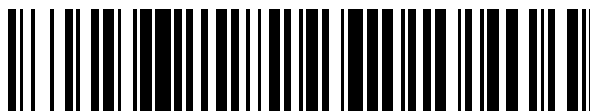


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 459**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2013 E 17200611 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 3296331**

54 Título: **Polipropileno con bajo contenido de cenizas**

30 Prioridad:

**07.08.2012 EP 12179546**

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

**12.06.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NESSL, WOLFGANG;  
GLOGER, DIETRICH;  
HORILL, THOMAS;  
SANDHOLZER, MARTINA y  
POTTER, GREGORY**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 716 459 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Polipropileno con bajo contenido de cenizas

La presente invención se refiere a la fabricación de polipropileno que tiene un bajo contenido de cenizas.

5 El polipropileno se usa en muchas aplicaciones y es, por ejemplo, el material de elección en el campo de los condensadores de película, ya que su cadena carece de cualquier tipo de grupos polares que se orienten bajo tensión de campo eléctrico. Como resultado, el polipropileno posee intrínsecamente un factor de pérdida bajo y una resistividad de alto volumen. Estas propiedades, combinadas con una constante dieléctrica relativamente alta y un carácter de autorreparación en el condensador, así como buenas propiedades mecánicas, como la alta temperatura de fusión y la alta rigidez, hacen que el polipropileno sea tan valioso en este campo técnico. Sin embargo, en el caso de que se haya  
10 empleado un catalizador Ziegler-Natta durante la fabricación del polipropileno, generalmente la película dieléctrica hecha de tal polipropileno contiene cantidades considerables de residuos polares, como cloro, aluminio, titanio, magnesio o silicio procedentes del catalizador Ziegler-Natta usado. Estos residuos disminuyen la resistividad, es decir, aumentan la conductividad de los polímeros, haciendo que el polímero sea inadecuado para ser usado como tal en aplicaciones, donde se necesita una conductividad muy baja, como en las películas para condensadores. Por  
15 consiguiente, para hacer que el polipropileno sea comercialmente atractivo en este campo técnico, debe ser difícilmente purificado, generalmente lavado para eliminar los residuos no deseados del material polimérico, un proceso que requiere mucho tiempo y es costoso. Generalmente, la purificación del polímero se lleva a cabo en una etapa adicional después de la última etapa de polimerización. En consecuencia, el polímero de la última etapa de polimerización se conduce a una etapa de lavado, donde los residuos del catalizador se disuelven del material polimérico. El líquido de lavado usado generalmente comprende disolventes de hidrocarburos orgánicos que tienen  
20 grupos polares, como grupos hidroxilo, por ejemplo, propanol.

El documento JP 2007 119747 A describe un polímero de propileno que tiene un contenido de etileno entre 0,01 y 0,4 % en peso, un punto de fusión de 150 a 165 °C y un MFR<sub>2</sub> entre 1 y 10 g/10 min.

25 La gran cantidad de residuos se debe a varios factores, en la que la productividad juega un papel central. En caso de que la productividad del catalizador usado sea alta durante el proceso de polimerización, se pueden emplear cantidades más bajas de catalizador y, por lo tanto, se puede reducir la cantidad de residuos no deseados.

La presente invención se refiere a un copolímero de etileno-propileno (E-PP) que tiene

30 (a) un índice de fluidez (MFR<sub>2</sub>) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,5 a 7,0 g/10 min,  
(b) una temperatura de fusión T<sub>m</sub> de más de 163 °C,  
(c) un contenido de etileno de más de 0,20 % en peso a 0,80 % en peso basado en el peso total del copolímero de etileno-propileno (E-PP), y  
(d) una fracción cristalina que se funde por encima de 170 a 180 °C de al menos 14,0 % en peso, en el que dicha fracción se determina mediante la técnica de segregación isotérmica (SIST).

Dicho copolímero de etileno-propileno (E-PP) además tiene opcionalmente

35 (e) una temperatura de cristalización T<sub>c</sub> de más de 110 °C,  
y/o  
(f) regio defectos 2,1 eritro de igual o inferior a 0,4 moles determinados por espectroscopia de RMN <sup>13</sup>C,  
y/o  
40 (g) una fracción cristalina que se funde por encima de 160 a 170 °C de más del 36,0 % en peso, en el que dicha fracción se determina mediante la técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST), y/o  
(h) un contenido de cenizas inferior a 45 ppm,  
y/o  
(i) índice de fluidificación por cizalladura (0/100) medido de acuerdo con la norma ISO 6271-10 (200 °C) de al  
45 menos 20,  
y/o  
(j) un índice de polidispersidad (PI) de al menos 2,5.

A continuación se describirá la invención con más detalle.

Proceso de polimerización:

50 El proceso para producir el polímero de acuerdo con la presente invención comprende una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización (PR). Posteriormente a esto, tiene lugar la polimerización (principal) en al menos dos reactores (R1 y R2). En consecuencia, todos los reactores, es decir, el reactor de prepolimerización (PR) y los otros reactores dispuestos corriente abajo al reactor de prepolimerización (PR), es decir, los al menos dos reactores (R1 y R2), están conectados en serie.

El término “prepolimerización”, así como la expresión “reactor de prepolimerización (PR)” indican que esta no es la principal polimerización en la que se produce el presente polipropileno (PP). A su vez, en los “al menos dos reactores (R1 y R2) tiene lugar la principal polimerización, es decir, se produce el polipropileno (PP) de la presente invención. En consecuencia, en el reactor de prepolimerización (PR), es decir, en la etapa de prepolimerización, el propileno en presencia de bajas cantidades de etileno se polimeriza en polipropileno (Pre-PP). Normalmente, la relación en peso entre polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) y el metal de transición (TM) del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) está por debajo de 4,0 kg Pre-PP/g TM, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 4,0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 3,0, y aún más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 2,5 kg de Pre-PP/g de TM.

Además el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) del polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) es bastante bajo. Por lo tanto, se prefiere que el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) tenga un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) por debajo o igual a 300.000 g/mol, más preferiblemente por debajo de 200.000 g/mol. En realizaciones preferidas, el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) del polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) está en el intervalo de 5.000 a 200.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 5.000 a 100.000 g/mol, aún más preferiblemente en el intervalo de 5.000 a 50.000 g/mol.

Un aspecto esencial es que se debe usar una relación específica entre propileno (C3) y etileno (C2) en el reactor de prepolimerización (PR). Por consiguiente, el etileno se alimenta al reactor de prepolimerización (PR) además del propileno en una relación de alimentación C2/C3 de 0,5 a 10,0 g/kg, preferiblemente de 1,0 a 8,0 g/kg, más preferiblemente de 1,5 a 7,0 g/kg, aún más preferiblemente de 2,0 a 6,0 g/kg. Preferiblemente, esta relación de alimentación se usa para lograr una relación C2/C3 preferida en el reactor de prepolimerización (PR). Se prefiere que la relación C2/C3 en el reactor de prepolimerización (PR) sea de 0,5 a 5,0 mol/kmol, preferiblemente de 0,8 a 3,0 mol/kmol, más preferiblemente de 1,0 a 2,0 mol/kmol, aún más preferiblemente de 1,1 a 1,8 mol/kmol.

La reacción de prepolimerización se realiza generalmente 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 lo suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 2 a 10 MPa (20 a 100 bar), por ejemplo de 3 a 7 MPa (30 a 70 bar).

En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con componentes opcionalmente inertes disueltos en el mismo. Además, se emplea una alimentación de etileno durante la prepolimerización como se mencionó anteriormente.

Como se mencionó anteriormente, la prepolimerización se realiza en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C). En consecuencia, todos los componentes del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), es decir, el procatalizador (PC), el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED), se introducen en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, esto no debe excluir la opción de que en una etapa posterior, por ejemplo, se añada más cocatalizador (Co) en el proceso de polimerización, por ejemplo, en el primer reactor (R1). En una realización preferida, el procatalizador (PC), el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) solo se añaden al reactor de prepolimerización (PR).

Es posible añadir otros componentes también a la etapa de prepolimerización. Por lo tanto, se puede añadir hidrógeno en 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 está dentro de los conocimientos de la técnica.

Debido a las condiciones del proceso definidas anteriormente, se obtiene una mezcla (MI) del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR). Preferiblemente, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se dispersa (finamente) en el polipropileno (Pre-PP). En otras palabras, las partículas del catalizador 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 el proceso de polimerización y no están al alcance de los expertos.

Después de la prepolimerización, la mezcla (MI) del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) se transfiere al primer reactor (R1). Generalmente, la cantidad total de polipropileno (Pre-PP) en el polipropileno final (PP) es bastante baja y generalmente 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, como en el intervalo de 1,0 a 3,0 % en peso.

Un requisito adicional es que el proceso para la preparación (principal) de polipropileno (PP) comprende un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores de polimerización (R1 y R2). En una realización preferida, el proceso de polimerización secuencial comprende al menos tres reactores de polimerización (R1, R2 y R3).

La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que el polipropileno se produce en al menos dos, preferiblemente tres reactores de polimerización conectados en serie. Por consiguiente, el presente proceso comprende preferiblemente al menos un primer reactor de polimerización (R1), un segundo reactor de polimerización (R2) y un tercer reactor de polimerización (R3). La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Eso significa que la expresión "reactor de polimerización" no incluye el reactor de prepolimerización empleado. Por lo tanto, en caso de que el proceso "consista en" tres reactores de polimerización, esta definición no excluye de ninguna manera que el proceso global comprende la etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "consiste en" es solo una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principales.

Por consiguiente, en los al menos dos reactores (R1 y R2), preferiblemente en los al menos tres reactores (R1, R2 y R3), más preferiblemente en los tres reactores (R1, R2 y R3), se produce el polipropileno (PP). Por lo tanto, el polipropileno (PP) comprende preferiblemente al menos dos fracciones (PP-A y PP-B), más preferiblemente consiste en dos fracciones (PP-A y PP-B), aún más preferiblemente comprende al menos tres fracciones (PP-A, PP-B y PP-C), aún más preferiblemente consiste en tres fracciones (PP-A, PP-B y PP-C). Preferiblemente, estas fracciones difieren en al menos una propiedad, preferiblemente en el peso molecular y, por lo tanto, en el índice de fluidez y/o en el contenido de comonomero (véase más adelante).

Además de las fracciones definidas en el párrafo anterior, el polipropileno (PP) comprende también bajas cantidades de polipropileno (Pre-PP) como se definió anteriormente.

El primer reactor (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque continuo o discontinuo agitado simple o reactor de bucle que funcione en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos 60 % (p/p) de monómero. El reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (en masa) (LR).

Preferiblemente, el polipropileno (PP), es decir, la primera fracción de polipropileno (PP-A) del polipropileno (PP), del primer reactor (R1), más preferiblemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de polipropileno (PP-A) del polipropileno (PP), se alimenta directamente al segundo reactor (R2), por ejemplo en un primer reactor en fase gaseosa (GPR-1), sin una etapa ultrarrápida entre las etapas. Este tipo de alimentación directa se describe en el documento 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 (R1), es decir, del reactor de bucle (LR), la suspensión de polímero que comprende la primera fracción de polipropileno (PP-A) del polipropileno (PP), se conduce directamente a la siguiente etapa del reactor en fase gaseosa.

Alternativamente, el polipropileno (PP), es decir, la primera fracción de polipropileno (PP-A) del polipropileno (PP), del primer reactor (R1), más preferiblemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de polipropileno (PP-A) del polipropileno (PP), también puede dirigirse a una etapa ultrarrápida o a través de una etapa de concentración adicional antes de alimentar al segundo reactor (R2), por ejemplo, en el primer reactor en fase gaseosa (GPR-1). Por consiguiente, esta "alimentación indirecta" se refiere a un proceso en el que el contenido del primer reactor (R1), del reactor de bucle (LR), es decir, la suspensión de polímero, se alimenta al segundo reactor (R2), por ejemplo, en el primer reactor en fase gaseosa (GPR-1), a través de una unidad de separación del medio de reacción y el medio de reacción como un gas de la unidad de separación.

