

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 677**

51 Int. Cl.:

B29C 45/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 4/6192 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2016 PCT/EP2016/053698**
87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2016 WO16135108**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2016 E 16706837 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3261815**

54 Título: **Composición de copolímero de propileno con propiedades mecánicas a largo plazo mejoradas**

30 Prioridad:

25.02.2015 EP 15156439

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRAUN, JULIANE;
BORAGNO, LUCA;
WANG, JINGBO;
LESKINEN, PAULI;
LILJA, JOHANNA y
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 772 677 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de copolímero de propileno con propiedades mecánicas a largo plazo mejoradas

- 5 La presente invención se refiere a nuevos copolímeros aleatorios de propileno-etileno con propiedades mecánicas a largo plazo mejoradas, especialmente retención de resistencia a impactos mejorada, a su fabricación, así como también a su uso, por ejemplo, para la producción de artículos moldeados, en particular artículos moldeados por inyección, tales como recipientes de plásticos de pared fina para envases.
- 10 El polipropileno debe su rendimiento óptico y mecánico a la cantidad y naturaleza de las fases cristalinas presentes en el producto final. Aparte del diseño del propio polímero, tal como selección del peso molecular promedio, la distribución de peso molecular, el tipo y la cantidad relativa del(de los) comonómero(s) y la distribución de comonómero, la fase cristalina también se ve influenciada por la presencia de agentes de nucleación de cristal. Se sabe bien que los diferentes tipos de agentes de nucleación de cristal afectan a la estructura cristalina del polímero
- 15 de manera diferente, mejorando la presencia y cantidades relativas de modificaciones cristalinas específicas de polipropileno, tal como la modificación- α , la modificación- β hexagonal y la modificación- γ ortorrómbica. Aunque la estructura polimérica afecta al grado de expresión de una nucleación específica, el tipo de cristal formado vendrá determinado por el agente de nucleación.
- 20 Una clase de polipropilenos que especialmente requieren modificación por parte de agentes de nucleación comprende copolímeros aleatorios de polipropileno que se caracterizan por una estructura homogénea sin separación de fases y por un contenido de comonómero de bajo a moderado. Los comonómeros comúnmente usados para dichos copolímeros aleatorios son etileno y/o α -olefinas superiores con 4 a 8 átomos de carbono. Dichos copolímeros aleatorios exhiben una disminución de la velocidad de crecimiento esferulítica y una cristalinidad
- 25 total reducida tras el procesado, dando como resultado mejores propiedades ópticas pero, al mismo tiempo, menor resistencia mecánica y estabilidad a largo plazo impedida.

Adicionalmente, se tiene que tomar en consideración que las propiedades de aplicación y la durabilidad de los polímeros se ven influenciadas de forma decisiva por los cambios de propiedad tras la conversión en la forma final.

- 30 En el caso de polipropileno, un polímero semicristalino que se aplica en la mayoría de los casos por encima de su temperatura de transición vítrea, tiene lugar una combinación de curado físico y pos-cristalización.

El curado físico es un proceso muy importante característico de todos los materiales vítreos. Los productos finales de los polímeros vítreos se forman por medio de conformación de los mismos en estado fundido, seguido de enfriamiento rápido a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea. Durante el enfriamiento el material solidifica y se vuelve rígido, pero este proceso no se puede completar, debido a que éster período de tiempo es demasiado corto: los movimientos moleculares se vuelven demasiado flojos y se congela. La solidificación y rigidización continúan muy lentamente durante la vida del producto: de modo que muchas propiedades del material cambian con el tiempo.

- 40 En particular, el módulo y la tenacidad experimentan cambios estacionarios incluso tras largos períodos de tiempo.

El valor de temperatura del proceso de curado juega un papel decisivo en la determinación de los efectos. A parte de eso, la naturaleza del polímero y el tipo y las condiciones de conversión también son importantes. Los efectos acumulados de comportamiento de cristalización del polímero y la historia de enfriamiento determinan la cristalinidad y la superestructura del artículo formado, lo que a su vez determina el comportamiento de curado.

- 45 El fenómeno de curado y el proceso de atemperado para homo- y copolímeros se ha analizado y descrito, por ejemplo, por parte de Gahleitner et al. (J.Macromol.Sci.-Phys., B41 (2002) 833-49). Se ha encontrado que el almacenamiento de un copolímero aleatorio de polipropileno en condiciones normalizadas (+23 \pm 1 °C, 50 % de humedad relativa) tiene como resultado un mayor módulo y menor tenacidad durante un período no mayor de 5000 h, en caso de muestras de ensayo moldeadas por inyección (Figura 1 de dicho documento) y durante un período de más de 500 h en el caso de películas coladas (Figura 9 de dicho documento).

- 55 Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar copolímeros aleatorios de propileno-etileno que tengan propiedades mecánicas a largo plazo mejoradas, especialmente retención de resistencia a impactos mejorada, evitando así la influencia negativa del curado físico y la pos-cristalización.

El descubrimiento de la presente invención consiste en proporcionar copolímeros aleatorios de propileno-etileno que se sometan a nucleación en reactor con un agente de alfa-nucleación y tengan un diseño polimérico especial.

- 60 Por consiguiente, la presente invención va destinada a copolímeros aleatorios de propileno-etileno que tienen

(i) un caudal de fluidez MFR₂ (de acuerdo con ISO 1133, 230 °C, 2,16 kg) dentro del intervalo de 50 a 120 g/10 minutos,

- 65 (ii) un contenido total de comonómero de etileno de un 3,0 a un 9,0 % en moles

(iii) un contenido de fase cristalina-gamma ortorrómbica 100.K γ de un 20 % a menos de un 45 %, tal y como

viene determinado por difracción de rayos-X de ángulo amplio (WAXS) sobre muestras de ensayo moldeadas por inyección de 60x60x2 mm³ como se describe en la parte experimental

y que comprende

- 5 de un 0,0001 a un 1,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero aleatorio de propileno-etileno, de un agente polimérico de α -nucleación (pNA).

Los copolímeros aleatorios de propileno-etileno como se han definido anteriormente se caracterizan además por comprender fracciones de copolímero de propileno

- 10 b) una primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) que tiene un contenido de comonomero de etileno de como máximo un 3,5 % en moles, y
c) una segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2),

- 15 presentando dicha primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) un MFR₂ mayor y/o un contenido de comonomero de etileno menor que dicha segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2).

- En otro aspecto de la presente invención, los copolímeros aleatorios de propileno-etileno se han polimerizado en presencia de un a) catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y un donante interno (ID), en el que dicho donante interno (ID) es preferentemente un compuesto no ftálico, más preferentemente un éster de ácido no ftálico; b) opcionalmente un co-catalizador (Co), y c) opcionalmente un donante externo (ED). Lo más preferido es que a) el donante interno (ID) esté seleccionado entre malonatos opcionalmente sustituidos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferentemente el donante interno (ID) es citraconato; b) la relación molar del cocatalizador (Co) con respecto a donante externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.
- 20
25

- En otra realización más de la presente invención, los copolímeros aleatorios de propileno-etileno se producen en al menos un reactor (R1) o en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2), de modo que en el primer reactor (R1) se produce la fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1), que posteriormente se transfiere al segundo reactor (R2), y donde en el segundo reactor (R2) se produce el segundo copolímero de propileno (PP-COPO-2) en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1).
- 30

- 35 Los copolímeros aleatorios de propileno-etileno, como se ha definido anteriormente, resultan altamente apropiados para su uso en la producción de artículos moldeados, en particular artículos moldeados por inyección, tales como recipientes de plásticos de pared fina para envases, lo cual es un aspecto adicional de la presente invención.

