturado o no saturado; y

- cada R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ pueden a su vez ser sustituidos de la misma manera.

Se ha identificado sorprendentemente que los polipropilenos producidos con los compuestos de metaloceno preferidos tienen un contenido muy bajo de compuestos orgánicos volátiles (VOC) incluso a muy baja viscosidad.

Los metalocenos particularmente adecuados son aquellos que tienen simetría C₂.

5 Ejemplos de metalocenos particularmente adecuados son:

- dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(ciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(2-metil-ciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(3-metil-ciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(3-tert-butil-ciclopentadienil)zirconio,

10 - dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(3-tert-butil-5-metil-ciclopentadienil)zirconio,

- dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(2,4-dimetil-ciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(indenil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(2-metil-indenil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(3-metil-indenil)zirconio,

15 - dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(3-tert-butil-indenil)zirconio,

- dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(4,7-dimetil-indenil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(tetrahidroindenil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(benzindenil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(3,3'-2-metil-benzindenil)zirconio,

20 - dicloruro de dimetilsilano-diil-bis(4-fenil-indenil)zirconio,

- dicloruro de etileno-bis(indenil)zirconio,
- dicloruro de etileno-bis(tetrahidroindenil)zirconio,
- dicloruro de isopropilideno-bis(3-tert-butil-5-metil-ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio.

25 El metaloceno se puede soportar de acuerdo con cualquier método conocido en la técnica. En el caso de que esté soportado, el soporte usado en la presente invención puede ser cualquier sólido orgánico o inorgánico, particularmente soportes porosos tales como talco, óxidos inorgánicos, arcillas y minerales arcillosos, compuestos estratificados de intercambio iónico, compuestos de tierra de diatomeas, zeolitas o un material de soporte resinoso, tal como una poliolefina, por ejemplo. Preferiblemente, el material de soporte es un óxido inorgánico en su forma finamente dividida. Los óxidos inorgánicos específicos incluyen sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio y

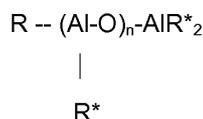
30 óxido de zirconio, por ejemplo. Preferiblemente, el soporte inorgánico puede comprender sílice y/o óxido de aluminio. El soporte inorgánico puede comprender de 10 a 100% en peso de sílice y/o preferiblemente de 10 a 100% en peso de óxido de aluminio.

35 En una realización preferida, el catalizador de polimerización basado en metaloceno puede comprender un agente activador seleccionado entre alquil aluminio, alumoxanos y compuestos que contienen boro. El agente activador puede ser un alquil aluminio representado por la fórmula AlR^{*}_nX_{3-n} en donde R^{*} es un alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, n es un número entero entre 0 y 3 y X es un halógeno. El alquil aluminio preferido puede ser triisobutilaluminio (TIBAL) o trietilaluminio (TEAL). El alquil aluminio se puede usar en combinación con un perfluoroborato, por ejemplo, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] o [Me₂NPhH][B(C₆F₅)₄]. Por ejemplo, usando una combinación de [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/TIBAL o de [Me₂NPhH][B(C₆F₅)₄]/TIBAL.

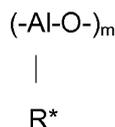
40 Los agentes adecuados que contienen boro también pueden usarse para activar el componente de metaloceno puenteado para formar un catalizador de polimerización basado en metaloceno. Estos incluyen, por ejemplo, un boronato de trifenilcarbenio tal como tetraquis(pentafluorofenil)borato-trifenilcarbenio como se divulga en el documento EP-A-0427696, o aquellos de fórmula general [L'-H]⁺[BAR¹Ar²X³X⁴]⁻ como se describe en el documento EP-A-0277004 (página 6, línea 30 a la página 7, línea 7). La cantidad de agente de activación que contiene boro se

45 selecciona para obtener una relación B/M de 0,5 a 5, preferiblemente de aproximadamente 1.