Un reactor en fase gaseosa (GPR) es preferiblemente un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho fluidizado rápido o un reactor de lecho estable o cualquier combinación de los mismos.

Más específicamente, el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y cualquier reactor posterior, si está presente, son preferiblemente reactores en fase gaseosa (GPR). Dichos reactores en fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor mecánicamente mezclado o de lecho fluido. Preferiblemente, los reactores en fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluidizado agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor en fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluidizado, preferiblemente con un agitador mecánico.

Por lo tanto, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), como el reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y cualquier reactor subsiguiente opcional son

reactores en fase gaseosa (GPR). En consecuencia, para el presente proceso, se utilizan al menos tres, preferiblemente tres reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), un primer reactor en fase gaseosa (GPR-1), y un segundo reactor en fase gaseosa (GPR- 2) conectados en serie. Antes del reactor de suspensión (SR), un reactor de prepolimerización se coloca.

- 5 Como se mencionó anteriormente, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se alimenta al reactor de prepolimerización (PR) y después se transfiere con el polipropileno (Pre-PP) obtenido en el reactor de prepolimerización (PR) al primer reactor (R1).

10 Preferiblemente, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se transfiere como una suspensión al primer reactor (R1), como el reactor de bucle (LR). Preferiblemente, la suspensión contiene aparte del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) también cierto contenido de propileno y etileno sin reaccionar. En consecuencia, también el primer reactor (R1), como el reactor de bucle (LR), puede contener algo de etileno originalmente alimentado al reactor de prepolimerización (PR). Por consiguiente, se prefiere que la relación C2/C3 en el primer reactor (R1), como el reactor en bucle (LR) sea de 0,05 a 1,50 mol/kmol, preferiblemente de 0,08 a 1,00 mol/kmol, más preferiblemente de 0,10 a 0,80 mol/kmol, aún más preferiblemente de 0,15 a 0,50 mol/kmol. Esta relación específica se logra  
15 preferiblemente sin alimentación de etileno adicional en el primer reactor (R1), como el reactor de bucle (LR).

En cualquier reactor posterior al primer reactor (R1), como el reactor de bucle (LP), no está presente el etileno del reactor de prepolimerización.

20 Un proceso de etapas múltiples preferido es un proceso de "fase de gas en bucle", como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, p. ej. en la literatura de patentes, 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.

Otro proceso adecuado de la fase de gas de suspensión es el proceso Spheripol® de Basell.

25 Se logran resultados especialmente buenos en caso de que la temperatura en los reactores se elija cuidadosamente. Por consiguiente, se prefiere que la temperatura en al menos uno de los tres reactores, preferiblemente al menos en el primer reactor (R1), es decir, en el reactor de bucle (LR), esté en el intervalo de 50 a 130 °C, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 100 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 70 a 90 °C, incluso aún más preferiblemente en el intervalo de 80 a 90 °C, como en el intervalo de 82 a 90 °C, es decir, 85 °C . En una realización preferida, el proceso comprende tres reactores de polimerización y en los tres reactores la temperatura está en el intervalo de 50 a 130 °C, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 100 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 70 a 90 °C,  
30 incluso aún más preferiblemente en el intervalo de 80 a 90 °C, como en el intervalo de 82 a 90 °C, es decir, 85 °C o 90 °C.

35 Normalmente, la presión en el primer reactor (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), está en el intervalo de 2 a 8 MPa (20 a 80 bar), preferiblemente de 3 a 6 MPa (30 a 60 bar), mientras que la presión en el segundo reactor (R2), es decir, en el primer reactor en fase gaseosa (GPR-1), y en el tercer reactor (R3), es decir, en el segundo reactor en fase gaseosa (GPR-2), y en cualquier reactor posterior, si está presente, está en el intervalo de 0,5 a 5 MPa (5 a 50 bar), preferentemente de 1,5 a 3,5 MPa (15 a 35 bar).

Se añade hidrógeno en cada reactor para controlar el peso molecular, es decir, el índice de fluidez MFR<sub>2</sub>.

40 Preferiblemente, la relación en peso entre cocatalizador (Co) y propileno (C3) [Co/C3], especialmente cuando se considera la alimentación total de propileno en los reactores de prepolimerización y polimerización juntos, está en el intervalo de 25 g/t a 40 g/t, más preferiblemente en el intervalo de 28 g/t a 38 g/t, y aún más preferiblemente en el intervalo de 31 g/t a 37 g/t.

45 Preferiblemente, la relación en peso entre donante externo (ED) y propileno (C3) [ED/C3], especialmente cuando se considera la alimentación total de propileno en los reactores de prepolimerización y polimerización juntos, está en el intervalo de 2,8 g/t a 4,8 g/t, más preferiblemente en el intervalo de 3,0 g/t a 4,6 g/t, y aún más preferiblemente en el intervalo de 3,5 g/t a 4,5 g/t.

El tiempo de residencia puede variar en los reactores identificados anteriormente. En algunas realizaciones, el tiempo de residencia en el primer reactor (R1), por ejemplo en el reactor de bucle (LR), está en el intervalo de 0,3 a 5 horas, por ejemplo de 0,4 a 2 horas, mientras que el tiempo de residencia en los siguiente reactores, es decir, en los reactores en fase gaseosa, generalmente serán de 1 a 8 horas, por ejemplo de 1 a 4 horas.

50 En consecuencia, el proceso para producir el polímero de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente las siguientes etapas en las condiciones expuestas anteriormente

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

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

(c) en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), se polimeriza el propileno y opcionalmente al menos otra  $\alpha$ -olefina, como opcionalmente una  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> distinta del propileno, en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) obteniendo una primera fracción de polipropileno (PP-A) del polipropileno (PP),

10 (d) transferir dicha primera fracción de polipropileno (PP-A) al segundo reactor de polimerización (R2), preferiblemente al primer reactor en fase gaseosa (GPR-1),

(e) en el segundo reactor de polimerización (R2), preferiblemente en el primer reactor en fase gaseosa (GPR-1), se polimeriza el propileno y opcionalmente al menos otra  $\alpha$ -olefina, como opcionalmente una  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> distinta del propileno en presencia de la primera fracción de polipropileno (PP-A) obteniendo una segunda fracción de polipropileno (PP-B) del polipropileno (PP), formando dicha primera fracción de polipropileno (PP-A) y dicha

15 segunda fracción de polipropileno (PP-B) una primera mezcla (1<sup>a</sup> M),

(f) transferir dicha primera mezcla (1<sup>a</sup> M) al tercer reactor de polimerización (R3), preferiblemente al segundo reactor en fase gaseosa (GPR-2), y

(g) en el tercer reactor de polimerización (R3), preferiblemente en el segundo reactor en fase gaseosa (GPR-2), se polimeriza el propileno y opcionalmente al menos otra  $\alpha$ -olefina, como opcionalmente una  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> distinta del propileno en presencia de la primera mezcla (1<sup>a</sup> M) obteniendo una tercera fracción de polipropileno (PP-C) del polipropileno (PP), formando dicha primera mezcla (1<sup>a</sup> M) y dicha tercera fracción de polipropileno (PP-C) el polipropileno (PP).

De acuerdo con un aspecto específico, el proceso para producir el polímero de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente las siguientes etapas en las condiciones expuestas anteriormente

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

30 (b) transferir dicha mezcla (MI) que comprende el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) y un etileno sin reaccionar (C2) al primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR),

(c) en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), se polimeriza el etileno y opcionalmente al menos otra  $\alpha$ -olefina, como opcionalmente una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, en presencia del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) obteniendo una primera fracción de polipropileno (PP-A) del polipropileno (PP),

35 (d) transferir dicha primera fracción de polipropileno (PP-A) al segundo reactor de polimerización (R2), preferiblemente al primer reactor en fase gaseosa (GPR-1),

(e) en el segundo reactor de polimerización (R2), preferiblemente en el primer reactor en fase gaseosa (GPR-1), se polimeriza el propileno y opcionalmente al menos otra  $\alpha$ -olefina, como opcionalmente una  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> distinta del propileno en presencia de la primera fracción de polipropileno (PP-A) obteniendo una segunda fracción de polipropileno (PP-B) del polipropileno (PP), formando dicha primera fracción de polipropileno (PP-A) y dicha

40 segunda fracción de polipropileno (PP-B) una primera mezcla (1<sup>a</sup> M),

(f) transferir dicha primera mezcla (1<sup>a</sup> M) al tercer reactor de polimerización (R3), preferiblemente al segundo reactor en fase gaseosa (GPR-2), y

(g) en el tercer reactor de polimerización (R3), preferiblemente en el segundo reactor en fase gaseosa (GPR-2), se polimeriza el propileno y opcionalmente al menos otra  $\alpha$ -olefina, como opcionalmente una  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> distinta del propileno en presencia de la primera mezcla (1<sup>a</sup> M) obteniendo una tercera fracción de polipropileno (PP-C) del polipropileno (PP), formando dicha primera mezcla (1<sup>a</sup> M) y dicha tercera fracción de polipropileno (PP-C) el polipropileno (PP).

Debido a la transferencia de la primera fracción de polipropileno (PP-A) y la primera mezcla (1<sup>a</sup> M), respectivamente, automáticamente también se transfiere el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) en los siguientes reactores.

Después de la etapa (g), el polipropileno (PP) se descarga preferiblemente sin ninguna etapa de lavado. Por consiguiente, en una realización preferida, el polipropileno (PP) no se somete a una etapa de lavado. En otras palabras, en una realización específica, el polipropileno (PP) no se somete a una etapa de lavado y, por lo tanto, se utiliza sin lavar en un proceso de formación de la aplicación.

#### Catalizador Ziegler-Natta (ZN-C)

Como se señaló anteriormente en el proceso específico para la preparación del polipropileno (PP) como se definió anteriormente, se utiliza un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C). En consecuencia, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se describirá ahora con más detalle.

Por consiguiente, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) comprende

(a) un procatalizador (PC) que comprende

(a1) un compuesto de un metal de transición (TM),

(a2) un compuesto de un metal (M), metal que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y

5 (a3) un donante de electrones interno (ID),

(b) un cocatalizador (Co), y

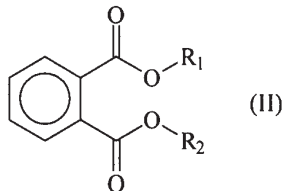
(c) un donante externo (ED).

10 El metal del compuesto de un metal de transición (TM) se selecciona preferiblemente de uno de los grupos 4 a 6, en particular del grupo 4, como titanio (Ti), de la tabla periódica (IUPAC). Por consiguiente, el compuesto del metal de transición (TM) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en un compuesto de titanio que tiene un grado de oxidación de 3 o 4, compuesto de vanadio, compuesto de cromo, compuesto de circonio, compuesto de hafnio y compuestos de metales de tierras raras, más preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en compuesto de titanio, compuesto de circonio y compuesto de hafnio, y lo más preferiblemente el metal de transición es un compuesto de titanio. Además, los compuestos del metal de transición (TM) son en particular haluros de metales de transición, 15 tales como cloruros de metales de transición. El tricloruro de titanio y el tetracloruro de titanio son particularmente preferidos. Especialmente preferido es el tetracloruro de titanio.

La expresión "compuesto de metal de transición" y la expresión "compuesto de metal de transición" son sinónimos.

20 El compuesto de metal (M) es un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente del metal del Grupo 2. Por lo general, el compuesto de metal (M) no tiene titanio. Especialmente el compuesto de metal (M) es un compuesto de magnesio, como  $MgCl_2$ .

Además, como se indicó anteriormente, el procatalizador (PC) comprende un donante de electrones interno (ID), que es químicamente diferente al donante externo (ED) del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), es decir, el donante interno (ID) preferiblemente comprende, aún más preferiblemente, un dialquiltalato de fórmula (II)



25 en la que  $R_1$  y  $R_2$  pueden seleccionarse independientemente de un alquilo  $C_1$  a  $C_4$  alquilo, preferiblemente  $R_1$  y  $R_2$  son iguales, es decir, definen el mismo residuo alquilo  $C_1$  a  $C_4$ .