- Los artículos moldeados, especialmente los artículos moldeados por inyección preparados a partir de los copolímeros aleatorios de propileno-etileno de la presente invención se caracterizan por un módulo de tracción elevado (medido de acuerdo con ISO 527) medido tras 96 horas de almacenamiento a +23±1 °C y 50 % de humedad (= condiciones normalizadas) y un módulo de tracción incluso mayor (medido de acuerdo con ISO 527) medido tras 1440 horas de almacenamiento en condiciones normalizadas.
- 40

- 45 Simultáneamente, la energía de perforación (medida de acuerdo con ISO 6603-2; muestras de ensayo de 60x60x2 mm³) es de nivel elevado, medida tras 96 horas de almacenamiento a +23±1 °C y 50 % de humedad relativa (= condiciones normalizadas) y sigue aproximadamente en ese nivel cuando se mide tras 1440 horas de almacenamiento en condiciones normalizadas.

- 50 Los Ejemplos Comparativos muestran este efecto de manera realmente sorprendente.

A continuación, se describe la invención con más detalle.

- Los copolímeros de polipropileno-etileno de acuerdo con la presente invención tienen un caudal de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 50,0 a 120,0 g/10 minuto, preferentemente dentro del intervalo de 55,0 a 110,0 g/10 minutos, y más preferentemente dentro del intervalo de 60,0 a 100,0 g/10 minutos.
- 55

- Se aprecia que los copolímeros de propileno-etileno preferentemente tienen un contenido de comonomero de etileno en un intervalo muy específico. De este modo, se requiere que el contenido de comonomero de etileno de los copolímeros de propileno-etileno esté dentro del intervalo de un 3,0 a un 9,0 % en moles, preferentemente dentro del intervalo de un 3,5 a un 8,5 % en moles y más preferentemente dentro del intervalo de un 4,0 a un 8,0 % e moles.
- 60

- Además, los copolímeros de propileno-etileno de acuerdo con la presente invención se caracterizan por un contenido de la fase cristalina-gamma ortorrómbica 100.Ky menor de un 45 %, preferentemente menor de un 40 %, tal y como viene determinado por medio de dispersión de rayos-X de ángulo amplio (WAXS) sobre muestras de placas moldeadas por inyección de 60x60x1 mm³).
- 65

El límite inferior del contenido de la fase cristalina-gamma ortorrómbica 100.Ky es de un 20 % y más preferentemente de un 25 %. Sorprendentemente, los inventores de la presente invención han encontrado que un contenido bajo de la fase cristalina-gamma ortorrómbica (es de 100.Ky de menos de un 45 %) disminuye los procesos de pos-cristalización en los artículos finales formados por los copolímeros de propileno-etileno de la invención y, con ellos se mejoran las propiedades mecánicas a largo plazo, especialmente mejora la retención de resistencia a impactos.

Además, los copolímeros de propileno-etileno se caracterizan preferentemente por su contenido relativo de secuencias de etileno aislado con respecto a bloques I(E). El contenido I(E) [%] se define por medio de la ecuación (I)

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \text{ (I)}$$

en la que

I(E) es el contenido relativo de las secuencias de etileno aislado con respecto a etileno en forma de bloques [en %];

fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;

fPEE es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de secuencias de etileno/etileno/propileno en la muestra;

fEEE es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra en la que todas las concentraciones de secuencia están basadas en el análisis estadístico de triadas de los datos de RMN-¹³C.

Por consiguiente, es preferible que los copolímeros de propileno-etileno tengan un valor de PEP normalizado (nPEP) dentro del intervalo de un 45,0 a un 70,0 %, más preferentemente dentro del intervalo de un 50,0 a un 70,0 %, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 55,0 a un 70,0 %, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 58,0 a un 69,0 %.

Además, los copolímeros de propileno-etileno tienen una temperatura de fusión principal, es decir, una temperatura de fusión que representa más de un 50 % de la entalpía de fusión, de al menos 130 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 133 a 158 °C, aún más preferentemente dentro del intervalo de 134 a 156 °C.

Además, es preferible que los copolímeros de propileno-etileno tengan una temperatura de cristalización de al menos 110 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 110 a 130 °C, aún más preferentemente dentro del intervalo de 112 a 128 °C, tal como dentro del intervalo de 114 a 126 °C.

Preferiblemente, los copolímeros de propileno-etileno tienen una fracción soluble en xileno (XCS) dentro del intervalo de un 4,0 a un 25,0 % en peso, preferentemente, dentro del intervalo de un 5,0 a un 20,0 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 6,0 a un 15,0 % en peso.

Preferentemente, los copolímeros de propileno-etileno de acuerdo con la presente invención se han producido en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, que se describe con detalle a continuación.

Preferentemente, los copolímeros de propileno-etileno comprenden al menos dos fracciones poliméricas, tal como dos o tres fracciones poliméricas, siendo todas ellas copolímeros de propileno. Preferentemente, los copolímeros aleatorios de propileno-etileno comprenden al menos dos fracciones copoliméricas diferentes de propileno, tal como dos fracciones diferentes de copolímero de propileno, en las que además las dos fracciones copoliméricas de propileno difieren en el contenido de comonomero.

Incluso más preferentemente, los copolímeros de propileno-etileno comprenden, preferentemente consisten en, una primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2), en las que además la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2) difieren en el contenido de comonomero y/o el caudal de fluidez MFR₂ (230 °C). En una realización, difieren en el contenido de comonomero y el caudal de fluidez MFR₂ (230 °C).

En otra realización, la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (PP-COPO-1) tiene un contenido de comonomero de etileno inferior pero un caudal de fluidez MFR₂ (230 °C) mayor que la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2).

De este modo, es preferible que la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1) tenga un contenido de comonomero de etileno de como máximo un 3,5 % en moles, y más preferentemente de como máximo un 3,0 % en moles. Preferentemente, la fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1) tiene un contenido de comonomero de al menos un 1,0 % en moles, preferentemente de al menos un 1,5 % en moles.

La segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) preferentemente tiene un contenido de comonomero de etileno mayor que la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1).

De este modo, es preferible que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) tenga un contenido de comonómero de etileno dentro del intervalo de un 2,0 % en moles a como máximo un 11,0 % en moles, preferentemente dentro del intervalo de un 2,5 % en moles a como máximo un 10,0 % en moles, más preferentemente dentro del intervalo de un 3,0 % en moles a un 9,5 % en moles.

5 Preferentemente, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1) tiene un caudal de fluidez MFR_2 (230 °C) dentro del intervalo de 50,0 a 150,0 g/10 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 60,0 a 140,0 g/10 minutos, aún más preferentemente dentro del intervalo de 70,0 a 130,0 g/10 minutos.

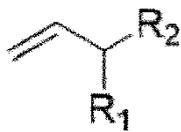
10 Preferentemente, la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) tiene un caudal de fluidez MFR_2 (230 °C) dentro del intervalo de 40,0 a 120,0 g/10 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 50,0 a 110,0 g/10 minutos, aún más preferentemente dentro del intervalo de 55,0 a 100,0 g/10 minutos, de modo que el MFR_2 de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) es preferentemente menor que el MFR_2 de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1).

15 Preferentemente, la relación en peso entre la primera fracción de copolímero aleatorio (PP-COPO-1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) es de 30/70 a 70/30, más preferentemente de 40/60 a 60/40, tal como de 43/57 a 57/43.

20 Los copolímeros de propileno-etileno, como se ha definido anteriormente comprenden un agente de nucleación- α , es decir un agente polimérico de α -nucleación (pNA).

25 El agente polimérico de α -nucleación (pNA) se introduce en el copolímero de propileno-etileno por medio de su producción con un catalizador modificado, que se ha prepolimerizado con ese agente polimérico de α -nucleación. Esta tecnología se conoce como tecnología-BNT (Borealis Nucleation Technology).