El agente activador puede ser un aluminoxano y puede comprender alquil aluminoxanos oligoméricos lineales y/o cíclicos representados por la fórmula



para aluminoxanos oligoméricos, lineales y por fórmula



5 para aluminoxano cíclico oligomérico, en donde n es 1-40, preferiblemente 1-20, m es 3-40, preferiblemente 3-20 y R* es un grupo alquilo C₁-C₈ y preferiblemente metilo o isobutilo. Preferiblemente, el agente activador se selecciona de metilaluminoxano (MAO) y etilaluminoxano. Más preferiblemente, el agente activador es MAO. La cantidad de agente activador se selecciona para obtener una relación Al/M de 10 a 10.000, preferiblemente de 100 a 10.000, más preferiblemente de 200 a 4.000, incluso más preferiblemente de 500 a 3.000, lo más preferiblemente de 1.000 a 3.000. La cantidad de agente activador depende de su naturaleza.

10 El catalizador de polimerización basado en metaloceno puede comprender un secuestrante que puede seleccionarse del grupo que consiste en alquil aluminio representado por la fórmula AIR*_nX_{3-n} en donde R* es un alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, n es un número entero entre 0 y 3 y X es un halógeno; o aluminoxano. Dicho secuestrante puede ser, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tris-n-octilaluminio, tetraisobutilaluminóxano, dietilzinc, tris-n-hexilaluminio, dietilcloroaluminio o MAO. Normalmente, el secuestrante se agrega después de la activación del componente de metaloceno con el agente activador. Preferiblemente, el secuestrante es diferente del agente activador.

15 Preferiblemente, la composición de polipropileno comprende al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en agentes nucleantes, agentes antiestáticos, auxiliares de procesamiento y mezclas de cualquiera de estos, tales como una mezcla de agente o agentes nucleantes y agente o agentes antiestáticos o una mezcla de agente o agentes de nucleación y un auxiliar o auxiliares de procesamiento o una mezcla de agente o agentes antiestáticos y un auxiliar o auxiliares de procesamiento o una combinación de los tres. Los ejemplos de agentes de nucleación, agentes antiestáticos y auxiliares de procesamiento se divulgan en el documento WO2012/072776 (página 11, línea 4 - página 16, línea 16).

20 En una realización, el polipropileno de la invención también puede comprender aditivos adicionales, tales como, a modo de ejemplo, antioxidantes, fotoestabilizadores, secuestrantes ácidos, lubricantes y colorantes. Puede encontrarse una descripción general de tales aditivos en el *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers.

30 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar una composición de polipropileno. Dicho proceso comprende las etapas de:

- (i) proporcionar un primer polipropileno que tiene un contenido de comonomero de 0 a menor que el contenido de comonomero del segundo polipropileno,
- (ii) proporcionar un segundo polipropileno que es un copolímero aleatorio de propileno y dicho comonomero,
- 35 (iii) recuperar la composición de polipropileno que tiene un contenido total de comonomero que varía de 0,25 y 4,5% en peso basado en el peso total de dicha composición de polipropileno.

40 Cada uno de dichos primer y segundo polipropileno tiene al menos 0,1% de contenido de regiodefectos. Cada uno de dichos primer y segundo polipropileno se prepara en presencia de un catalizador de metaloceno. Preferiblemente, la composición de polipropileno obtenida en la etapa (iii) tiene un contenido de regiodefectos que varía de 0,1% a 5% basado en el peso total de dicha composición de polipropileno. Preferiblemente, dicha composición de polipropileno puede tener un contenido de regiodefectos que varía de 0,1% a 4,5%, más preferiblemente de 0,1% a 4,0%, incluso más preferiblemente de 0,1% a 3,5%, lo más preferiblemente de 0,1% a 3,0%, incluso más preferiblemente de 0,1% a 2,5% y en particular de 0,1% y 2,0%.

45 El primer polipropileno y el segundo polipropileno proporcionados en las etapas (i) y (ii) del presente proceso se preparan polimerizando propileno y, si lo hay, el comonomero en presencia de un catalizador de polimerización basado en metaloceno como se describió anteriormente.