30 Preferiblemente, el donante interno (ID) comprende, tal cual, un n-dialquiltalato de fórmula (II), en la que  $R_1$  y  $R_2$  pueden seleccionarse independientemente de un alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente  $R_1$  y  $R_2$  son iguales, es decir, definen el mismo residuo n-alquilo  $C_1$  a  $C_4$ . Aún más preferiblemente, el donante interno (ID) comprende, tal cual, n-dialquiltalato de fórmula (II), en la que  $R_1$  y  $R_2$  puede seleccionarse independientemente de un alquilo  $C_1$  y  $C_2$ , preferiblemente  $R_1$  y  $R_2$  son iguales, es decir, definen el mismo residuo de alquilo  $C_1$  o  $C_2$ . Aún más preferiblemente, el donante interno (ID) comprende, tal cual, dietiltalato.

Por supuesto, el procatalizador (PC) definido anteriormente y más adelante es preferiblemente una composición de procatalizador sólida y soportada.

35 Además, se prefiere que el procatalizador (PC) no contenga más del 2,5 % en peso del metal de transición (TM), preferiblemente titanio. Aún más preferiblemente, el procatalizador contiene de 1,7 a 2,5 % en peso del metal de transición (TM), preferiblemente titanio. Adicionalmente, se aprecia que la relación molar entre donante interno (ID) y metal (M), como Mg, del procatalizador [ID/M] está entre 0,03 y 0,08, aún más preferiblemente entre 0,04 y 0,06, y/o su contenido de donante interno (ID) está entre 4 y 15 % en peso, aún más preferiblemente entre 6 y 12 % en peso.

40 Además, se prefiere que el donante interno (ID) sea el resultado de una transesterificación de un dialquiltalato de fórmula (I) con un alcohol. En particular, se prefiere que el procatalizador (PC) sea un procatalizador (PC) tal como el producido en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566. El contenido de estos documentos se incluye aquí como referencia.

El metal del compuesto de un metal de transición (TM) se selecciona preferiblemente de uno de los grupos 4 a 6, en

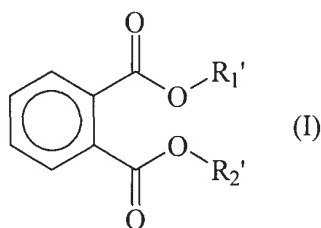
particular del grupo 4, como titanio (Ti), de la tabla periódica (IUPAC). Por consiguiente, se prefiere que el procatalizador (PC) se prepare uniendo

(a) un compuesto de un metal de transición (TM), preferiblemente un compuesto de metal de transición (TM) seleccionado de uno de los grupos 4 a 6, más preferiblemente un compuesto de metal de transición (TM) del grupo 4, como el compuesto de titanio (Ti), de la tabla periódica (IUPAC), en particular un haluro de titanio, como  $TiCl_3$  o  $TiCl_4$ , siendo este último especialmente preferido,

(b) un compuesto de un metal (M), metal que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente un compuesto de magnesio, como  $MgCl_2$ ,

(c) un alcohol  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente un alcohol  $C_1$  a  $C_2$ , como metanol o etanol, lo más preferiblemente etanol y

(d) un dialquiltalato de fórmula (I),



en la que  $R_1'$  y  $R_2'$  tienen más átomos de carbono que dicho alcohol, preferiblemente son independientemente al menos un alquilo  $C_5$ , como al menos un alquilo  $C_8$ , más preferiblemente  $R_1'$  y  $R_2'$  son iguales y son al menos un alquilo  $C_5$ , como al menos un alquilo  $C_8$

o preferiblemente un n-dialquiltalato de fórmula (I) en la que  $R_1'$  y  $R_2'$  tienen más átomos de carbono que dicho alcohol, preferiblemente son independientemente al menos un n-alquilo  $C_5$ , como al menos un n-alquilo  $C_8$ , más preferiblemente  $R_1'$  y  $R_2'$  son iguales y son al menos un n-alquilo  $C_5$ , como al menos un n-alquilo  $C_8$

o más preferiblemente ftalato de dioctilo, como di-iso-octiltalato o dietilhexil ftalato, aún más preferiblemente dietilhexil ftalato,

en el que

una transesterificación entre dicho alcohol y dicho dialquiltalato de fórmula (I) se ha llevado a cabo en condiciones adecuadas de transesterificación, es decir, a una temperatura entre 130 y 150 °C.

Entre otros, el dialquiltalato preferido de fórmula (I) para el proceso descrito anteriormente y descrito más adelante para la fabricación del procatalizador (PC) se selecciona del grupo que consiste en ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de di-iso-decilo (DIDP), ftalato de diundecilo, ftalato de dietilhexilo y ftalato de ditridecilo (DTDP). El ftalato de dialquilo más preferido es ftalato de dioctilo (DOP), como ftalato de di-iso-octilo o ftalato de dietilhexilo, en particular ftalato de dietilhexilo.

Preferiblemente, al menos el 80 % en peso, más preferiblemente al menos el 90 % en peso, del dialquiltalato de fórmula (I) se transesterifica al dialquiltalato de fórmula (II) como se definió anteriormente.

Es particularmente preferido que el procatalizador (PC) se prepare

(a) poniendo en contacto un aducto cristalizado o solidificado por rociado de la fórmula  $MgCl_2 \cdot nEtOH$ , donde n es 1 a 6, con  $TiCl_4$  para formar un vehículo titanizado, (b) añadir a dicho vehículo titanizado.

(i) un dialquiltalato de fórmula (I) siendo  $R_1'$  y  $R_2'$  independientemente al menos un alquilo  $C_5$ , como al menos un alquilo  $C_8$  o preferiblemente

(ii) un dialquiltalato de fórmula (I) siendo  $R_1'$  y  $R_2'$  iguales y siendo al menos un alquilo  $C_5$ , como al menos un alquilo  $C_8$  o más preferiblemente

(iii) un dialquiltalato de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste en ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de di-iso-decilo (DIDP) y ftalato de ditridecilo (DTDP), aún más preferiblemente el dialquiltalato la fórmula (I) es dioctiltalato (DOP), como di-iso-octiltalato o dietilhexiltalato, en particular ftalato de dietilhexilo,



para formar un primer producto

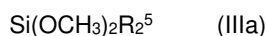
(c) sometiendo dicho primer producto a condiciones adecuadas de transesterificación, es decir, a una temperatura entre 130 y 150 °C, de manera que dicho etanol se transesterifique con dichos grupos éster de dicho dialquiltalato de fórmula (I) para formar preferiblemente al menos 80 % en moles, más preferiblemente 90 % en moles, más preferiblemente 95 % en moles de un dialquiltalato de fórmula (II), siendo R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> y

(d) recuperando dicho producto de transesterificación como el procatalizador (PC).

Como requisito adicional, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) comprende un cocatalizador (Co). Preferiblemente, el cocatalizador (Co) es un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo organoaluminio, como un compuesto de aluminio, como alquil aluminio, haluro de aluminio o compuesto de haluro de alquil aluminio. Por consiguiente, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquilaluminio o sesquicloruro de alquil aluminio. En una realización específica, el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEA).

Además, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) debe comprender un donante externo (ED). Preferiblemente, el donante externo (ED) es un derivado de hidrocarbiloxi silano. Por consiguiente, en una realización específica, el donante externo (ED) está representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb).

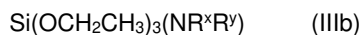
La fórmula (IIIa) se define por



en la que R<sup>5</sup> representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

En particular, se prefiere que R<sup>5</sup> se seleccione del grupo que consiste en isopropilo, iso-butilo, iso-pentilo, *terc*-butilo, *terc*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

La fórmula (IIIb) se define por



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

R<sup>x</sup> y R<sup>y</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene 1 a 12 átomos de carbono. En particular, se prefiere que R<sup>x</sup> y R<sup>y</sup> se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, isopropilo, iso-butilo, iso-pentilo, *terc*-butilo, *terc*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

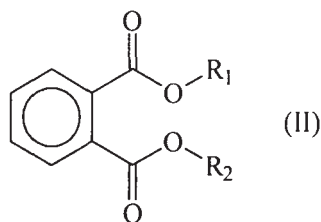
Más preferiblemente tanto R<sup>x</sup> como R<sup>y</sup> son los mismos, pero más preferiblemente tanto R<sup>x</sup> como R<sup>y</sup> son un grupo etilo.

Más preferiblemente, el donante externo (ED) se selecciona del grupo que consiste en dietilaminotrietoxisilano [Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] (donante U), diciticlopentildimetoxi silano [Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ciclo-pentil)<sub>2</sub>] (donante D), diisopropil dimetoxi silano [Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (donante P) y sus mezclas. Lo más preferiblemente, el donante externo es diciticlopentildimetoxi silano [Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ciclo-pentil)<sub>2</sub>] (donante D).

En consecuencia, se logran resultados especialmente buenos con un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende

(a) un procatalizador (PC) que comprende titanio, MgCl<sub>2</sub>, y donante interno (ID), en el que dicho donante interno (ID), preferiblemente es,

(i) un dialquiltalato de fórmula (II),



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente de un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, preferiblemente R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales, es decir, definen el mismo residuo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,  
o preferiblemente

- 5 (ii) un n-dialquiltalato de fórmula (II), en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden seleccionarse independientemente de un n-alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, preferiblemente R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales, es decir, definen el mismo residuo n-alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, o más preferiblemente  
 10 (iii) un n-dialquiltalato de fórmula (II), en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden seleccionarse independientemente de un alquilo C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales, es decir, tienen el mismo residuo de alquilo C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>, o aún más preferiblemente  
 (iv) dietiltalato,

(b) un cocatalizador (Co) que es trialquilaluminio, cloruro de dialquil aluminio o sesquicloruro de alquil aluminio, preferiblemente trietilaluminio (TEA), y

- 15 (c) un donante externo (ED) seleccionado del grupo que consiste en dietilaminotrietoxisilano [Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)], dicitropentildimetoxi silano [Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ciclo-pentil)<sub>2</sub>] (donante D), diisopropil dimetoxi silano [Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (donante P) y sus mezclas, siendo lo más preferiblemente dicitropentildimetoxi silano [Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ciclo-pentil)<sub>2</sub>].

Si se desea, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se modifica polimerizando un compuesto de vinilo en presencia de dicho catalizador, en el que el compuesto de vinilo tiene la fórmula:



en la que R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> juntos forman un anillo aromático, insaturado o saturado de 5 o 6 miembros o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

- Más preferiblemente, dicho procatalizador (PC) se ha producido como se definió anteriormente y también se describe en las solicitudes de patente WO 92/19658, WO 92/19653 y EP 0 491 566 A2. El cocatalizador (Co), así como el donante externo (ED) se introducen en el reactor de prepolimerización.
- 25

Un aspecto preferido del proceso para producir el polímero de la presente invención es que la relación entre, por un lado, el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] y por otro lado, el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] ha sido cuidadosamente elegida.

En consecuencia

- 30 (a) la relación molar entre cocatalizador (Co) y donante externo (ED) [Co/ED] está preferiblemente en el intervalo de más de 10 a menos de 25, preferiblemente está en el intervalo de 12 a 23, aún más preferiblemente está en el intervalo de 15 a 22, y/o  
 (b) la relación molar entre cocatalizador (Co) y metal de transición (TM) [Co/TM] está preferiblemente en el intervalo de más de 100 a menos de 200, preferiblemente está en el intervalo de 110 a 195, más preferiblemente está en el  
 35 intervalo de 120 a 190, aún más preferiblemente está en el intervalo de 125 a 185, aún más preferiblemente está en el intervalo de 128 a 182.