Preferentemente, el agente poliméricos de α -nucleación (pNA) es un compuesto vinílicos polimerizado de fórmula (I)



30 en la que R1 y R2 juntos forman un anillo de 5 o 6 miembros saturado o insaturado y aromático o permanecen de forma independiente como alquilo inferior que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

35 Preferentemente, el agente polimérico de α -nucleación (pNA) es un compuesto vinílico polimerizado seleccionado entre el grupo que consiste en vinil cicloalcanos, en particular vinil ciclohexano (VCH), vinil ciclopentano, vinil-2-metil ciclohexano y vinil norbornano, 3-metil-buteno, 3- etil-1-hexeno o mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente que el agente de α -nucleación polimérico (pNA) sea un vinil cicloalcano polimerizado, especialmente un vinil ciclohexano polimerizado (pVCH).

40 El agente de α -nucleación (pNA) está presente en una cantidad de un 0,0001 a 1,0 % en peso, preferentemente de un 0,001 % a un 0,1 % en peso, basado en la cantidad total del copolímero de propileno-etileno.

45 Con respecto a la tecnología BNT, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y, particularmente, WO 00/68315. Según esta tecnología, un sistema de catalizador, preferentemente, un procatalizador Ziegler-Natta, se modifica por medio de polimerización del compuesto vinílico, como se ha descrito anteriormente, en presencia del sistema de catalizador, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donante externo y un cocatalizador en un etapa de prepolimerización.

La etapa de prepolimerización que incluye modificación BNT, se describe con detalle a continuación.

50 Los copolímeros de propileno-etileno como se definen en la presente invención pueden contener además hasta un 5,0 % en peso de aditivos, tales como antioxidantes, así como agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo. Preferentemente, el contenido de aditivo (sin agentes de α -nucleación) está por debajo de un 3,0 % en peso, tal como por debajo de un 1,0 % en peso.

55 Los copolímeros de propileno-etileno de acuerdo con la presente invención se producen preferentemente en un proceso de polimerización secuencial en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta como se define a continuación.

Por consiguiente, es preferible que los copolímeros de propileno-etileno se produzcan en presencia de

60 (a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende un compuesto de titanio (TC), un compuesto de magnesio (MC) y un donante interno (ID), en el que dicho donante interno (ID) es éster de ácido no ftálico, (b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y

(c) opcionalmente un donante externo (ED).

Preferentemente, los copolímeros de propileno-etileno se producen en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2). En el primer reactor (R1) se produce la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) y posteriormente se transfiere al segundo reactor (R2), en el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2) en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1).

La expresión "sistema de polimerización secuencial" indica que los copolímeros de propileno-etileno se producen en al menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2), y opcionalmente un tercer reactor de polimerización (R3). La expresión "reactor de polimerización" indica que tiene lugar la polimerización principal. De este modo, el proceso consiste en dos reactores de polimerización, la presente definición no excluye la opción de que el sistema global comprenda por ejemplo una etapa de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. La expresión "consiste en" es únicamente una formulación de cierre a la vista de los reactores de polimerización principales.

Preferentemente, al menos uno de los dos reactores de polimerización (R1) y (R2) es un reactor en fase gas (GPR). Aún más preferentemente, el segundo reactor de polimerización (R2) y el tercer reactor de polimerización opcional (R3) son reactores en fase gas (GPRs), es decir, un primer reactor en fase gas (GPR1) y un segundo reactor en fase gas (GPR2). Preferentemente, un reactor en fase gas (GPR) de acuerdo con la presente invención es un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho fluidizado rápido o un reactor de lecho depositado o cualquier combinación de los mismos.

Por consiguiente, preferentemente, el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor en suspensión (SR) y puede ser un reactor de tanque agitado simple continuo o discontinuo o un reactor de bucle que opera en masa o suspensión. Masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60 % (peso/peso) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor en suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (masa) (LR). Por consiguiente, la concentración promedio del copolímero de propileno-etileno, es decir, la primera fracción del copolímero de propileno (es decir, la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-11)), en la suspensión polimérica dentro del reactor de bucle (LR) es normalmente de un 15 % en peso a un 55 % en peso, basado en el peso total de la suspensión polimérica dentro del reactor de bucle (LR). En una realización preferida de la presente invención, la concentración promedio de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1), en la suspensión polimérica dentro del reactor de bucle (LR) es de un 20 % en peso a un 55 % en peso, y más preferentemente de un 25 % en peso a un 52 % en peso, basado en el peso total de la suspensión polimérica dentro del reactor de bucle (LR).

Preferentemente, el copolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1), más preferentemente la suspensión polimérica del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1), se alimenta directamente al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al reactor en fase gas (primero) (GPR1), din una etapa de vaporización instantánea entre las etapas. El tipo de alimentación directa se describen en los documentos EP 887379 A, el documento EP 887380 A, EP 887381 A y EP 991684 A. Por "alimentación directa" se entiende el proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir, del reactor de bucle (LR), comprendiendo la suspensión polimérica la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1), se deja directamente para el reactor en fase gas de la siguiente etapa.

Alternativamente, el copolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1), más preferentemente la suspensión polimérica del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1), también se puede dirigir a la etapa de vaporización instantánea o a través de una etapa de concentración adicional antes de alimentar al interior del segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al interior del reactor en fase gas (GPR). Por consiguiente, esta "alimentación indirecta" se refiere a un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de bucle (LR), es decir, la suspensión polimérica, se alimenta al segundo reactor de polimerización (R2), al interior del (primer) reactor en fase gas (GPR1), por medio de una unidad de separación de medio de reacción y el medio de reacción como gas a partir de la unidad de separación.

Más específicamente, el segundo reactor de polimerización (R2), y cualquier reactor posterior, por ejemplo el tercer reactor de polimerización (R3), son preferentemente reactores en fase gas (GPRs). Dichos reactores en fase gas (GPR) pueden ser cualquier reactor tanto mecánicamente mezclado como reactores de lecho fluido. Preferentemente, los reactores en fase gas (GPRs) comprenden un reactor de lecho fluido mecánicamente agitado con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por tanto, se aprecia que el reactor en fase gaseosa es un reactor tipo de lecho fluidizado, preferentemente, con un agitador mecánico.

De este modo, en una realización preferida el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor en suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor de polimerización (R2), y cualquier reactor

posterior, tal como el tercer reactor de polimerización (R3), son reactores en fase gas (GPRs). Por consiguiente, para el presente proceso se usan al menos dos, preferentemente dos reactores de polimerización (R1) y (R2) o tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), concretamente un reactor en suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR) y un (primer) reactor en fase gas (GPR1) y opcionalmente un segundo reactor en fase gas (GPR2), conectados en serie.

Antes del reactor en suspensión (SR), se coloca un reactor de prepolimerización (PPR), debido a que el proceso comprende una etapa de prepolimerización en la que el agente de nucleación polimérico definido anteriormente, preferentemente el compuesto vinílico de acuerdo con la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, incluso más preferentemente vinil ciclohexano (VCH), se polimeriza en primer lugar en presencia de un sistema de catalizador, que comprende un componente de catalizador sólido Ziegler-Natta, un co-catalizador y un donante externo opcional, de acuerdo con la tecnología BNT.

La mezcla de reacción obtenida de este modo del polímero de compuesto vinílico de acuerdo con la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, incluso más preferentemente el polímero de vinil ciclohexano (VCH) y el sistema de catalizador se introducen posteriormente en el primer reactor de polimerización (R1).