5 La polimerización de propileno y de dicho comonómero en presencia de un catalizador de polimerización basado en metalloceno se puede llevar a cabo de acuerdo con técnicas conocidas en uno o más reactores de polimerización. La cantidad de comonómero inyectado en dichos uno o más reactores de polimerización puede determinarse de manera que se obtenga el contenido de comonómero requerido en dicho primer polipropileno y en dicho segundo polipropileno.

La adición de hidrógeno en el medio de polimerización se puede controlar para preparar dicha composición de polipropileno. La cantidad de hidrógeno agregado se determina para obtener los valores de índice de fluidez en estado fundido requeridos.

10 El proceso de polimerización puede llevarse a cabo en solución, suspensión o fase gaseosa. El proceso de suspensión se puede llevar a cabo en un reactor adecuado para tales procesos, tales como reactores de tanque de agitación continua (CSTR) o reactores de circuito cerrado para suspensiones (en particular reactores de circuito cerrado completo para líquidos). La presión en el reactor puede variar de 0,5 a 50 bares, preferiblemente de 5 a 40 bares.

15 Preferiblemente, dos o más reactores, o dos o más zonas de reacción del mismo reactor, se pueden conectar en serie o en paralelo, más preferiblemente en serie, para producir una composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención que tenga distribución de comonómero bimodal. Preferiblemente, el catalizador de polimerización basado en metalloceno usado en cada reactor puede ser el mismo.

20 Como se mencionó anteriormente, dicho comonómero usado en el presente proceso es una alfa-olefina diferente de propileno. Preferiblemente, el comonómero se selecciona del grupo que consiste en etileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1 y 4-metil-1-penteno. Más preferiblemente, el comonómero se selecciona del grupo que consiste en etileno, buteno-1 y hexeno-1. Incluso más preferiblemente, el comonómero es etileno.

En un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo que comprende una composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención.

25 En un cuarto aspecto de la presente invención, la composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención es adecuada para la producción de películas o artículos moldeados.

Métodos de prueba

El índice de fluidez en estado fundido (MFI) del primer y segundo copolímeros aleatorios de polipropileno y las composiciones de polipropileno se determinan de acuerdo con la norma ISO1133, condición L, a 230°C y 2,16 kg.

30 Los pesos moleculares se determinan por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) a alta temperatura (145°C). Se disuelve una muestra de 10 mg de polipropileno a 160°C en 10 mL de triclorobenceno (grado técnico) durante 1 hora. Las condiciones analíticas para el GPCV 2000 de WATERS son:

- Volumen de inyección: +/- 400 µL

- Preparación automática de la muestra y temperatura del inyector: 160°C

- Temperatura de la columna: 145°C

35 - Temperatura del detector: 160°C

- Conjunto de columnas: 2 Shodex AT-806MS y 1 Styragel HT6E

- Velocidad de flujo: 1 mL/min

- Detector: detector de infrarrojos (2.800-3.000 cm⁻¹)

- Calibración: estándares precisos de poliestireno (disponibles comercialmente)

40 - Cálculo para polipropileno: Basado en la relación Mark-Houwink ($\log_{10}(\text{MPP}) = \log_{10}(\text{Mps}) - 0,25323$); corte en el extremo de bajo peso molecular a $M_{\text{PP}} = 1.000$.

La distribución del peso molecular (MWD) se calcula entonces como M_w/M_n .

45 El análisis de RMN ¹³C se realiza usando un espectrómetro de RMN Bruker de 400 MHz en condiciones tales que la intensidad de la señal en el espectro sea directamente proporcional al número total de átomos de carbono contribuyentes en la muestra. Tales condiciones son bien conocidas por la persona experta e incluyen, por ejemplo, suficiente tiempo de relajación, etc. En la práctica, la intensidad de una señal se obtiene a partir de su integral, es decir, el área correspondiente. Los datos se obtienen usando desacoplamiento de protones, 4.000 escaneos por espectro, un retraso de repetición de pulso de 20 segundos y un ancho espectral de 26.000 Hz. La muestra se prepara disolviendo una cantidad suficiente de polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, 99%, grado espectroscópico) a 130°C y agitación ocasional para homogeneizar la muestra, seguido de la adición de

50

hexadeuterobenceno (C_6D_6 , grado espectroscópico) y una cantidad menor de hexametildisiloxano (HMDS, 99,5% o más), con HMDS sirviendo como patrón interno. Para dar un ejemplo, se disuelven aproximadamente 200 mg de polímero en 2,0 mL de TCB, seguido de la adición de 0,5 mL de C_6D_6 y de 2 a 3 gotas de HMDS.