#### El polipropileno (PP)

- Con el proceso descrito anteriormente, que incluye el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) definido específico, se puede producir un polipropileno (PP) con alta productividad. Por consiguiente, el polipropileno (PP) se caracteriza en particular por un bajo contenido de cenizas, en particular por un bajo contenido de cenizas sin ninguna purificación, es decir, una etapa de lavado. Por consiguiente, el polipropileno (PP) tiene un contenido de cenizas inferior a 45 ppm, es decir, en el intervalo de 10 a menos de 45 ppm, preferiblemente menos de 40 ppm, es decir, de 15 a menos de 40 ppm, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 38 ppm.
- 40

5 Cualquier polipropileno (PP) puede producirse con el presente proceso incluyendo estructuras complejas, como sistemas heterofásicos, es decir, una composición que comprende una matriz de polipropileno en la que se dispersa un copolímero de propileno elastomérico. Sin embargo, se prefiere que el polipropileno (PP) de acuerdo con esta invención se caracterice por un contenido de xileno soluble (XCS) bastante bajo en frío, es decir, por un xileno soluble en frío (XCS) por debajo del 10 % en peso, y por lo tanto no se considere como un sistema heterofásico. Por consiguiente, el polipropileno (PP) tiene preferiblemente un contenido soluble en frío de xileno (XCS) en el intervalo de 0,3 a 6,0 % en peso, más preferiblemente de 0,5 a 5,5 % en peso, aún más preferiblemente de 1,0 a 4,0 % en peso.

10 Por consiguiente, el polipropileno (PP) es preferiblemente cristalino. El término "cristalino" indica que el polipropileno (PP) tiene una temperatura de fusión bastante alta. Por consiguiente, a lo largo de la invención el polipropileno (PP) se considera cristalino a menos que se indique lo contrario. Por lo tanto, el polipropileno (PP) tiene preferiblemente una temperatura de fusión de más de 120 °C, más preferiblemente más de 125 °C, aún más preferiblemente más de 130 °C, como en el intervalo de más de 130 a 168 °C, aún más preferiblemente de más de 160 °C, como de más de 160 a 168, aún más de más preferiblemente de más de 163 °C, como de más de 163 a 168 °C.

15 Adicional o alternativamente, se aprecia que el polipropileno (PP) tiene una temperatura de cristalización bastante alta. Por lo tanto, se prefiere que el polipropileno (PP) tenga una temperatura de cristalización de al menos 110 °C, más preferiblemente de al menos 112 °C. Por consiguiente, el polipropileno (PP) tiene una temperatura de cristalización en el intervalo de 110 a 128 °C, más preferiblemente en el intervalo de 112 a 128 °C, y aún más preferiblemente en el intervalo de 112 a 125 °C.

20 Otra característica del polipropileno (PP) es la baja cantidad de inserciones erróneas de propileno dentro de la cadena del polímero, lo que indica que el polipropileno (PP) se produce en presencia de un catalizador como se definió anteriormente, es decir, en presencia de un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C). En consecuencia, el polipropileno (PP) se caracteriza principalmente por una baja cantidad de regio defectos 2,1 eritro, es decir, de igual o inferior a 0,4 % en moles, más preferiblemente de igual o inferior a 0,2 % en moles, como no superior a 0,1 % en moles, determinado por espectroscopia de RMN <sup>13</sup>C. En una realización especialmente preferida, no son detectables regio defectos 2,1 eritro.

30 Debido a las bajas cantidades de regio defectos, el polipropileno (PP) se caracteriza además por un alto contenido de laminillas gruesas. La combinación específica de una concentración de la pentada mmmm bastante alta y una baja cantidad de regio defectos también tiene un impacto en el comportamiento de cristalización del polipropileno (PP). Por lo tanto, el polipropileno (PP) de la presente invención se caracteriza por largas secuencias cristalizables y, por lo tanto, por una cantidad bastante alta de laminillas gruesas. Para identificar tales laminillas gruesas, la técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST) es el método de elección. Por lo tanto, el polipropileno (PP) se define por las fracciones cristalinas que se funden en el intervalo de temperatura de más de 170 a 180 °C. Por consiguiente, el polipropileno (PP) tenga una fracción cristalina que funda por encima de 170 a 180 °C de al menos 14,0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 14,0 a igual o inferior a 30,0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 15,0 a 25,0 % en peso, en el que dicha fracción se determina mediante la técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST).

40 Además, se prefiere que el polipropileno (PP) tenga una fracción cristalina que funda por encima de 160 a 170 °C de más de 36,0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de más de 36,0 a igual o inferior a 45,0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de más de 38,0 a 43,0 % en peso, en el que dicha fracción se determina mediante la técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST).

En una realización preferida de la presente invención, el polipropileno (PP) tiene un MFR<sub>2</sub> (230 °C) igual o inferior a 7,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 7,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 5,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 4,0 g/10 min.

45 Alternativa o adicionalmente, el polipropileno (PP) se define por su frecuencia de transición  $\omega_c$  (un parámetro que corresponde al peso molecular promedio en peso), dicha frecuencia de transición  $\omega_c$  es la frecuencia con la cual el módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' determinado en una prueba de reología dinámica-mecánica son idénticos y se definen como módulo de cruce G<sub>c</sub>. Por lo tanto, se aprecia que el polipropileno (PP) tiene una frecuencia de transición según lo determinado por la reología dinámica según la norma ISO 6271-10 a 200 °C igual o superior a 10,0 rad/s, más preferiblemente igual o superior a 12,0 rad/s, aún más preferiblemente igual o superior a 14,0 rad/s, incluso aún más preferiblemente en el intervalo igual o superior a 12,0 a 24,0 rad/s, aún más preferiblemente en el intervalo de 13,0 a 22,0 rad/s, como en el intervalo de 14,0 a 20,0 rad/s.

55 Además, se aprecia que el polipropileno (PP) se caracteriza por una distribución de peso molecular moderada. En consecuencia, se requiere que el polipropileno (PP) tenga un índice de polidispersidad (PI), definido como 10<sup>5</sup>/G<sub>c</sub> siendo G<sub>c</sub> el módulo de transición de reología dinámica según la norma ISO 6271-10 a 200 °C, de al menos 2,5, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a menos de 5,5, aún más preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 5,0, como 3,4 a 4,5.

De manera alternativa o adicional, el polipropileno (PP) tiene un índice de fluidificación por cizalladura SHI (0/100) medido de acuerdo con la norma ISO 6271-10 a 200 °C de al menos 20, más preferiblemente de al menos 22, y aún más preferiblemente en el intervalo de 20 hasta menos de 50, aún más preferiblemente en el intervalo de 22 a 45, como en el intervalo de 25 a 40 o en el intervalo de 28 a 45.

5 Como se mencionó anteriormente, un aspecto esencial de la presente invención es que el etileno se alimenta en el reactor de prepolimerización (PR). Preferiblemente, el etileno sin reaccionar se transfiere desde el reactor de prepolimerización (PR) al primer reactor (R1), como el reactor de bucle (LR). En consecuencia, el polipropileno (Pre-PP) y la primera fracción de polipropileno (PP-A) contienen etileno y, por lo tanto, también hasta cierto punto, el polipropileno final (PP). Por supuesto, también pueden alimentarse comonómeros adicionales en uno de los reactores que siguen al reactor de prepolimerización (PR). Por consiguiente, el polipropileno (PP) comprende propileno, etileno y opcionalmente  $\alpha$ -olefinas, como  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, en particular  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el polipropileno (PP) comprende propileno, etileno y opcionalmente 1-buteno y/o 1-hexeno. Más específicamente, el polipropileno (PP) comprende unidades derivadas de propileno y etileno solamente (copolímero de etileno-propileno (E-PP)).

15 El contenido de comonómero, preferiblemente el contenido de etileno, en el polipropileno (PP) es preferiblemente relativamente bajo, es decir, por debajo del 10 % en peso o más preferiblemente igual o por debajo del 5,0 % en peso. En una realización preferida, el contenido de comonómero, preferiblemente el contenido de etileno, es preferiblemente más de 0,05 % en peso a 5,00 % en peso, más preferiblemente entre 0,10 % en peso y 2,0 % en peso, aún más preferiblemente entre 0,15 % en peso y 1,50 % en peso, aún más preferiblemente entre 0,20 % en peso y 1,00 % en peso, aún más preferiblemente entre 0,20 % en peso y 0,80 % en peso, como entre 0,20 y 0,60 % en peso, basado en el peso total del polipropileno (PP). Preferiblemente, el contenido de etileno en el polipropileno (PP), siendo preferiblemente un copolímero de etileno-propileno (E-PP), procede de la alimentación de etileno en el reactor de prepolimerización. Por consiguiente, en una realización específica, el polipropileno (PP) es un copolímero de etileno-propileno (E-PP) con un contenido de etileno como se indica en este párrafo y la parte restante hasta el 100 % en peso constituye propileno.

En caso de que, además de la alimentación de etileno en el reactor de prepolimerización (PR), se añadan adicionalmente etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, esto tiene lugar en al menos una de las etapas (c), (e) y (g) como se mencionó anteriormente, más preferiblemente en las tres etapas. Sin embargo, en una realización preferida solo en la etapa de prepolimerización (a), es decir, en el reactor de prepolimerización (PR), se alimenta etileno y en cualquier reactor posterior no se alimenta ningún nuevo comonómero en el reactor o reactores.

Como se menciona en la sección "Proceso de polimerización", el presente polipropileno (PP) se produce en al menos dos reactores, preferiblemente en tres reactores. Por consiguiente, el presente polipropileno (PP) comprende, preferiblemente consiste en, tres fracciones (aparte del polipropileno (Pre-PP)). Así, el polipropileno (PP) comprende preferiblemente

- 35 (a) del 15 al 40 % en peso, preferiblemente del 20 al 35 % en peso, de una primera fracción de polipropileno (PP-A), preferiblemente producida en el primer reactor (R1),
- (b) del 25 al 50 % en peso, preferiblemente del 30 al 45 % en peso, de una segunda fracción de polipropileno (PP-B), producida preferiblemente en el segundo reactor (R2), y
- 40 (c) del 15 al 40 % en peso, preferiblemente del 25 al 35 % en peso, de una tercera fracción de polipropileno (PP-C), producida preferiblemente en el tercer reactor (R3),

en la que la cantidad se basa en el peso total del polipropileno (PP), preferiblemente la cantidad se basa en el peso total de la primera fracción de polipropileno (PP-A), la segunda fracción de polipropileno (PP-B) y la tercera fracción de polipropileno (PP-C) juntos.

45 Preferiblemente, la primera fracción de polipropileno (PP-A) es una fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A). Por otro lado, la segunda fracción de polipropileno (PP-B) y la tercera fracción de polipropileno (PP-C) pueden ser fracciones de copolímeros de propileno, como fracciones de copolímero de etileno-propileno [(E-PP-B) y (E-PP-C)], o son fracciones de homopolímero de propileno [(H-PP-B) y (H-PP-C)]. Por consiguiente, en una realización preferida, la primera fracción de polipropileno (PP-A) es una fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), mientras que la segunda fracción de polipropileno (PP-B) y la tercera fracción de polipropileno (PP-C) son una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B) y una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-C), respectivamente. Por consiguiente, en una realización preferida, la primera fracción de polipropileno (PP-A), como la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), difiere de la segunda fracción de polipropileno (PP-B), como la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B), y la tercera fracción de polipropileno (PP-C), como la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-C), en el contenido de etileno, preferiblemente en el contenido de comonómero total.

Por consiguiente, se prefiere que el contenido de etileno de la primera fracción de polipropileno (PP-A), como el de la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), sea más alto que el contenido de etileno, preferiblemente más

alto que el contenido total de comonomero de la segunda fracción de polipropileno (PP-B), como la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B), y la tercera fracción de polipropileno (PP-C), como de la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-C). Por lo tanto, el contenido de etileno de la primera fracción de polipropileno (PP-A), de la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), es mayor que el contenido de etileno, preferiblemente más alto que el contenido de comonomero total, del polipropileno (PP). Aún más preferido, el contenido de etileno de la primera fracción de polipropileno (PP-A), de la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), es al menos 0,50 % en peso, más preferiblemente de 0,60 a 1,50 % en peso, aún más preferiblemente de 0,70 a 1,30 % en peso, mayor que el contenido de etileno, preferiblemente mayor que el contenido total de comonomero, del polipropileno (PP).