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

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

El ajuste de la viscosidad de la mezcla se puede llevar a cabo bien antes o bien después de la polimerización del compuesto vinílico. Por ejemplo, es posible llevar a cabo la polimerización en un aceite de baja viscosidad y tras la polimerización del compuesto vinílico se puede ajustar la viscosidad mediante adición de una sustancia altamente viscosa. Dicha sustancia altamente viscosa puede ser una "cera", tal como un aceite o una mezcla de aceite con una sustancia sólida o altamente viscosa (aceite-grasa). La viscosidad de dicha sustancia viscosas es normalmente de 1.000 a 15.000 cP a temperatura ambiente. La ventaja de usar cera es que se mejora el almacenamiento y alimentación del catalizador. Debido a que no se requiere lavado, secado, tamizado y transferencia, se mantiene la actividad del catalizador.

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

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

Los polipropilenos producidos con un catalizador modificado con compuestos vinílicos polimerizados no contienen esencialmente compuestos vinílicos libres (que no han reaccionado). Esto significa que los compuestos vinílicos deben reaccionar por completo en la etapa de modificación del catalizador. Para ese fin, la relación en peso del compuesto vinílico (añadido) con respecto al catalizador debería estar dentro del intervalo de 0,05 a 10, preferentemente menos que 3, más preferentemente aproximadamente de 0,1 a 2,0, y en particular aproximadamente de 0,1 a 1,5. Debería apreciarse que no se logran ventajas por medio del uso de compuestos vinílicos en exceso. Además, el tiempo de reacción de la modificación de catalizador por medio de polimerización de un compuesto vinílico debería ser suficiente para permitir la reacción completa del monómero vinílico, es decir, la polimerización continua hasta que la cantidad de compuestos vinílicos que no han reaccionado en la mezcla de reacción (incluyendo el medio de polimerización y los reaccionantes) es menor de un 0,5 % en peso, en particular menor de 2000 ppm en peso (mostrado por medio de análisis). De este modo, cuando el catalizador de prepolimerizado contiene un máximo de aproximadamente un 0,1 % en peso del compuesto vinílico, el contenido final de compuesto vinílico en el polipropileno está por debajo del límite de determinación usando el método GC-MS (< 0,01 ppm en peso). Generalmente, cuando se opera a escala industrial, se requiere un tiempo de polimerización de al menos 30 minutos, preferentemente el tiempo de polimerización es de al menos 1 hora y, en particular al menos 5 horas. Se pueden usar tiempos de polimerización incluso dentro del intervalo de 6 a 50 horas. La modificación se puede llevar a cabo a temperaturas de 10 a 70 °C, preferentemente de 35 a 65 °C.

Todo el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se alimenta en el reactor de pre-polimerización. Posteriormente, el producto de pre-polimerización que contiene el catalizador Ziegler-Natta modificado (ZN-C) se transfiere al interior del primer reactor de polimerización (R1).

Un proceso de multietapa preferido es un proceso de "bucle-fase-gas", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito por ejemplo, en la bibliografía de patente, tal como en los documentos RP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o WO 00/68315.

Un proceso de suspensión en fase gas apropiados adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

Especialmente, se logran buenos resultados en caso de escoger con precaución la temperatura de los reactores.

5 Por consiguiente, es preferible que la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1) esté dentro del intervalo de 62 a 85 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 65 a 82 °C, aún más preferentemente dentro del intervalo de 67 a 80 °C.

10 Alternativa o adicionalmente al párrafo anterior, es preferible que la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) y opcional en el tercer reactor (R3) esté dentro del intervalo de 75 a 95 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 78 a 92 °C.

15 Preferentemente, la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) es igual o mayor que la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1). Por consiguiente, es preferible que la temperatura de operación

(a) en el primer reactor de polimerización (R1) esté dentro del intervalo de 62 a 85 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 65 a 82 °C, aún más preferentemente dentro del intervalo de 67 a 80 °C, tal como de 67 a 20 75 °C, por ejemplo 70 °C; y

(b) en el segundo reactor de polimerización (R2) esté dentro del intervalo de 75 a 95 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 78 a 92 °C, aún más preferentemente dentro del intervalo de 78 a 88 °C, con la condición de que la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o mayor que la 25 temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1).

Aún más preferentemente, la temperatura de operación en el tercer reactor de polimerización (R3) - si está presente - es mayor que la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1). En una realización específica, la temperatura de operación en el tercer reactor de polimerización (R3) - si está presente - es mayor que la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1) y en el segundo reactor de polimerización 30 (R2). Por consiguiente, es preferible que la temperatura de operación

(a) en el primer reactor de polimerización (R1) esté dentro del intervalo de 62 a 85 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 65 a 82 °C, aún más preferentemente dentro del intervalo de 67 a 80 °C, tal como de 67 a 35 75 °C, por ejemplo 70 °C;

(b) en el segundo reactor de polimerización (R2) esté dentro del intervalo de 75 a 95 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 78 a 92 °C, aún más preferentemente dentro del intervalo de 78 a 88 °C, y

(c) en el tercer reactor de polimerización (R3) - si está presente - está dentro del intervalo de 75 a 95 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 78 a 92 °C, aún más preferentemente dentro del intervalo de 85 a 92 °C, tal como dentro del intervalo de 87 a 92 °C, con la condición de que la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o mayor que la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1) y con la condición de que el tercer reactor de polimerización (R3) sea mayor que la 40 temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1), preferentemente sea mayor que la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1) y en el segundo reactor de polimerización (R2).

45 Normalmente, la presión en el primer reactor de polimerización (R1), preferentemente en el reactor de bucle (LR), está dentro del intervalo de 20 a 80 bares, preferentemente de 30 a 70 bares, tal como de 35 a 65 bares, mientras que la presión en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir, en el (primer) reactor en fase gas (GPR1) y opcionalmente en cualquier reactor posterior, tal como en el tercer reactor de polimerización (R3), por ejemplo, en el 50 segundo reactor en fase gas (GPR2), esté dentro del intervalo de 5 a 50 bares, preferentemente de 15 a 40 bares.

Preferentemente, se añade hidrógeno en cada reactor de polimerización con el fin de controlar el peso molecular, es decir, el caudal de fluidez MFR₂.

55 Preferentemente, el tiempo de residencia promedio es más largo en los reactores de polimerización (R1) y (R2). En general, el tiempo de residencia promedio (τ) se define como la relación del volumen de reacción (V_R) con respecto al caudal volumétrico de salida del reactor (Q_o) (es decir V_R/Q_o), es decir $\tau = V_R/Q_o$ [$\tau = V_R/Q_o$]. En caso de que un reactor de bucle, el volumen de reacción (V_R) es igual al volumen del reactor.

60 Por consiguiente, el tiempo de residencia promedio (τ) en el primer reactor de polimerización (R1) es preferentemente de al menos 20 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 20 a 80 minutos, aún más preferentemente dentro del intervalo de 25 a 60 minutos, tal como dentro del intervalo de 28 a 50 minutos, y/o el tiempo de residencia promedio (τ) en el segundo reactor de polimerización (R2) es preferentemente de al menos 90 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 90 a 220 minutos, aún más preferentemente dentro del 65 intervalo de 100 a 210 minutos, incluso más preferentemente dentro del intervalo de 105 a 200 minutos, tal como dentro del intervalo de 105 a 190 minutos. Preferentemente, el tiempo de residencia promedio (τ) en el tercer reactor

de polimerización (R3) - si está presente - es preferentemente de al menos 30 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 30 a 120 minutos, aún más preferentemente dentro del intervalo de 40 a 100 minutos, tal como dentro del intervalo de 50 a 90 minutos.