5 Después de la adquisición de datos, los desplazamientos químicos se refieren a la señal del estándar interno de HMDS, al que se le asigna un valor de 2,03 ppm.

La isotacticidad se determina por análisis de RMN ^{13}C en el polímero total. En la región espectral de los grupos metilo, las señales correspondientes a las pentadas mmmm, mmmr, mmrr y mrrm se asignan usando datos publicados, por ejemplo, A. Razavi, Macromol. Symp., Vol. 89, páginas 345-367. Solo las pentadas mmmm, mmmr, mmrr y mrrm se toman en consideración debido a la débil intensidad de las señales correspondientes a las pentadas restantes. Para la señal relacionada con la pentada mmrr, se realiza una corrección por su superposición con una señal de metilo relacionada con las inserciones 2,1. El porcentaje de pentadas mmmm se calcula de acuerdo con

$$\% \text{ mmmm} = \text{ÁREAmmmm} / (\text{ÁREAmmmm} + \text{ÁREAmmmr} + \text{ÁREAmrrr} + \text{ÁREAmrrm}) * 100$$

15 El contenido de regiodefectos en la composición de polipropileno es el porcentaje de inserciones 2,1 en la composición de polipropileno. La determinación del porcentaje de inserciones 2,1 se detalla en este documento con respecto al etileno como comonomero, pero se puede aplicar con otros comonomeros.

La determinación del porcentaje de inserciones 2,1 para un copolímero aleatorio de metaloceno de propileno y etileno se determina mediante dos contribuciones:

(i) el porcentaje de inserciones 2,1 como se definió anteriormente para el homopolímero de propileno, y

(ii) el porcentaje de inserciones 2,1, en donde el propileno con insertos 2,1 se encuentra junto a un etileno,

20 por lo que el porcentaje total de inserciones 2,1 corresponde a la suma de estas dos contribuciones. Para un homopolímero de propileno de metaloceno, las señales correspondientes a las inserciones 2,1 se identifican con la ayuda de datos publicados, por ejemplo H.N. Cheng, J. Ewen, Makromol. Chem., Vol. 190 (1989), páginas 1931-1940. Una primera área, ÁREA1, se define como el área promedio de las señales correspondientes a inserciones 2,1. Una segunda área, ÁREA2, se define como el área promedio de las señales correspondientes a inserciones 1,2. 25 La asignación de las señales relacionadas con las inserciones 1,2 es bien conocida por el experto en la materia y no necesita explicación adicional. El porcentaje de inserciones 2,1 se calcula de acuerdo con

$$\text{Inserciones 2,1 (en \%)} = \text{ÁREA1} / (\text{ÁREA1} + \text{ÁREA2}) * 100$$

con el porcentaje en inserciones 2,1 que se presenta como el porcentaje molar de propileno insertado en 2,1 con respecto al propileno total.

30 Las asignaciones de la señal para el caso (ii) pueden realizarse usando espectros de referencia o haciendo referencia a la literatura publicada.

El contenido total de etileno (% en peso de C2) con relación al peso total del polímero de propileno se determina por análisis de RMN de gránulos de acuerdo con el método descrito por G.J. Ray et al. en Macromolecules, Vol. 10, No. 4, 1977, páginas 773-778 o alternativamente.

35 Las temperaturas de fusión y cristalización, T_m y T_c respectivamente, se miden en un instrumento DSC Q2000 de TA Instruments basada en la norma ISO 3146. Para borrar el historial térmico, las muestras se calientan primero a 200°C y se mantienen a 200°C durante un periodo de tiempo de 3 minutos. Las temperaturas de fusión T_m se determinan luego con velocidades de calentamiento de 20°C/min o 10°C/min y velocidades de enfriamiento de 20°C/min. Las temperaturas de cristalización T_c se determinan luego con velocidades de calentamiento y 40 enfriamiento de 20°C/min.