Preferiblemente, el contenido de etileno de la primera fracción de polipropileno (E-PP-A) es de al menos 0,50 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,50 a 5,00 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,80 al 3,50 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,00 a 2,50 % en peso.

La expresión homopolímero de polipropileno usado en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, en más del 99,50 % en peso, más preferiblemente en más del 99,90 % en peso, de unidades de propileno. En una realización específica, la expresión homopolímero de polipropileno indicará que el polímero no contiene comonomero en absoluto. Además de las diferencias en el contenido de comonomero, las fracciones individuales del polipropileno (PP) también pueden diferir en el peso molecular. En tal caso, las fracciones individuales pueden diferir en el índice de fluidez  $MFR_2$ , pero no necesariamente. Cuando los índices de fluidez  $MFR_2$  de las fracciones individuales del polipropileno (PP) no difieren sustancialmente, el polipropileno (PP) se denomina monomodal. Por otro lado, si hay diferencias sustanciales en los caudales de fluidez de las fracciones individuales, el polipropileno (PP) se denomina multimodal, como bimodal ((PP-A) y (PP-B)) o trimodal ((PP-A), (PP-B) y (PP-C)), dependiendo del número de fracciones que tienen diferentes tasas de flujo de masa fundida. Por consiguiente, en una realización, el polipropileno (PP) es monomodal en el que cada fracción de polipropileno ((PP-A), (PP-B) y (PP-C)) tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  similar, es decir, difieren en no más de +/- 1,3 g/10 min, más preferiblemente difieren en no más de +/- 1,0 g/10 min, entre sí. Por lo tanto, en una realización específica, el polipropileno (PP) es monomodal en el que la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), la segunda fracción de polipropileno (PP-B), como la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B), y la tercera fracción de polipropileno (PP-C), como la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PPC), tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  similar, es decir, difieren en no más de +/- 1,3 g/10 min, más preferiblemente difieren en no más de +/- 1,0 g/10min, entre sí.

En otra realización, el polipropileno (PP) es un polipropileno multimodal (PP), en el que cada fracción de polipropileno presente, preferiblemente cada una de las fracciones de polipropileno (PP-A), (PP-B) y (PP-C), tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  diferente, es decir, difieren en más de +/- 1,3 g/10 min, más preferiblemente difieren en más de +/- 1,5 g/10 min, aún más preferiblemente difieren en más de 1,3 g/10 min a no más de +/- 7,0 g/10 min, pero aún más preferiblemente difieren en más de 1,5 g/10 min a no más de +/- 6,5 g/10 min, entre sí. De acuerdo con esta realización, se prefiere aún más que la primera fracción de polipropileno (PP-A) tenga el índice de fluidez  $MFR_2$  más bajo de todas las fracciones de polipropileno producidas en los reactores de polimerización, preferiblemente de las tres fracciones de polipropileno (PP-A), (PP-B) y (PP-C), y/o la segunda fracción de polipropileno (PP-B) tiene el mayor índice de fluidez  $MFR_2$  de todas las fracciones de polipropileno producidas en los reactores de polimerización, preferiblemente de las tres fracciones de polipropileno (PP-A), (PP-B) y (PP-C). Según este párrafo en un párrafo especialmente preferido, la fracción de polipropileno (PP-A) es la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), mientras que la segunda fracción de polipropileno (PP-B) y la tercera fracción de polipropileno (PP-C) son la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B) y la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PPC), respectivamente.

En una realización específica

(a) la primera fracción de polipropileno (PP-A) tiene el índice de fluidez  $MFR_2$  más bajo,  
 (b) la segunda fracción de polipropileno (PP-B) tiene el índice de fluidez  $MFR_2$  más alto y  
 (c) la tercera fracción de polipropileno (PP-C) tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  entre el índice de fluidez  $MFR_2$  de la primera fracción de polipropileno (PP-A) y el índice de fluidez  $MFR_2$  de la segunda fracción de polipropileno (PP-B),

de todas las fracciones producidas en los reactores de polimerización, preferiblemente de las tres fracciones de polipropileno (PP-A), (PP-B) y (PP-C). Preferiblemente, la fracción de polipropileno (PP-A) es la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), mientras que la segunda fracción de polipropileno (PP-B) y la tercera fracción de polipropileno (PP-C) son la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B) y la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PPC), respectivamente.

En una realización más específica

(a) la primera fracción de polipropileno (PP-A) tiene el índice de fluidez  $MFR_2$  más bajo,  
 (b) la segunda fracción de polipropileno (PP-B) tiene el índice de fluidez  $MFR_2$  más alto y  
 (c) la tercera fracción de polipropileno (PP-C) tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  entre el índice de fluidez  $MFR_2$  de la

primera fracción de polipropileno (PP-A) y el índice de fluidez  $MFR_2$  de la segunda fracción de polipropileno (PP-B) de todas las fracciones producidas en los reactores de polimerización, preferiblemente de las tres fracciones de polipropileno (PP-A), (PP-B) y (PP-C), en el que opcionalmente

5 (d) la primera fracción de polipropileno (PP-A) es la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A) que tiene un contenido de etileno de al menos 0,50 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,50 al 5,00 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,80 al 3,50 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 1,00 al 2,50 % en peso.

(e) la segunda fracción de polipropileno (PP-B) es la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B) y/o la tercera fracción de polipropileno (PP-C) es la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PPC).

10 Por consiguiente, se prefiere que la primera fracción de polipropileno (PP-A) de un polímero de propileno multimodal (PP), preferiblemente la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), tenga un índice de fluidez ( $MFR_2$ ) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de no más de 2,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 2,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,5 g/10 min y/o la segunda fracción de polipropileno (PP-B), preferiblemente la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B), tiene un índice de fluidez ( $MFR_2$ ) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de al menos 3,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 10,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 4,0 a 8,0 g/10 min. Adicionalmente, se prefiere que la tercera fracción de polipropileno (PP-C), preferiblemente la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-C), tenga un índice de fluidez ( $MFR_2$ ) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,5 a 6,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 5,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 4,0 g/10 min.

20 Preferiblemente, la primera fracción de polipropileno (PP-A), preferiblemente la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), se produce en el primer reactor (R1), preferiblemente en el reactor de bucle, mientras que la segunda fracción de polipropileno (PP-A) B), preferiblemente la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B), se produce en el segundo reactor (R2), preferiblemente en el primer reactor en fase gaseosa (GPR-1). Además, se prefiere que la tercera fracción de polipropileno (PP-C), preferiblemente la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-C), se produzca en el tercer reactor (R2), preferiblemente en el segundo reactor en fase gaseosa (GPR-2).

Por consiguiente, en una realización preferida, el polipropileno (PP) comprende la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), la primera fracción de homopolímero de propileno y la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-C).

30 En una realización específica la presente invención se refiere a un polipropileno (PP) que es monomodal y que comprende, preferiblemente consiste en, la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), la primera fracción de homopolímero de propileno, la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-C) y el polipropileno (Pre-PP), en el que dicho polipropileno (PP) tiene

35 (a) un índice de fluidez ( $MFR_2$ ) global medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,5 a 7,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 5,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 4,0 g/10 min, y

(b) una temperatura de fusión  $T_m$  de más de 163 °C, preferiblemente en el intervalo de más de 163 a 168 °C, y/o una temperatura de cristalización  $T_c$  de más de 110 °C, preferiblemente en el intervalo de más de 110 a 128 °C, más preferiblemente en el intervalo de más de 112 a 125 °C.

40 En otra realización específica la presente invención se refiere a un polipropileno (PP) que es trimodal y que comprende, que consiste preferiblemente en (aparte del polipropileno (Pre-PP)) la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), la primera fracción de homopolímero de propileno y la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-C), en la que dicho polipropileno (PP) tiene

45 (a) un índice de fluidez ( $MFR_2$ ) global medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,5 a 7,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 5,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 4,0 g/10 min, y

(b) una temperatura de fusión  $T_m$  de más de 163 °C, preferiblemente en el intervalo de más de 163 a 168 °C, y/o una temperatura de cristalización  $T_c$  de más de 110 °C, preferiblemente en el intervalo de más de 110 a 128 °C, más preferiblemente en el intervalo de más de 112 a 125 °C.

50 en el que

(i) dicha fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A) tiene

(i.i) un índice de fluidez ( $MFR_2$ ) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de no más de 2,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 2,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,5 g/10 min,

(i.ii) un contenido de etileno de al menos 0,50 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,50 al 5,00 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,80 al 3,50 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 1,00 al 2,50 % en peso.

5 (ii) dicha primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B) tiene un índice de fluidez (MFR<sub>2</sub>) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de al menos 3,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 10,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 4,0 a 8,0 g/10 min, y

(iii) dicha segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-C) tiene un índice de fluidez (MFR<sub>2</sub>) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,5 a 6,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 5,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 4,0 g/10 min.

10 Preferiblemente, el polipropileno unimodal (PP) y el polipropileno trimodal (PP) tienen además

(a) un contenido de cenizas inferior a 45 ppm, preferiblemente inferior a 40 ppm, más preferiblemente en el intervalo de 10 a inferior a 45 ppm, aún más preferiblemente en el intervalo de 15 a inferior a 40 ppm, aún más preferiblemente en el intervalo de 20 a 38 ppm

y/o

15 (b) un índice de fluidificación por cizalladura (0/100) medido de acuerdo con la norma ISO 6271-10 (200 °C) de al menos 20, más preferiblemente de al menos 22, aún más preferiblemente en el intervalo de 20 a menos de 50, aún más preferiblemente en el intervalo de 22 a 45, como en el intervalo de 25 a 40 o en el intervalo de 28 a 45, y/o

20 (c) un índice de polidispersidad (PI) de al menos 2,5, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a menos de 5,5, aún más preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 5,0, como 3,4 a 4,5.

Por lo tanto, en un aspecto específico la presente invención también se refiere a un polipropileno (PP), dicho polipropileno es un copolímero de etileno-propileno (E-PP) que tiene

(a) un índice de fluidez (MFR<sub>2</sub>) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,5 a 7,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 5,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 4,0 g/10 min,

25 (b) una temperatura de fusión T<sub>m</sub> de más de 163 °C, preferiblemente en el intervalo de más de 163 a 168 °C, y

(c) un contenido de etileno de más de 0,05 % al 0,80 % en peso, como entre el 0,20 al 0,60 % en peso, basado en el peso total del polipropileno (PP) y

30 (d) una fracción cristalina que se funde por encima de 170 a 180 °C de al menos 14,0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 14,0 a igual o por debajo del 30,0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 15,0 al 25,0 %, dicha fracción está determinada por la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).

Opcionalmente, dicho copolímero de etileno-propileno (E-PP) del párrafo anterior se caracteriza además por

(d) una temperatura de cristalización T<sub>c</sub> de más de 110 °C, preferiblemente en el intervalo de más de 110 a 128 °C, más preferiblemente en el intervalo de más de 112 a 125 °C, y/o

35 (e) regio defectos 2,1 eritro de igual o inferior a 0,4 % en moles, preferiblemente de igual o inferior a 0,2 % en moles, más preferiblemente de no más de 0,1 % en moles, y aún más preferiblemente los regio defectos 2,1 eritro no son detectables, determinado por espectroscopia de RMN <sup>13</sup>C, y/o

40 (f) una fracción cristalina que se funde por encima de 160 a 170 °C de más de 36,0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de más de 36,0 a igual o inferior a 45,0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de más de 38,0 a 43,0 % en peso, en el que dichas fracciones se determinan mediante la técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST),

y/o

45 (g) un contenido de cenizas inferior a 45 ppm, preferiblemente inferior a 40 ppm, más preferiblemente en el intervalo de 10 a inferior a 45 ppm, aún más preferiblemente en el intervalo de 15 a inferior a 40 ppm, aún más preferiblemente en el intervalo de 20 a 38 ppm

y/o

50 (h) un índice de fluidificación por cizalladura (0/100) medido de acuerdo con la norma ISO 6271-10 (200 °C) de al menos 20, más preferiblemente de al menos 22, aún más preferiblemente en el intervalo de 20 a menos de 50, aún más preferiblemente en el intervalo de 22 a 45, como en el intervalo de 25 a 40 o en el intervalo de 28 a 45, y/o

(i) un índice de polidispersidad (PI) de al menos 2,5, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a menos de 5,5, aún más preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 5,0, como de 3,4 a 4,5.