- 5 Además, es preferible que el tiempo de residencia promedio (τ) en el sistema total de polimerización secuencial, más preferentemente que el tiempo de residencia promedio (τ) en el primer (R1) y segundo reactores de polimerización (R2) y el tercer reactor de polimerización opcional (R3) de forma conjunta, sea de al menos 140 minutos, más preferentemente de al menos 160 minutos, aún más preferentemente dentro del intervalo de 140 a 260 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 160 a 240 minutos, aún más preferentemente dentro del intervalo de 160 a 220 minutos, aún más preferentemente dentro del intervalo de 160 a 220 minutos.

15 Como se ha mencionado anteriormente, el presente proceso comprende además de la polimerización (principal) del copolímero de propileno-etileno en los al menos dos reactores de polimerización (R1, R2 y R3 opcional) antes de los mismos una pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización (PR) aguas arriba del primer reactor de polimerización (R1).

20 En el reactor de pre-polimerización (PR), se produce un polipropileno (Pre-PP). La pre-polimerización se lleva a cabo en presencia del catalizador Ziegler-Natta modificado (ZN-C). De acuerdo con la presente realización, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), el co-catalizador (Co) y el donante externo (ED) se introducen todos en la etapa de pre-polimerización. Sin embargo, esto no debe excluir la opción de que en una etapa posterior, por ejemplo, se añada co-catalizador adicional (Co) y/o donante externo (ED) en el proceso de polimerización, por ejemplo en el primer reactor (R1).

25 Normalmente, la reacción de pre-polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 0 a 60 °C, más preferentemente de 15 °C a 50 °C y más preferentemente de 20 a 45 °C.

30 La presión en el reactor de pre-polimerización no es crítica, sino que debe ser suficientemente elevada para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. De este modo, la presión puede ser de 20 a 100 bares, por ejemplo, de 30 a 70 bares.

35 En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como una polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con componentes opcionalmente inertes disueltos en el mismo. Asimismo, de acuerdo con la presente invención, se emplea una alimentación de etileno durante la pre-polimerización como se ha mencionado anteriormente.

40 Es posible añadir también otros componentes a la etapa de prepolimerización. De este modo, se puede añadir hidrógeno en la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero (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 se encuentran dentro de la experiencia en la técnica.

45 Debido a las condiciones de proceso definidas anteriores en la pre-polimerización, se obtiene preferentemente una mezcla (MI) del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) modificado y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de pre-polimerización. Preferentemente, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se dispersa (finamente) en el polipropileno (Pre-PP). En otras palabras, las partículas de catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) introducidas en el reactor de pre-polimerización (PR) se separan en fragmentos más pequeños que se distribuyen de manera uniforme dentro del polipropileno en desarrollo (Pre-PP). Los tamaños de las partículas introducidas de catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) así como también los fragmentos obtenidos no son de relevancia esencial para la presente invención y se encuentran dentro del conocimiento experto.

50 Como se ha mencionado anteriormente, tras dicha pre-polimerización, la mezcla (MI) del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) modificado y polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de pre-polimerización (PR) se transfiere al primer reactor (R1). Normalmente, la cantidad total de polipropileno (Pre-PP) en el copolímero de propileno final (R-PP) es bastante baja y normalmente no mayor de un 5,0 % en peso, más preferentemente no mayor de un 4,0 % en peso, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 0,5 a un 4,0 % en peso, tal como dentro del intervalo de un 1,0 a un 3,0 % en peso.

60 Por consiguiente, el proceso de acuerdo con la presente invención comprende las siguientes etapas bajo las condiciones que se explican con anterioridad

- 65 (a) en el primer reactor de polimerización (R1), es decir, en un reactor de bucle (LR), se polimerizan propileno y etileno obteniéndose una primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) del copolímero de propileno-etileno,
 (b) transferir dicha primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) a un segundo reactor de

polimerización (R2),

(c) en el segundo reactor de polimerización (R2) se polimerizan propileno y etileno en presencia de una primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) obteniéndose una segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2) del copolímero de propileno-etileno, dicha primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2) forman el copolímero de propileno-etileno.

Una pre-polimerización como se ha descrito anteriormente se logra antes de la etapa (a).

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

Como se ha comentado anteriormente, en el proceso específico para la preparación del copolímero de propileno-etileno como se ha definido anteriormente, preferentemente se usa un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C). Por consiguiente, ahora se describe el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) con más detalle.

15 El catalizador usado en la presente invención es un catalizador Ziegler-Natta, que comprende compuestos de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de la IUPAC, como titanio, un compuesto metálico del Grupo 2, tales como magnesio, y un donante interno que es preferentemente un compuesto no ftálico, más preferentemente un éster de ácido no ftálico, aún más preferentemente un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos como se describe con más detalle a continuación. De este modo, el catalizador está completamente exento de compuestos de ftálico no deseados.

Adicionalmente, el catalizador sólido está exento de cualquier material de soporte externo, tal como sílice o MgCl₂, sino que el catalizador está autosoportado.

25 El catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se puede definir de forma adicional por la forma en que se obtiene. Por consiguiente, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferentemente por medio de un proceso que comprende las etapas de

a)

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

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

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

45 a4) proporcionar una solución de alcóxido del Grupo 2 de fórmula $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_2-n-m$ o mezcla de alcóxidos del Grupo 2 $M(OR_1)_nX_2-n'$ and $M(OR_2)_mX_2-m'$, en la que M es un metal del Grupo 2, X es halógeno, R1 y R2 son grupos alquilo diferentes de C2 a C16 átomos de carbono, y $0 < n < 2$, $0 < m < 2$ y $n+m+(2-n-m) = 2$, con la condición de que n y $m \neq 0$, $0 < n' < 2$ y $0 < m' < 2$; y

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

c) obtener partículas de componente de catalizador sólido,

50 y añadir un donante interno de electrones, preferentemente un donante interno no ftálico, en cualquier etapa anterior a la etapa c).

El donante interno o el precursor del mismo se añade preferentemente a la solución de la etapa a).

55 La descripción detallada de como dicho catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se puede obtener se divulga en el documento WO 2012/007430.

60 De acuerdo con el procedimiento anterior el catalizador Ziegler-Natta se puede obtener por medio de un método de precipitación o por medio de un método de emulsión (sistema de dos fases líquido/líquido)-solidificación dependiendo de las condiciones físicas, especialmente la temperatura usada en las etapas b) y c).

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

65 En el método de precipitación se lleva a cabo la combinación de la solución de la etapa) con al menos un compuesto de metal de transición en la etapa b) y se mantiene toda la reacción a al menos 50 °C, más preferentemente en el intervalo de temperaturas de 55 °C a 110 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 70 °C a 100 °C, para garantizar la precipitación completa del componente de catalizador en forma de partículas sólidas (etapa c).

En el método de emulsión-solidificación de la etapa b) la solución de la etapa a) se añade normalmente a al menos un compuesto de metal de transición a baja temperatura, tal como de -10 a menos de 50 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene normalmente en -10 a menos de 40 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Las gotas de la fase dispersada de la emulsión forman la composición de catalizador activo. De manera apropiada, la solidificación (etapa c) de las gotas se lleva a cabo calentando la emulsión a una temperatura de 70 a 150 °C, preferentemente de 80 °C a 110 °C.

El catalizador preparado por medio del método de emulsión-solidificación se usa preferentemente en la presente invención.

En una realización preferida en la etapa a) se usan la solución de a_2) o a_3), es decir, una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

Preferentemente, el metal del Grupo 2 es magnesio.

Los compuestos de alcoxi magnesio (Ax), (Ax') y (Bx) se pueden preparar *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador, etapa a), haciendo reaccionar el compuesto de magnesio con el(los) alcohol(es) como se ha descrito anteriormente, o dichos compuestos de alcoxi magnesio pueden ser compuestos de alcoxi magnesio preparados por separado o pueden estar comercialmente disponibles como compuesto de alcoxi magnesio ya preparados y se pueden usar como tal en el proceso de preparación del catalizador de la invención.