El módulo de flexión se determinó de acuerdo con la norma ISO 178:2001.

La resistencia al impacto izod con muescas se determinó de acuerdo con la norma ISO 180/A:2000 a 23°C.

Se midió la turbidez de acuerdo con la norma ISO 14782:1999 en placas moldeadas por inyección que tenían un espesor de 1 mm.

45 La restricción en el rendimiento se determinó de acuerdo con la norma ISO 527.

El alargamiento hasta ruptura se determinó de acuerdo con la norma ISO 527.

Los solubles en xileno (XS), es decir, la fracción soluble en xileno, se determinó de la siguiente manera: se pesan entre 4,5 y 5,5 g de polímero de propileno en un matraz y se añaden 300 mL de xileno. El xileno se calienta bajo agitación a reflujo durante 45 minutos. La agitación se continúa durante 15 minutos sin calentamiento. El matraz se 50 coloca luego en un baño de termostato ajustado a 25°C +/- 1°C durante 1 hora. La solución se filtra a través del

papel de filtro Whatman No. 4 y se recogen 100 mL de disolvente. El disolvente se evapora luego y el residuo se seca y pesa. El porcentaje de solubles en xileno ("XS"), es decir, la cantidad de la fracción soluble en xileno, se calcula a continuación de acuerdo con:

$$XS \text{ (en \% en peso)} = \text{Peso del residuo} / \text{peso total inicial de PP} * 100$$

5 con todos los pesos en la misma unidad, como por ejemplo en gramos.

Ejemplos

La presente invención se ejemplifica con, pero no se limita a, etileno como comonomero.

10 Las composiciones de polipropileno de los ejemplos 1 a 3 fueron de acuerdo con la presente invención y se produjeron por el método de polimerización estándar en un reactor que comprende dos zonas de reacción interconectadas usando un catalizador de metaloceno con un dicloruro de bis(indenil)zirconio puenteado con dimetilsililo como componente de metaloceno. Para cada ejemplo, el contenido de comonomero en cada copolímero aleatorio de polipropileno varía y se determina de manera que aumente la diferencia absoluta entre el contenido de comonomero del primer copolímero aleatorio de polipropileno y el contenido de comonomero del segundo copolímero aleatorio de polipropileno, es decir, que da lugar a un aumento de la división en la distribución de etileno en la composición de polipropileno así producida. El contenido de hidrógeno en cada reactor se introduce para obtener el índice de fluidez en estado fundido deseado. Las composiciones de polipropileno de los ejemplos 1 a 3 tienen un contenido de regiodefectos que varía de 0,5 a 1,5% basado en el peso total de la composición de polipropileno.

20 El ejemplo comparativo 4 se prepara en las mismas condiciones de polimerización aparte del contenido de comonomero que está adaptado para producir el primero y segundo copolímeros aleatorios de polipropileno que tienen el mismo contenido de comonomero.

Los resultados y propiedades de las composiciones de polipropileno se reportan en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Índice de fluidez en estado fundido de PPR1 (g/10 min)	28	36	48	49
Contenido de etileno de PPR1 ^a (% en peso)	2,2	1,4	1,1	0,9
% de PPR1 en la composición de PP	66	65	67	69
Contenido de etileno de PPR2 ^b (% en peso)	2,2	3,3	3,4	3,9
Índice de fluidez en estado fundido de PPR2 (g/10 min)	27	25	19	20
División en la distribución de etileno ^d	0	+ 1,9	+ 2,3	+ 3,0
Índice de fluidez en estado fundido de la composición de PP ^c (g/10 min)	26	23	26	28
Contenido total de etileno (% en peso)	2,2	2,1	1,9	1,8
Fracción soluble en xileno (% en peso)	1	0,8	0,9	0,7
Turbidez (%)	6,5	8,1	8,8	13,3
Módulo de flexión (MPa)	1.190	1.199	1.254	1.250
Izod 23°C (kJ/m ²)	4,1	3,9	3,8	3,6
Restricción en el rendimiento (MPa)	30,1	30,6	31,8	31,9
Alargamiento hasta la ruptura (%)	500	> 500	> 500	> 500