En una realización, dicho copolímero de etileno-propileno (E-PP) es unimodal y comprende una fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B) y una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-C), en el que dicha fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A) tiene un contenido de etileno de al menos 0,50 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,50 a 5,00 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,80 al 3,50 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,00 al

2,50 % en peso, y en el que además cada fracción de polipropileno ((E-PP-A), (H-PP-B), y (H-PP-C)) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> similar, es decir, difieren en no más de +/- 1,3 g/10 min, más preferiblemente difieren en no más de +/- 1,0 g/10 min, entre sí.

En otra realización preferida, dicho copolímero de etileno-propileno (E-PP) es multimodal, como trimodal, y comprende

- 5 (i) una fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A) que tiene
- (i.i) un índice de fluidez (MFR<sub>2</sub>) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de no más de 2,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 2,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,5 g/10 min,
- 10 (i.ii) un contenido de etileno de al menos 0,50 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,50 al 5,00 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,80 al 3,50 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,00 a 2,50 % en peso.
- (ii) una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B) que tiene un índice de fluidez (MFR<sub>2</sub>) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de al menos 3,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 10,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 4,0 a 8,0 g/10 min, y
- 15 (iii) una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-C) que tiene un índice de fluidez (MFR<sub>2</sub>) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,5 a 6,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 5,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 4,0 g/10 min.

Independientemente de si el copolímero de etileno-propileno (E-PP) es unimodal o multimodal, como el trimodal, este comprende

- 20 (a) del 15 al 40 % en peso, preferiblemente del 20 al 35 % en peso, de la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), producida preferiblemente en el primer reactor (R1),
- (b) del 25 al 50 % en peso, preferiblemente del 30 al 45 % en peso, de la segunda fracción de polipropileno (PP-B), producida preferiblemente en el segundo reactor (R2), en el que dicha segunda fracción de polipropileno (PP-B) es preferiblemente la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B), y
- 25 (c) del 15 al 40 % en peso, preferiblemente del 25 al 35 % en peso, de la tercera fracción de polipropileno (PP-C), producida preferiblemente en el tercer reactor (R3), en el que dicha tercera fracción de polipropileno (PP-C) es preferiblemente la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-C),

30 en la que la cantidad se basa en el peso total del copolímero de etileno-propileno (E-PP), preferiblemente la cantidad se basa en el peso total de la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), la segunda fracción de polipropileno (PP-B), preferiblemente la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B), y la tercera fracción de polipropileno (PP-C), preferiblemente la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-C), juntas.

Otras realizaciones preferidas de la fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A) son realizaciones preferidas del polipropileno (PP) definido anteriormente.

#### Película orientada biaxialmente/Película de condensador

35 El polipropileno (PP), especialmente el copolímero de etileno-propileno (E-PP), como se define, puede someterse a un proceso de formación de película obteniendo así una película de condensador. Preferiblemente, el polipropileno (PP), especialmente el copolímero de etileno-propileno (E-PP), es el único polímero dentro de la película de condensador. Por consiguiente, la película de condensador puede contener aditivos pero preferiblemente ningún otro polímero. Por lo tanto, la parte restante hasta el 100,0 % en peso se puede lograr con aditivos conocidos en la técnica,

40 como los antioxidantes. Sin embargo, esta parte restante no debe ser más del 5,0 % en peso, preferiblemente no más del 2,0 % en peso, como no más de 1,0 % en peso, dentro de la película de condensador. Por consiguiente, la película de condensador comprende preferiblemente más del 95,0 % en peso, más preferiblemente más del 98,0 % en peso, como más del 99,0 % en peso, del polipropileno (PP), especialmente el copolímero de etileno-propileno (E-PP), como se define en la presente memoria.

45 El grosor de la película de condensador puede ser de hasta 15,0 µm, sin embargo, generalmente la película de condensador tiene un grosor de no más de 12,0 µm, preferiblemente no más de 10,0 µm, más preferiblemente no más de 8,0 µm, aún más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 10 µm, como en el intervalo de 3,0 a 8,0 µm.

Además, se prefiere que la película de condensador sea una película orientada biaxialmente, es decir, el polipropileno (PP), especialmente el copolímero de etileno-propileno (E-PP), como se definió anteriormente o cualquier mezcla (combinaciones) que comprenda el polipropileno (PP), especialmente que comprenda el copolímero de etileno-propileno (E-PP), ha sido sometido a un proceso de estirado, obteniendo así un polímero orientado biaxialmente. Como se indicó anteriormente, la película de condensador contiene preferiblemente el polipropileno (PP),

50



especialmente el copolímero de etileno-propileno (E-PP), como único polímero y, por lo tanto, es preferiblemente un polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) hecho de dicho polipropileno (PP), hecho especialmente a partir de dicho copolímero de etileno-propileno (E-PP).

5 Preferiblemente, la película de condensador, es decir, el polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), tiene una relación de estiramiento en la dirección de la máquina de al menos 3,0 y una relación de estiramiento en la dirección transversal de al menos 3,0. Dichas relaciones se aprecian, ya que las películas de polipropileno orientadas biaxialmente comerciales deben ser estirables al menos en la medida definida anteriormente sin romperse. La longitud de la muestra aumenta durante el estiramiento en la dirección longitudinal y la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se calcula a partir de la relación de la longitud actual respecto a la longitud de la muestra original.  
10 Posteriormente, la muestra se estira en dirección transversal donde aumenta el ancho de la muestra. Por lo tanto, la relación de estiramiento se calcula a partir del ancho actual de la muestra sobre el ancho original de la muestra. Preferiblemente, la relación de estirado en la dirección de la máquina de la película de condensador, es decir, del polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), varía de 3,5 a 8,0, más preferiblemente de 4,5 a 6,5. La relación de estiramiento en la dirección transversal de la película de condensador, es decir, del polipropileno biaxial (BOPP), varía preferiblemente de 4,0 a 15,0, más preferiblemente de 6,0 a 10,0. El intervalo de temperatura durante el estiramiento es en general de 100 °C a 180 °C.

20 Como la película de condensador, es decir, el polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), se produce preferiblemente a partir del polipropileno (PP), especialmente del copolímero de etileno-propileno (E-PP), como se definió anteriormente, las propiedades dadas para el polipropileno (PP), especialmente para el copolímero de etileno-propileno (E-PP), son igualmente aplicables para la película de condensador si no se especifican de manera diferente.

Preferiblemente, el polipropileno (PP), especialmente el copolímero de etileno-propileno (E-PP), está orientado biaxialmente.

25 Después de la preparación del polipropileno (PP), el polipropileno (PP) se somete a un proceso de formación de película. Se puede usar cualquier proceso de formación de película que sea adecuado para la fabricación de una película de condensador.

En una realización preferida, el polipropileno (PP) no se somete a una etapa de lavado antes del proceso de formación de la película.

30 La película de condensador, es decir, el polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), puede prepararse mediante procedimientos de estirado convencionales conocidos en la técnica. Por consiguiente, el proceso para la fabricación de una película de condensador, es decir, el polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), de acuerdo con esta invención comprende el uso del polipropileno (PP) como se define en el presente documento y su formación en una película, preferiblemente mediante el método de tensamiento conocido en la técnica.

35 El método de tensamiento es en particular un método en el que el polipropileno (PP), especialmente el copolímero de etileno-propileno (E-PP), como se define en la presente memoria, se extruye por fusión a partir de una matriz de hendidura tal como una matriz en T y se enfría en un tambor de enfriamiento obteniendo una hoja no estirada. Dicha hoja se precalienta, por ejemplo, con un rodillo metálico calentado y después se estira en la dirección de la longitud entre una pluralidad de rodillos sobre los cuales se establece una diferencia en las velocidades periféricas y después ambos bordes se sujetan con pinzas y la hoja se estira en la dirección transversal en un horno por medio de un bastidor que da como resultado una película biaxialmente estirada. La temperatura de dicha lámina estirada durante el estiramiento longitudinal se controla preferiblemente de manera que se encuentre dentro del intervalo de temperatura del punto de fusión del polipropileno como se define en la presente memoria (dirección de la máquina: -20 a -10 °C; dirección transversal: - 5 a + 10 °C). La uniformidad del grosor de la película en el estiramiento transversal se puede evaluar con el método en el que una región fija en la película se enmascara después del estiramiento en la dirección longitudinal y la medición del factor de estiramiento real midiendo la separación de dicho enmascaramiento después  
45 del estiramiento transversal.

Posteriormente, la película de condensador, es decir, la película orientada biaxialmente (BOPP), puede tratarse por descarga de corona en aire, nitrógeno, dióxido de carbono o cualquiera de las mezclas en la superficie a metalizar, para mejorar la resistencia adhesiva al metal a depositar, y se enrollará mediante un enrollador.

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

## 50 Ejemplos

### A. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la

invención, incluidas las reivindicaciones, así como a los siguientes ejemplos, a menos que se defina lo contrario.

### Cuantificación de la microestructura por espectroscopia de RMN.

5 La espectroscopia de resonancia nuclear-magnética (RMN) cuantitativa se utilizó para cuantificar la estéreo-regularidad estéreo (tacticidad), la regio-regularidad y el contenido de comonomero de los polímeros. Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se registraron en el estado de solución utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funciona a 400,15 y 100,62 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando una cabeza de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizada para  $^{13}\text{C}$  a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los accesorios neumáticos.

10 Para los homopolímeros de polipropileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- $d_2$  (TCE- $d_2$ ). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, se calentó el tubo de RMN adicionalmente en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de la tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). La excitación estándar de un solo pulso se empleó utilizando el esquema de desacoplamiento WALTZ16 de NOE y 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., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 8192 (8k) transitorios por espectro.

20 Para los copolímeros de etileno-propileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- $d_2$  (TCE- $d_2$ ) junto con acetilacetato de cromo-(III) ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, se calentó el tubo de RMN adicionalmente en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó la excitación estándar de un solo pulso sin NOE, utilizando un ángulo de punta optimizado, un retardo de repetición de ciclo de 1 s y un 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., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

30 Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se procesaron, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales utilizando programas informáticos patentados.

Para los copolímeros de etileno-propileno, todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30.00 ppm utilizando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió referencias comparables incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente.

35 Para los homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos se refieren internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

Se observaron señales características correspondientes a regio defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o a comonomeros.

40 La presencia de regio defectos 2,1 eritro se indicó mediante la presencia de los dos sitios metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó por otros sitios característicos.

No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regio defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

45 La cantidad de regio defectos 2,1 eritro se cuantificó utilizando la integral promedio de los dos sitios metilo característicos a 17,7 y 17,2 ppm:

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

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

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

La cantidad total de propeno se cuantificó como la suma del propeno insertado primario y todos los otros regio defectos presentes:

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

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

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

Para los copolímeros se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

10 Con los regio defectos observados (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950) también se requirió corrección para la influencia de tales defectos en el contenido de comonomero.

15 La fracción molar de etileno en el polímero se cuantificó utilizando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) a través de la integración de múltiples señales en toda la región espectral de un espectro  $^{13}C\{^1H\}$  adquirido usando condiciones definidas. Se eligió este método por su precisión, naturaleza robusta y capacidad para dar cuenta de la presencia de regio defectos cuando sea necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad a una gama más amplia de contenidos de comonomeros.