Los ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son monoéteres de alcoholes dihidricos (monoéteres de glicol). Los alcoholes preferidos (A) son monoéteres de glicol C_2 a C_4 , en los que los restos de éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y éter 1,3-propilenglicolmonobutílico, 3-butoxi-2-propanol, con 2-(2-etilhexiloxi)etanol y éter 1,3-propilenglicolmonobutílico, prefiriéndose de forma particular 3-butoxi-2-propanol.

Los alcoholes monohídricos ilustrativos (B) son de fórmula ROH, siendo R un residuo de alquilo C_6 - C_{10} de cadena lineal o ramificada. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

Preferentemente, la mezcla de compuestos alcoxi de Mg (Ax) y (Bx) o una mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, se usan y emplean en una relación molar de Bx:Ax o B:A de 8:1 a 2:1, más preferentemente de 5:1 a 3:1.

Los compuestos de alcoxi magnesio pueden ser un producto de reacción de alcohol(es), como se ha definido anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado entre dialquilmagnesios, alcóxidos de alquil magnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoxi magnesio y haluros de alquil magnesio. Los grupos alquilo pueden ser alquilo C_1 - C_{20} iguales o diferentes, preferentemente alquilo C_2 - C_{10} . Los compuestos alquil-alcoxi de magnesio típicos, cuando se usan, son butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octóxido de octil magnesio. Preferentemente, se usan dialquil magnesios. Del modo más preferido, los dialquil magnesio son butil octil magnesio o butil etil magnesio.

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

Los compuestos de alcoxi magnesio de la etapa a) están seleccionados entre el grupo que consiste n dialcóxidos de magnesio, diariloxi magnesios, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio. Además, se puede usar una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

Los disolventes a emplear para la preparación del presente catalizador pueden estar seleccionados entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos de cadena lineal, ramificados y cíclicos con 5 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 5 a 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Los disolventes apropiados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol, pentano, hexano, heptano, octano y nonano.

Se prefieren de forma particular hexanos y pentanos.

Normalmente, el compuesto de Mg se proporciona en forma de solución de un 10 a un 50 % en peso en un disolvente como se ha indicado con anterioridad. El compuesto de Mg comercialmente disponible típico, especialmente las soluciones de dialquil magnesio son soluciones de un 20-40 % en peso en tolueno o heptanos.

La reacción para la preparación del compuesto de alcoxi magnesio se puede llevar a cabo a una temperatura de 40 ° a 70 °C. La temperatura más apropiada está seleccionada dependiendo del compuesto de Mg y el(los) alcohol(es) usado(s).

El compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 6 es preferentemente un compuesto de titanio, con máxima

preferencia un haluro de titanio, del tipo $TiCl_4$.

5 El donante interno no ftálico usado en la preparación del catalizador usado en la presente invención se selecciona preferentemente entre (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos. Los donantes especialmente preferidos son diéteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular ésteres que pertenecen al grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualesquiera derivados y/o mezclas de los mismos. Los ejemplos preferidos son, por ejemplo, maleatos sustituidos y citraconatos, lo más preferentemente citraconatos.

10 En el método de emulsión, el sistema líquido-líquido de dos fases se puede formar por medio de agitación simple y opcionalmente añadiendo (además) disolvente(s) y aditivos, tal como un agente de minimización de turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizadores de emulsión, tal como tensioactivos, que se usan de manera conocida en la técnica por facilitar la formación y/o estabilizar la emulsión. Preferiblemente, los tensioactivos con polímeros acrílicos o metacrílicos. De forma particular, se prefieren (met)acrilatos C_{12} a C_{20} no ramificados tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato y mezclas de los mismos. Preferentemente, el agente de minimización de turbulencia (TMA), si se usa, está seleccionado entre polímeros de α -olefina y monómeros de α -olefina con 6 a 20 átomos de carbono, tal como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dolidodeceno o mezclas de los mismos. Lo más preferido es polideceno.

20 La solidificación de las gotas de fase dispersada por medio de calentamiento se lleva a cabo de forma apropiada a una temperatura de 70 a 150 °C, normalmente de 80 a 110 °C, preferentemente de 90 a 110 °C. El calentamiento se puede hacer de manera más rápida o más lenta. Como calentamiento lento especial se entiende en este caso un calentamiento con una tasa de aproximadamente 5 °C/minuto o menos, y calentamiento rápido especial, por ejemplo, 10 °C/minuto o más. Con frecuencia, se prefieren tasas de calentamiento más lentas para obtener buena morfología del componente de catalizador. El producto sólidos en forma de partículas obtenido por medio de precipitación o el método de emulsión-solidificación se puede lavar al menos una vez, preferentemente al menos dos veces, lo más preferentemente al menos tres veces con hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, preferentemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador se puede secar de forma adicional, por medio de evaporación o lavado instantáneo con nitrógeno, o se puede someter a formación de suspensión hasta un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

35 El catalizador de Ziegler Natta finalmente obtenido, de forma deseable, está en forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaño promedio de partículas de 5 a 200 μm , preferentemente de 10 a 100. Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área superficial menor de 20 g/m^2 , más preferentemente menor de 10 g/m^2 .

Normalmente, la cantidad de Ti es de 1 a 6 % en peso, Mg de 10 a 20 % en peso y donante de 10 a 40 % en peso de la composición de catalizador.

40 La descripción detallada de los catalizadores de preparación se divulga en los documentos WO 2012/007430, EP 2610271, EP 261027 and EP2610272 que se incorporan por referencia.

Preferentemente, el catalizador Ziegler-Natta se usa en asociación a un cocatalizador de alquil aluminio y opcionalmente donantes externo.

45 Como componente adicional en el presente proceso de polimerización, preferentemente está presente un donante externo. Los donantes externos adecuados incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente usar un silano. Lo más preferido es el uso de silanos de fórmula general



en la que R^a , R^b y R^c indica un radical de hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en el que p y q son números que varían de 0 a 3 siendo la suma de p + q igual o menor de 3.

55 R^a , R^b y R^c se pueden escoger independientemente uno de otro y pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos específicos de dichos silanos son (terc-butil) $_2Si(OCH_3)_2$, (ciclohexil)(metil) $Si(OCH_3)_2$, (fenil) $_2Si(OCH_3)_2$ y (ciclopentil) $_2Si(OCH_3)_2$, o de fórmula general



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

65 R^3 y R^4 están independientemente seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo de hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupo de hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y grupo de hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. De forma particularmente preferida R^3 y R^4 están seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en metilo,

etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, *terc*-butilo, *terc*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

- 5 Más preferentemente tanto R³ como R⁴ son iguales, aún más preferentemente tanto R³ como R⁴ son un grupo etilo. Los donantes externos especialmente preferidos son el donante de dicitlopentil dimetoxi silano (donante D) o el donante de ciclohexilmetil dimetoxi silano (Donante C).

10 Además del catalizador de Ziegler Natta (ZN-C) y el donante externo opcional se puede usar un co-catalizador. El cocatalizador es preferentemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, un organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio, del tipo alquil aluminio, haluro de aluminio o un compuesto de haluro de alquil aluminio. Por consiguiente, en una realización específica, el cocatalizador es un trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquil aluminio o dicloruro de alquil aluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica, el cocatalizador es trietilaluminio (TEAL). Preferentemente, la relación entre el co-catalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] y/o la relación entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] se escogen con precaución.