25 ^a PPR1 es el primer copolímero aleatorio de polipropileno, ^b PPR2 es el segundo copolímero aleatorio de polipropileno, ^c composición de PP es la composición de polipropileno que comprende PPR1 y PPR2; ^d división en la distribución de etileno = contenido de etileno de PPR2 - contenido de etileno de PPR1.

5 Las propiedades mecánicas de las composiciones de polipropileno de acuerdo con la presente invención (Ejemplos 1-3) mejoraron cuando el contenido de etileno en cada polipropileno es diferente en lugar de ser el mismo (véase el ejemplo comparativo 4). De hecho, el módulo de flexión, la restricción en el rendimiento y el alargamiento hasta ruptura de las composiciones de polipropileno de acuerdo con la presente invención se mejoraron en comparación con la composición de polipropileno del ejemplo comparativo 4.

Además, los valores de turbidez fueron inferiores a 13% para las composiciones de polipropileno de acuerdo con la presente invención. Los valores de resistencia al impacto Izod para las composiciones de polipropileno de acuerdo con la presente invención varían de 3,6 a 3,9 kJ/m².

10 También se observó que Tm y Tc se incrementaron con el aumento en la división en la distribución de etileno. La Tabla 2 reporta las temperaturas de fusión y cristalización de las composiciones de polipropileno de acuerdo con la presente invención y de la composición de polipropileno de acuerdo con el ejemplo comparativo 4. Las composiciones de polipropileno de los ejemplos 5-6 de acuerdo con la presente invención se prepararon de acuerdo con el mismo proceso de polimerización descrito anteriormente para los ejemplos 1 a 3.

Tabla 2

	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo 2	Ejemplo 5	Ejemplo 3	Ejemplo 6
Contenido de etileno de PPR1 (% en peso)	2,2	1,1	0,9	0,9	0,7
% de PPR1 en la composición de PP	66	67	65	69	70
Contenido de etileno de PPR2 (% en peso)	2,2	3,4	3,5	3,9	5,1
División en la distribución de etileno	0	+ 2,3	+ 2,6	+ 3,0	+ 4,4
Contenido total de etileno (% en peso)	2,2	1,9	1,8	1,8	2
Temperatura de fusión (°C) ^a	137	144	146	146	149
Temperatura de cristalización (°C) ^b	106	111	112	117	118

15 ^a determinado por DSC a 20°C/min; ^b determinado por DSC a 20°C/min

20 El aumento de la temperatura de cristalización es de suma importancia para reducir el tiempo del ciclo de las resinas de moldeo por inyección de polipropileno. De hecho, la temperatura de cristalización del ejemplo 6 (que tiene una división en la distribución de etileno de +4,4) fue 12°C mayor que la temperatura de cristalización del ejemplo comparativo 4. En las máquinas de moldeo por inyección, la resina de polipropileno se funde a temperaturas alrededor de 250° C y se enfría a una temperatura inferior a la temperatura de cristalización antes de ser expulsada de las máquinas. Al usar resinas de polipropileno que tienen una temperatura de cristalización más alta, se reducirá el tiempo necesario para enfriar las resinas después de la inyección, lo que permite el aumento de la productividad. Por lo tanto, una temperatura de cristalización más alta favorece la procesabilidad, principalmente el rendimiento y también mejora la rigidez de la composición de polipropileno sin afectar negativamente las propiedades de impacto y turbidez. Los ejemplos 1 a 6 y el ejemplo comparativo 4 contienen el mismo paquete de aditivos y solo se diferencian por la composición de polipropileno. Se llevaron a cabo ejemplos en presencia de 1.850 ppm de DMDBS (Millad® 3988i) que es un agente clarificante.