El porcentaje molar de la incorporación de comonomero en el polímero se calculó a partir de la fracción molar de acuerdo con:

$$E [\% \text{ molar}] = 100 * fE$$

20 El porcentaje en peso de la incorporación de comonomero en el polímero se calculó a partir de la fracción molar de acuerdo con:

$$E [\% \text{ en peso}] = 100 * ( fE * 28,05 ) / ( (fE * 28,05) + ((1-fE) * 42,08) )$$

25 La distribución de la secuencia de comonomeros a nivel de tríada se determinó utilizando el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150) mediante la integración de múltiples señales en toda la región espectral de un espectro de  $^{13}C\{^1H\}$  adquirido usando condiciones definidas. Este método fue elegido por su naturaleza robusta. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad a una gama más amplia de contenidos de comonomero.

30 El porcentaje molar de una secuencia de tríada de comonomero dada en el polímero se calculó a partir de la fracción molar determinada por el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150) de acuerdo con:

$$XXX [\% \text{ molar}] = 100 * fXXX$$

La incorporación del comonomero en la fracción molar en el polímero, determinada a partir de la distribución de la secuencia del comonomero a nivel de tríada, se calculó a partir de la distribución de la tríada utilizando las relaciones necesarias conocidas (Randall, J. *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201):

$$fXEX = fEEE + fPEE + fPEP$$

35

$$fXPX = fPPP + fEPP + fEPE$$

donde PEE y EPP representan la suma de las secuencias reversibles PEE/EEP y EPP/PPE respectivamente.

La aleatoriedad de la distribución del comonomero se cuantificó como la cantidad relativa de secuencias de etileno aisladas en comparación con todo el etileno incorporado. La aleatoriedad se calculó a partir de la distribución de secuencias de la tríada utilizando la relación:

$$R(E) [\%] = 100 * ( fPEP / fXEX )$$

5 **Cálculo** del contenido de comonomero de la segunda fracción de polipropileno (PP-B):

$$\frac{C(R2) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2)$$

en la que

- w(PP1) es la fracción en peso de la primera fracción de polipropileno (PP-A), es decir, el producto del primer reactor (R1),
- 10 w(PP2) es la fracción en peso de la segunda fracción de polipropileno (PP-B), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),
- C(PP1) es el contenido de comonomero [en % en peso] de la primera fracción de polipropileno (PP-A), es decir, del producto del primer reactor (R1),
- 15 C(R2) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP-A) y la segunda fracción de polipropileno (PP-B),
- C(PP2) es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] del segundo polipropileno (PP-B).

**Cálculo** del contenido de comonomero de la tercera fracción de polipropileno (PP-C):

$$\frac{C(R3) - w(R2) \times C(R2)}{w(PP3)} = C(PP3)$$

20 en la que

- w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP-A) y la segunda fracción de polipropileno (PP-B),
- w(PP3) es la fracción en peso de la tercera fracción de polipropileno (PP3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
- 25 C(R2) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP-A) y la segunda fracción de polipropileno (PP-B),
- C(R3) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP-A), la segunda fracción de polipropileno (PP-B) y la tercera fracción de polipropileno (PP-C),
- 30 C(PP3) es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] de la tercera fracción de polipropileno (PP-C).

35 **Reología:** Las mediciones reológicas dinámicas se llevaron a cabo con Rheometrics RDA-II QC en muestras moldeadas por compresión bajo atmósfera de nitrógeno a 200 °C utilizando una y placa de 25 mm de diámetro y geometría de placa. Los experimentos de cizalladura oscilatoria se realizaron dentro del intervalo de deformación viscoelástica lineal a frecuencias de 0,01 a 500 rad/s. (ISO 6721-10). Los valores del módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G\*) y viscosidad compleja (η\*) se obtuvieron en función de la frecuencia (ω).

La viscosidad de cizallamiento cero (η<sub>0</sub>) se calculó utilizando la fluidez compleja definida como el recíproco de la viscosidad compleja. Su parte real e imaginaria se definen por lo tanto mediante

40 
$$f'(\omega) = \eta'(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

y

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

De las siguientes ecuaciones

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

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

5

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

**El índice de polidispersidad, PI,**

PI = 10<sup>5</sup>/G<sub>c</sub>, se calcula a partir del punto de transición de G'(ω) y G''(ω), para que G'(ω<sub>c</sub>) = G''(ω<sub>c</sub>) = G<sub>c</sub> se mantenga.

**Índices de fluidificación por cizalladura (SHI)**, que se correlacionan con MWD y son independientes del MW, se calcularon según Heino <sup>1,2)</sup> (a continuación). El SHI (0/100) se define como la relación entre la viscosidad de cizalladura cero y la viscosidad a la tensión de cizalladura de una tensión de cizalladura de 100 kPa (η\*100).

10

1) Rheological characterization of polyethylene fractions. Heino, E.L.; Lehtinen, A; Tanner, J.; Seppälä, J. Neste Oy, Porvoo, Finland. Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11<sup>a</sup> (1992), 1 360-362

2) The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene. Heino, Eeva-Leena. Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland. Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.

15 **Frecuencia de transición ω<sub>c</sub>**

La frecuencia de transición ω<sub>c</sub> se determina a partir del punto de transición G'(ω) y G''(ω), para que G'(ω<sub>c</sub>) = G''(ω<sub>c</sub>) = G<sub>c</sub> se mantenga.

**Índice de fluidez (MFR<sub>2</sub>)**

Los índices de fluidez se midieron con una carga de 2,16 kg (MFR<sub>2</sub>) a 230 °C. El índice de fluidez es la cantidad de polímero en gramos que el aparato de prueba estandarizado según ISO 1133 extruye en 10 minutos a una temperatura de 230 °C con una carga de 2,16 kg.

20

**Cálculo** del índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) de la segunda fracción de polipropileno (PP-B):

$$MFR(PP2) = 10^{\left[ \frac{\log(MFR(R2)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]}$$

en la que

25 w(PP1) es la fracción en peso de la primera fracción de polipropileno (PP-A), es decir, el producto del primer reactor (R1),

w(PP2) es la fracción en peso de la segunda fracción de polipropileno (PP-B), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),

30 MFR(PP1) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10min] de la primera fracción de polipropileno (PP-A), es decir, del producto del primer reactor (R1),

MFR(R2) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10min] del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP-A) y la segunda fracción de polipropileno (PP-B),

35 MFR(PP2) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> calculado (230 °C) [en g/10min] de la segunda fracción de polipropileno (PP-B).

**Cálculo** del índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) de la tercera fracción de polipropileno (PP-C):

$$MFR(PP3) = 10^{\left[ \frac{\log(MFR(R3)) - w(R2) \times \log(MFR(R2))}{w(PP3)} \right]}$$

en la que

- w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP-A) y la segunda fracción de polipropileno (PP-B),
- 5 w(PP3) es la fracción en peso de la tercera fracción de polipropileno (PP-C), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
- MFR(R2) es el índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) [en g/10 min] del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP-A) y la segunda fracción de polipropileno (PP-B),
- MFR(R3) es el índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) [en g/10min] del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP-A), la segunda fracción de polipropileno (PP-B) y la tercera fracción de polipropileno (PP-C),
- 10 MFR(PP3) es el índice de fluidez  $MFR_2$  calculado (230 °C) [en g/10min] de la tercera fracción de polipropileno (PP-C).

**El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y la distribución de peso molecular (MWD)** se determinan mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método: El peso molecular promedio en peso  $M_w$  y la distribución de peso molecular (MWD =  $M_w/M_n$  en la que  $M_n$  es el peso molecular promedio en número y  $M_w$  es el peso molecular promedio en peso) se mide mediante un método basado en la norma ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4: 2003. Se utilizó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 x columnas de gel TSK (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol) como disolvente a 145 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró utilizando una calibración relativa con 19 patrones estrechos de poliestireno (PS) en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol y un conjunto de patrones amplios de polipropileno bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5 - 10 mg de polímero en 10 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y se mantuvieron durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento GPC.

15

20

25

**El contenido de cenizas** se mide de acuerdo con la norma ISO 3451-1 (1997).

#### **Análisis de ICP (plasma de acoplamiento inductivo)**

La espectrometría de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (PIC) es una técnica analítica utilizada para la detección de metales traza. Es un tipo de espectroscopía de emisión que utiliza el plasma de acoplamiento inductivo (argón) para producir átomos e iones excitados que emiten radiación electromagnética en longitudes de onda características de un elemento en particular. La intensidad de esta emisión es indicativa de la concentración del elemento dentro de la muestra.

30

Aparato usado: Optima 2000DV de Perkin-Elmer

El titanio, el aluminio y el magnesio en gránulos se determinan con ICP. Como referencia se utilizan patrones ácidos.

#### **Preparación de la muestra**

Las muestras (peso de la muestra [g]) se incineran primero siguiendo la norma DIN EN ISO 3451-1 y la ceniza se disuelve en  $H_2SO_4$  1 N (muestra conc. [Mg/l])

#### Patrones:

- Solución patrón de titanio (Merck): 1000 ppm Ti = solución madre A
- 40 Solución patrón de aluminio (Merck): 1000 ppm Al = solución madre B
- Solución patrón de magnesio (Merck): 1000 ppm Mg = solución madre C
- Patrón 10 ppm de Ti, Al, Mg
- 1 ml de la solución madre respectiva se diluye en un matraz volumétrico hasta 100 ml con agua destilada
- Patrón de ácido 10 ppm de Ti, 10 ppm de Al y 10 ppm de Mg
- 45 Las soluciones madre de 1 ml A, B y C se colocan en un matraz aforado de 100 ml. Se añaden 2 g de  $KHSO_4$  y 25 ml de  $H_2SO_4$  1N y se diluyen hasta 100 ml con agua destilada = concentración de patrón alta
- Patrón de ácido 1 ppm de Ti, 1 ppm de Al y 1 ppm de Mg
- Se introducen 10 ml de cada patrón 10 ppm de Ti, Al, Mg en un matraz volumétrico de 100 ml. Se añaden 2 g de  $KHSO_4$  y 25 ml de  $H_2SO_4$  1N y se diluyen hasta 100 ml con agua destilada = concentración de patrón baja
- 50 Muestra en blanco para la determinación de Al, Ti y Mg.
- Se introducen 25 ml de  $H_2SO_4$  y 2 g de  $KHSO_4$  en un matraz volumétrico de 100 ml y se diluyen hasta 100 ml con agua destilada = patrón blanco Al, Ti, Mg

Los resultados obtenidos de la concentración de patrón baja y de la concentración de patrón alta se inspeccionan en el resumen de calibración. El "valor RSD" (valor de la desviación estándar relativa) del patrón siempre debe ser  $\leq 10\%$ . Los resultados obtenidos deben estar cerca del valor real de los patrones utilizados. Se verifica el resumen de calibración. El coeficiente de correlación debe ser  $\geq 0,997$ .

- 5 Las muestras se analizan 3 veces cada una. Los resultados obtenidos se verifican y se asegura que la RSD  $\leq 10\%$ .

Se da el valor promedio de 3 determinaciones.

Calcular la concentración del elemento (ppm) como:

$$\frac{\text{Conc. muestra (mg/l)} \times 100}{\text{Peso de la muestra usado para las calcinaciones (g)}}$$

- 10 **Los solubles en xileno (XCS, % en peso):** El contenido de solubles en xileno frío (XCS) se determina a 25 °C según la norma ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

**Temperatura de fusión  $T_m$ , temperatura de cristalización  $T_c$ ,** se mide con calorimetría de barrido diferencial (DSC) con un aparato Mettler TA820 en muestras de 5-10 mg. Tanto la cristalización como las curvas de fusión se obtuvieron durante las exploraciones de enfriamiento y calentamiento a 10 °C/min entre 30 °C y 225 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de las endotermas y las exotermas.

- 15 También la entalpía de fusión y cristalización (**H<sub>m</sub> y H<sub>c</sub>**) se midieron mediante el método DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3.

#### Técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST)

La cristalización isotérmica para el análisis SIST se realizó en un aparato Mettler TA820 DSC en muestras de  $3 \pm 0,5$  mg a temperaturas decrecientes entre 200 °C y 105 °C.