15 Por consiguiente,

(a) la relación molar del co-catalizador (Co) con respecto a donante externo (ED) [Co/ED] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferentemente está en el intervalo de 5 a 35, más preferentemente está en el intervalo de 5 a 25; y, opcionalmente,

20

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

25 Como se ha mencionado anteriormente, el catalizador Ziegler-Natta usado para la preparación de los copolímeros de propileno-etileno de la presente invención está modificado por medio de tecnología-BNT en la etapa de prepolimerización.

30 Los aditivos opcionales, tales como antioxidantes, así como también agentes de deslizamiento y agentes anti-formación de bloques se añaden a los copolímeros de propileno-etileno, que se recogen a partir del reactor final de las serie de reactores.

35 Preferiblemente, estos aditivos se mezclan en los copolímeros antes o durante el proceso de extrusión en un proceso de formación de compuestos de una-etapa.

40 Para la mezcla, se puede usar un aparato convencional de mezcla o formación de compuestos, por ejemplo, un mezclador de Banbury, o un molino de 2 rodillos de caucho, una coamasadora Buss o una extrusora de doble husillo. El extrusor de husillo gemelar puede estar en co-rotación o en contra-rotación, preferentemente en co-rotación. Preferiblemente, el polímero final (es decir, el copolímero de propileno-etileno y los aditivos que incluyen los dos agentes de nucleación alfa) se preparan por medio de mezcla de los aditivos juntos con el copolímero de propileno-etileno procedente del reactor final a una temperatura, que sea suficientemente elevada para reblandecer y plastificar el polímero. Las temperaturas y presiones usadas en la operación del extrusor se conocen en la técnica.

45 Normalmente, la temperatura puede estar seleccionada entre un intervalo de 150 a 350 °C. La presión usada para la extrusión preferentemente es de 50 a 500 bar. Los materiales poliméricos recuperados del extrusor normalmente están en forma de microgránulos. A continuación, estas pellas preferentemente se procesan adicionalmente, por ejemplo, por moldeo por inyección para generar artículos y productos de las composiciones de la invención.

50 La presente invención también se refiere a artículos moldeados por inyección que comprenden al menos un 70 % en peso, más preferentemente al menos un 90 % en peso, aún más preferentemente al menos un 95 % en peso, aún más preferentemente que consisten en, un copolímero de propileno-etileno como se ha definido con anterioridad.

55 Además, la presente invención va destinada también al uso de los copolímeros de propileno-etileno de acuerdo con la presente invención en la producción de artículos moldeados, en particular artículos moldeados por inyección, tales como recipientes de plásticos de pared fina para envases.

60 Los recipientes de plásticos de pared fina para envasado producidos por medio de moldeo por inyección, comprenden al menos el 70 % en peso, más preferentemente al menos un 90 % en peso, aún más preferentemente al menos un 95 % en peso, aún más preferentemente que consisten en, un copolímero de propileno-etileno como se ha definido con anterioridad.

65 Los recipientes de plástico de pared fina para envasado preferentemente tienen un espesor igual o menor de 2 mm, preferentemente dentro del intervalo de 0,2 a 2,0 mm. Dichos recipientes de pared fina para envase se producen preferentemente por medio de moldeo por inyección.

Además, los recipientes de plástico de pared fina para envasado están seleccionados preferentemente entre el grupo que consiste en copas, cajas, bandejas, cubos, cubetas, cuencos, tapas, solapas, tapones, cubiertas para CD,

cubiertas para DVD y similares.

Los artículos moldeados, especialmente los artículos moldeados por inyección preparados a partir de los copolímeros aleatorios de propileno-etileno de la presente invención se caracterizan por un módulo de tracción elevado (medido de acuerdo con ISO 527) tras 96 horas de almacenamiento a $+23\pm 1$ °C y 50 % de humedad relativa (= condiciones normalizadas) y un módulo de tracción incluso mayor (medido de acuerdo con ISO 527) tras 1440 horas de almacenamiento a $+23\pm 1$ °C y 50 % de humedad relativa (= condiciones normalizadas).

De este modo, los artículos tienen un módulo de tracción (medido de acuerdo con ISO 527) tras 96 horas de almacenamiento en condiciones normalizadas de al menos 1000 MPa, preferentemente al menos 1050 MPa; y medido tras 1440 horas de almacenamiento en condiciones normalizadas de al menos 1100 MPa, preferentemente de al menos 1150 MPa.

Simultáneamente, la energía de perforación (medida de acuerdo con ISO 6603-2; muestras de ensayo de $60\times 60\times 2$ mm³) es de nivel elevado, medida tras 96 horas de almacenamiento a $+23\pm 1$ °C y 50 % de humedad relativa (= condiciones normalizadas) y sigue aproximadamente en ese nivel cuando se mide tras 1440 horas de almacenamiento a $+23\pm 1$ °C y 50 % de humedad relativa (= condiciones normalizadas).

De este modo, los artículos tienen una energía de perforación (medida de acuerdo con ISO 6603-2; muestras de ensayo de $60\times 60\times 2$ mm³) medida tras 96 horas de almacenamiento en condiciones normalizadas de al menos 23 J, preferentemente al menos 25 J y medida tras 1440 horas de almacenamiento en condiciones normalizadas de nuevo de al menos 19 J, preferentemente, al menos 21 J.

PARTE EXPERIMENTAL

A) MÉTODOS DE MEDICIÓN

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como también a los siguientes ejemplos, salvo que se defina lo contrario.

Cálculo de contenido de comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2):

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

en la que

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1),
w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2),
C(PP1) es el contenido de comonomero [en % en moles] de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1),

C(PP) es el contenido de comonomero [en % en moles] del copolímero de propileno,

C(PP2) es el contenido de comonomero calculado [en % en moles] de la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2).

Cálculo del caudal de fluidez MFR₂ (230 °C) de la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2):

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

en la que

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1),
w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2),
MFR(PP1) es el caudal de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10min] de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1),

MFR(PP) es el caudal de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10min] del copolímero de propileno-etileno,

MFR(PP2) es el caudal de fluidez MFR₂ calculado (230 °C) [en g/10min] de la segunda fracción de copolímero de propileno (PP2-COPO-2).

Se mide **MFR₂ (230 °C)** de acuerdo con ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

Quantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) se usó adicionalmente para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de la secuencia de comonomero de los polímeros. Se registraron espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente.

Todos los espectros se registraron usando una sonda de cabecera de temperatura ampliada de 10 mm optimizada

para ^{13}C a $125\text{ }^\circ\text{C}$ usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con cromo-(III)-acetilacetato ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) 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 garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación por pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclaje de 1 s y esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuehmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

Los espectros de RMN cuantitativa de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se procesaron, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente con respecto al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30.00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. El presente enfoque permitió la referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características que correspondieron a la incorporación de etileno Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

Con señales características que corresponden a los regio defectos eritro 2,1 (como se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100 (4), 1253, en Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950, y en W-J. Wang y S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157) se requirió corrección debido a la influencia de los defectos regionales sobre propiedades determinadas. No se observaron las señales características que correspondían a otros tipos de defectos regionales.

Se cuantificó la fracción de comonomero usando 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 en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método se escogió por su naturaleza sólida y la capacidad de tener en cuenta la presencia de regiodefectos en caso necesario. Las regiones internas se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenido de comonomero encontrado.

Para sistemas donde solo se observó etileno aislado en secuencias PPEPP, el método de Wang et. al., se modificó para reducir la influencia de las integrales no cero de sitios conocidos por no estar presentes. Esta estrategia redujo la sobreestimación del contenido de etileno en dichos sistemas y se consiguió mediante la reducción del número de sitios usados para determinar el contenido absoluto de etileno a:

$$E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

Mediante el uso de este conjunto de sitios la ecuación de la integral correspondiente se convierte en:

$$E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$$

usando la misma notación usada en el artículo de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157). No se modificaron las ecuaciones usadas para el contenido absoluto de propileno.