25

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polipropileno (PPR) que comprende:
 - (A) un primer homopolímero de polipropileno o copolímero aleatorio (PPR1) que tiene un contenido de comonomero de 0 a menor que el contenido de comonomero del segundo polipropileno,
 - 5 (B) un segundo polipropileno (PPR2) que es un copolímero aleatorio de propileno y del comonomero;

en donde:

 - dicha composición de polipropileno tiene un contenido total de comonomero que varía entre 0,25 y 4,5% en peso basado en el peso total de dicha composición de polipropileno,
 - dicho comonomero es una alfa-olefina diferente del propileno,
 - 10 - la temperatura de fusión, medida por DSC basada en la norma ISO 3146, de la composición de polipropileno (T_m (PPR)) se define como

$$T_m \text{ (PPR)} > 165 - 6,9 * [\text{contenido total de comonomero}] - 8,4 * [\text{contenido de comonomero del primer polipropileno}],$$
 - la diferencia entre la temperatura de fusión y la temperatura de cristalización, ambas medidas por DSC, de la composición de polipropileno oscila entre 27 y 33,
 - 15 - una fracción soluble en xileno (XS) de no más de 1,5% en peso, y,
 - dicha composición de polipropileno tiene un índice de fluidez en estado fundido que varía de 20 a 200 g/10 min, preferiblemente de 20 a 100 g/10 min, más preferiblemente de 20 a 50 g/10 min; más preferiblemente de 20 a 40 g/10 min; los valores del índice de fluidez en estado fundido medidos de acuerdo con la norma ISO 1133 a 230°C, bajo una carga de 2,16 kg.
- 20 2. Una composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el contenido de regiodefectos varía de 0,1% a 5%.
3. Una composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho comonomero es etileno.
4. Una composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el índice de fluidez en estado fundido del primer polipropileno es mayor que el índice de fluidez en estado fundido del segundo polipropileno; los valores del índice de fluidez en estado fundido medidos de acuerdo con la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg).
- 25 5. Una composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el índice de fluidez en estado fundido del primer polipropileno tiene un índice de fluidez en estado fundido que varía de 1 a 200 g/10 min y dicho segundo polipropileno tiene un índice de fluidez en estado fundido que varía de 1 a 200 g /10 minutos.
- 30 6. Una composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un módulo de flexión mayor que 1.000 MPa, midiéndose el módulo de flexión a 23°C de acuerdo con la norma ISO 178.
7. Una composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una resistencia al impacto Izod con muescas entre 3,0 y 4,0 kJ/m².
- 35 8. Un proceso para la preparación de la composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las etapas de:
 - (iv) proporcionar un primer polipropileno que tiene un contenido de comonomero de 0 a menor que el contenido de comonomero del segundo polipropileno,
 - 40 (v) proporcionar un segundo polipropileno que es un copolímero aleatorio de propileno y del comonomero,
 - (vi) recuperar la composición de polipropileno que tiene un contenido total de comonomero que varía de 0,25 y 4,5% en peso basado en el peso total de dicha composición de polipropileno,

en donde las etapas (i) y (ii) se llevan a cabo polimerizando propileno y, si está presente, el comonomero en presencia de un catalizador de polimerización basado en metaloceno.
- 45 9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación previa, en donde dicho contenido de comonomero del primer polipropileno es inferior al 3,5% en peso basado en el peso total del primer polipropileno.

10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 8 o 9, en donde el contenido de comonomero del segundo polipropileno es mayor que 1,5% en peso y es como máximo 8,0% en peso, preferiblemente varía de 1,5 a 6,0% en peso basado en el peso total del segundo polipropileno
- 5 11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 8 a 10, en donde la etapa (iii) se lleva a cabo mezclando dicho primer polipropileno y dicho segundo polipropileno o mezclando dicho primer polipropileno con el segundo polipropileno simultáneamente con la preparación del mismo.
12. Un polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, obtenido mediante el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11.
- 10 13. Un artículo que comprende una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
14. Uso de una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para la producción de películas o artículos moldeados.