- 20 (i) las muestras se fundieron a 225 °C durante 5 minutos,  
 (ii) después se enfrió a 80 °C/min a 145 °C  
 (iii) mantenida durante 2 horas a 145 °C,  
 (iv) después se enfrió a 80 °C/min a 135 °C  
 (v) mantenida durante 2 horas a 135 °C,  
 25 (vi) después se enfrió a 80 °C/min a 125 °C  
 (vii) mantenida durante 2 horas a 125 °C,  
 (viii) después se enfrió a 80 °C/min a 115 °C  
 (ix) mantenida durante 2 horas a 115 °C,  
 (x) después se enfrió a 80 °C/min a 105 °C  
 30 (xi) mantenida durante 2 horas a 105 °C.

Después de la última etapa, la muestra se enfrió a 80 °C/min a -10 °C y la curva de fusión se obtuvo calentando la muestra enfriada a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 200 °C.

- 35 Todas las mediciones se realizaron en una atmósfera de nitrógeno. La entalpía de fusión se registra como función de la temperatura y se evalúa midiendo la entalpía de fusión de las fracciones que se funden dentro de los intervalos de temperatura de 50 a 60 °C; 60 a 70 °C; 70 a 80 °C; 80 a 90 °C; 90 a 100 °C; 100 a 110 °C; 110 a 120 °C; 120 a 130 °C; 130 a 140 °C; 140 a 150 °C; 150 a 160 °C; 160 a 170 °C; 170 a 180 °C; 180 a 190 °C; 190 a 200 °C.

#### B. Ejemplos

- 40 El catalizador usado en el proceso de polimerización para los ejemplos IE1, IE2, IE3, CE1 y CE2 se ha producido de la siguiente manera: Primero, se suspendió 0,1 mol de  $MgCl_2 \times 3 EtOH$  en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a una temperatura de -15 °C y se añadieron 300 ml de  $TiCl_4$  frío manteniendo la temperatura a dicho nivel. Luego, la temperatura de la suspensión se incrementó lentamente hasta 20 °C.

- 45 A esta temperatura, se añadieron 0,02 moles de dioctilftalato (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 en reposo durante 60 minutos. Después, se añadieron 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. Después, el componente catalítico sólido se filtró y se secó. El catalizador y su concepto de preparación se describen en general, p. ej., en publicaciones de patentes EP491566, EP591224 y EP586390. Como cocatalizador, se utilizó trietilaluminio (TEAL) y como donante dicitilo pentil dimetoxi silano (donante D). La relación entre aluminio y donante se indica en la tabla 1.

**Tabla 1:** Preparación de ejemplos de polipropileno (PP).

		<b>CE1</b>	<b>IE1</b>	<b>IE2</b>	<b>CE2</b>	<b>IE3</b>
		Trimodal	Trimodal	Trimodal	Monomodal	Monomodal
<b>Pre-polimerización</b>						
Ti en cat	[% en peso]	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
TEAL/Ti	[mol/mol]	155	155	155	155	155
TEAL/Donante	[mol/mol]	16,0	17,0	16,0	17,0	17,0
tasa alim cat	[g/h]	1,00	1,00	1,00	0,70	0,55
relación C2/C3	[mol/kmol]	0,00	1,25	1,26	0,00	1,31
tasa alim C2/C3	[g/kg]	0,00	4,00	3,99	0,00	4,32
tasa alim C <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,3	0,3	0,0	0,3
Pre-PP/TM	[kg/g]	1,10	2,30	2,40	0,9	1,6
separación	[% en peso]	1,5	2,5	2,4	1,8	2,5
<b>LOOP</b>						
separación	[% en peso]	30,3	33,5	32,8	21,7	20,3
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	1,2	1,0	0,9	2,9	2,9
XCS	[% en peso]	2,6	3,8	3,4	3,0	3,6
contenido C2	[% en peso]	0,0	1,4	1,4	0,0	1,7
relación C2/C3	[mol/kmol]	0,00	0,29	0,28	0,00	0,35
H2/C3	[mol/kmol]	0,65	0,68	0,67	1,74	1,76
<b>GPR1</b>						
separación	[% en peso]	38,6	37,7	35,5	46,0	43,0
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	3,1	2,3	2,6	3,0	3,0
MFR <sub>2</sub> (en GPR1)	[g/10']	6,5	4,8	6,9	3,0	3,0
XCS	[% en peso]	2,5	2,3	2,7	1,9	2,4
relación C2/C3	[mol/kmol]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2/C3	[mol/kmol]	52	46	49	18	18
<b>GPR2</b>						
separación	[% en peso]	29,6	26,3	29,3	30,5	34,2
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	2,9	2,4	2,8	3,4	3,3
MFR <sub>2</sub> (en GPR2)	[g/10']	2,5	2,7	3,3	4,5	3,9
XCS	[% en peso]	2,3	1,8	2,4	1,8	2,3
H2/C3	[mol/kmol]	16	18	20	17	17
relación C2/C3	[mol/kmol]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Productividad	[kg/g]	65	102	93	123	168
TEAL/C3	[g/t]	36,7	36,5	36,5	25,3	32,6
Donante /C3	[g/t]	4,4	4,4	4,4	3,1	3,9

**Tabla 2:** Propiedades de los ejemplos de polipropileno (PP)

		<b>CE1</b>	<b>IE1</b>	<b>IE2</b>	<b>CE2</b>	<b>IE3</b>
MFR	[g/10min]	2,9	2,4	2,8	3,4	3,3
XCS	[% en peso]	2,3	1,8	2,4	1,8	2,3
T <sub>m</sub>	[°C]	166	166	167	165	165



## ES 2 716 459 T3

		<b>CE1</b>	<b>IE1</b>	<b>IE2</b>	<b>CE2</b>	<b>IE3</b>
T <sub>c</sub>	[°C]	119	116	114	114	112
Cenizas	[ppm]	58	38	42	34	25
A1	[ppm]	14,7	15,7	10,6	10,7	9,8
Mg	[ppm]	6	4,1	4,5	3,3	2,8
Microestructura por RMN						
2,1 e	[% molar]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
contenido C2	[% en peso]	0,0	0,4	0,5	0,0	0,4
Reología de fusión, Barrido de frecuencia, 200 °C						
w <sub>c</sub>	[rad/s]	18,5	16,0	17,8	20,2	19,5
PI	[Pa <sup>-1</sup> ]	3,7	3,8	3,8	3,7	3,7
SH10/100	[-]	28	31	31	25	25
Microestructura por SIST						
160-170 °C	[% en peso]	35,09	41,55	41,55	34,92	40,50
170-180 °C	[% en peso]	32,29	17,51	17,51	31,46	20,38
Peso molecular						
M <sub>n</sub>	[kg/mol]	37	35	36	50	52
M <sub>w</sub>	[kg/mol]	275	280	280	270	270
MWD	[-]	7,4	8,0	7,8	5,4	5,2
n.d. = no detectable						

- Como puede verse a partir de los ejemplos anteriores y los ejemplos comparativos, los polímeros de polipropileno monomodales y multimodales pueden fabricarse de acuerdo con la presente invención con una productividad incrementada. Con respecto a los polímeros de polipropileno multimodales, los ejemplos de la invención IE1 y IE2 deben compararse con el ejemplo comparativo CE1. IE1, IE2 y CE1 se refieren todos ellos a polímeros de polipropileno trimodales que tienen propiedades comparables, como se desprende de la tabla 2. Sin embargo, en IE1 e IE2 la productividad por catalizador usado ha aumentado significativamente, es decir, a partir de CE1, la productividad en IE1 es mayor en un 57 % y la productividad en IE2 es superior en un 43 %. En consecuencia, la cantidad de impurezas, por ejemplo, el contenido de cenizas es significativamente menor en IE1 y IE2.
- 5
- 10 Con respecto a los polímeros de polipropileno monomodales, IE3 debe compararse con CE2. Como en el caso de los polímeros de polipropileno multimodales, la productividad por catalizador usado se ha mejorado significativamente, esto es, en un 37 %. Sin embargo, las propiedades de los polímeros de polipropileno monomodal resultantes son comparables. Por otro lado, la cantidad de impurezas es significativamente menor en IE3 en comparación con CE2.
- 15 Se ha demostrado que al usar una alimentación de etileno durante la prepolimerización, se puede obtener una amplia gama de polímeros de polipropileno a medida que aumenta la productividad y, por lo tanto, se reduce el contenido de impurezas incluso en ausencia de una etapa de lavado.

**REIVINDICACIONES**

1. Copolímero de etileno-propileno (E-PP) que tiene

- (a) un índice de fluidez (MFR<sub>2</sub>) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,5 a 7,0 g/10min,
- (b) una temperatura de fusión T<sub>m</sub> superior a 163 °C,
- 5 (c) un contenido de etileno de más del 0,05 % en peso al 0,80 % en peso basado en el peso total del copolímero de etileno-propileno (E-PP), y
- (d) una fracción cristalina que se funde por encima de 170 a 180 °C de al menos el 14,0 % en peso, en la que dicha fracción se determina mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).

10 2. Copolímero de etileno-propileno (E-PP) de acuerdo la reivindicación 1, en el que dicho copolímero de etileno-propileno (E-PP) tiene además

- a) una temperatura de cristalización T<sub>c</sub> superior a 110 °C,
- y/o
- (b) regio defectos 2,1 eritro iguales o inferiores a 0,4 moles determinados por espectroscopía RMN <sup>13</sup>C,
- y/o
- 15 (c) una fracción cristalina que se funde por encima de 160 a 170 °C de más del 36,0 % en peso, en la que dicha fracción se determina mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST),
- y/o
- (d) un contenido de ceniza inferior a 45 ppm, y/o
- 20 (e) un índice de dilución por cizallamiento (0/100) medido de acuerdo con ISO 6271-10 (200 °C) de al menos 20,
- y/o
- (f) un índice de polidispersidad (PI) de al menos 2,5.

3. Copolímero de etileno-propileno (E-PP) de acuerdo la reivindicación 1 o 2, en el que dicho copolímero de etileno-propileno (E-PP) comprende

- (a) del 15 al 40 % en peso, preferiblemente del 20 al 35 % en peso, de una primera fracción de polipropileno (PP-A) que es una fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A),
- 25 (b) del 25 al 50 % en peso, preferiblemente del 30 al 45 % en peso, de una segunda fracción de polipropileno (PP-B), en la que dicha segunda fracción de polipropileno (PP-B) es preferiblemente una primera fracción de homopolímero de propileno (H -PP-B), y
- 30 (c) del 15 al 40 % en peso, preferiblemente del 25 al 35 % en peso, de una tercera fracción de polipropileno (PP-C), en el que dicha tercera fracción de polipropileno (PP-C) es preferiblemente una segunda fracción de homopolímero de propileno (H -PP-C),

en el que la cantidad se basa en el peso total del copolímero de etileno-propileno (E-PP).

35 4. Copolímero de etileno-propileno (E-PP) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, en el que dicho copolímero de etileno-propileno (E-PP) comprende una fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A), una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-B) y una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-C), en el que dicha fracción de copolímero de etileno-propileno (E-PP-A) tiene un contenido de etileno de al menos 0,50 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 0,50 al 5,00 % en peso.

5. Copolímero de etileno-propileno (E-PP) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, en el que dicho copolímero de etileno-propileno (E-PP) es

- 40 (a) un copolímero de etileno-propileno monomodal (E-PP), preferiblemente en el que cada fracción de polipropileno presente tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> similar, es decir, difieren no más de +/- 1,3 g/10 min entre sí;
- o
- (b) es un copolímero de etileno-propileno multimodal, preferiblemente trimodal (E-PP), en el que cada fracción de polipropileno presente, preferiblemente cada una de las fracciones de polipropileno (E-PP-A), (H-PP-B), y H-PP-C),
- 45 (c), tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> diferente, es decir, difiere en más de +/- 1,3 g/10min.

6. Película de condensador que comprende el copolímero de etileno-propileno (E-PP) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 5.

7. Película de condensador de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la película de condensador está orientada biaxialmente.