Se calculó el porcentaje en moles de la incorporación del comonomero a partir de la fracción molar:

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

Se calculó el porcentaje en peso de incorporación de comonomero a partir de la fracción molar:

$$E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$$

Se determinó la distribución de secuencia del comonomero por tríadas usando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982) 1150). Se escogió este método por su naturaleza sólida y las regiones de integración se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en un intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

El contenido relativo de incorporación de etileno aislado con respecto a etileno en bloques se calculó a partir de la distribución de secuencias de elementos triadas usando la siguiente relación (ecuación (I)):

$$I(E) = \frac{fPEP}{(fEEE + fPEE + fPEP)} \times 100 \quad (I)$$

en la que

I(E) es el contenido relativo de las secuencias de etileno aislado con respecto a etileno en forma de bloques [en %];

5 fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra; fPEE es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de secuencias de etileno/etileno/propileno en la muestra;

fPEP es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra

10 **Solubles en xileno (XCS, % en peso):** El contenido de solubles en xileno frío (XCS) se determina a 25 °C según la ISO 16152; 1ª edición; 01/07/2005

Análisis ICP (Al, Mg, Ti)

15 Se llevó a cabo el análisis elemental tomando una muestra sólida de masa, M, enfriando sobre hielo seco. Se diluyeron las muestras hasta un volumen conocido, V, disolviendo en ácido nítrico (HNO₃, 65 %, 5 % de V) y agua recién desionizada (DI) (5 % de V). Se diluyó la solución de forma adicional con agua DI hasta un volumen final, V, y se dejó estabilizar durante dos horas.

20 Se llevó a cabo el análisis a temperatura ambiente usando un Espectrómetro de Emisión Óptica - Plasma Inductivo Acoplado Thermo Elemental iCAP 6300 que se calibró usando un blanco (una solución de un 5 % de HNO₃) y patrones de 0,5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, Mg y Ti en soluciones de 5 % de HNO₃.

25 Inmediatamente antes del análisis, se "vuelve a trazar la pendiente" de la calibración usando el blanco y un patrón de 100 ppm, se analiza una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, Mg y Ti en una solución de un 5 % de HNO₃ en agua DI) para confirmar la re-pendiente. También se analiza la muestra QC cada vez después de la 5ª muestra y al final de un conjunto de análisis programado.

30 Se controla el contenido de Mg usando la línea 285,213 y el contenido de Ti usando la línea de 336,121 nm. Se controló el contenido de aluminio por medio de la línea 167,079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra ICP estuvo entre 0-10 ppm (calibrado únicamente hasta 100 ppm) y por medio de la línea 396,152 nm para las concentraciones de Al por encima de 10 ppm.

35 Los valores presentados son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas a partir de la misma muestra y se refieren de nuevo al catalizador original introduciendo la masa original de la muestra y el volumen de dilución en el soporte lógico.

Se analizó la cantidad de **VCH residual** en la mezcla de catalizador/aceite con un cromatógrafo de gases. Se usó tolueno como patrón interno.

40 **Ensayo de tracción:** Se midió el módulo de tracción a 23 °C de acuerdo con ISO 527-1 (velocidad de cruceta de 1 mm/min) usando muestras de ensayo moldeadas por inyección a 180 °C o 200 °C de acuerdo con ISO 527-2(1B), producidas de acuerdo con EN ISO 1873-2 (con forma de hueso de perro 10, espesor de 4 mm). Se midió el módulo de tracción para los ejemplos tras 96 h y 1440 horas de almacenamiento.

45 Se determinó la **energía de perforación** en el ensayo de peso de fallo instrumental (IFW) de acuerdo con ISO 6603-2 usando placas moldeadas por inyección de 60x60x2 mm y una velocidad de ensayo de 2,2 m/s. Resultados presentados de energía de perforación a partir de una integral de la curva de energía de fallo medida a +23 °C. Se midió la energía de perforación para los ejemplos tras 96h y 1440 horas de almacenamiento

50 **Dispersión de rayos-X de ángulo amplio (WAXS)**

Se prepararon las muestra para WAXS de la misma forma que para la medición de energía de perforación.

55 Se llevó a cabo la determinación de cristalinidad y composición polimórfica en geometría de reflexión usando un Bruker D8 Discover con difractómetro de rayos-X GADDS que operaba con los siguientes ajustes: generador de rayos-x: 30 kV y 20 mA; $\theta_1 = 6^\circ$ y $\theta_2 = 13^\circ$; distancia de muestra-detector: 20 cm; tamaño del haz (colimador): 500 μm ; y duración/barrido: 300 segundos. Se llevaron a cabo 3 mediciones en cada muestra. Se obtuvieron curvas de intensidad vs. 2θ , $2\theta = 10^\circ$ y $2\theta = 32,5^\circ$, por medio de integración del espectro bidimensional. A continuación, se llevó a cabo la cuantificación de las curvas de intensidad vs. 2θ como se muestra a continuación:

60 Se adquirió la curva intensidad vs. 2θ con los mismos ajustes de medición sobre una muestra iPP amorfa, que se preparó por medio de extracción con disolvente. Se obtuvo un halo amorfo por medio de suavizado de la curva de intensidad vs. 2θ . El halo amorfo se sustrajo de cada curva de intensidad vs. 2θ obtenida sobre las muestras reales y esto tiene como resultado la curva cristalina.

65 Se define el índice de cristalinidad X_c con el área bajo la curva cristalina y la curva original usando el método propuesto por Challa et al. (Makromol. Chem. vol.56 (1962), páginas 169-178) as:

$$X_c = \frac{\text{Área bajo la curva cristalina}}{\text{Área bajo el espectro original}} \times 100.$$

5 En un sistema cristalino de dos fases (que contiene modificaciones α - y β), se calculó la cantidad de modificación β dentro de la fase cristalina B usando el método propuesto por Turner-Jones et al. (Makromol. Chem. Vol.75 (1964), páginas 134-158,) como:

$$B = \frac{I^{\beta(300)}}{I^{\alpha(110)} + I^{\alpha(040)} + I^{\alpha(130)} + I^{\beta(300)'}}$$

10 donde, $I^{\beta(300)}$ es la intensidad del pico $\beta(300)$, $I^{\alpha(110)}$ es la intensidad del pico $\alpha(110)$, $I^{\alpha(040)}$ es la intensidad del pico $\alpha(040)$ e $I^{\alpha(130)}$ es la intensidad del pico $\alpha(130)$ obtenida tras sustracción del halo amorfo.

15 En un sistema cristalino de dos fases (que contiene modificaciones α y γ), se calculó la cantidad de modificación γ en la fase cristalina G (es decir, Ky) usando el método desarrollado por Pae (J. Polym. Sci., Parte A2, vol. 6 (1968), páginas 657-663) como:

$$G = \frac{I^{\gamma(117)}}{I^{\alpha(130)} + I^{\gamma(117)'}}$$

20 donde, $I^{\alpha(130)}$ es la intensidad del pico $\alpha(130)$ y $I^{\gamma(117)}$ es la intensidad del pico $\gamma(117)$ tras la sustracción de una línea base que une la base de estos picos.

B) Ejemplos

Ejemplos de la Invención IE1 y IE2

25

Sustancias químicas usadas:

Solución al 20 % en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), proporcionada por Chemtura- 2 etilhexanol, proporcionado por Amphochem

30 3-butoxi-2-propanol - (DOWANOL™ PnB), proporcionado por Dow
bis(2-etilhexil)citraconato, proporcionado por SynphaBase
TiCl₄, proporcionado por Millenium Chemicals

Preferentemente se usa tolueno, proporcionado por Aspokem

Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik

35 Heptano, proporcionado por Chevron

Preparación de un complejo de Mg

40 En primer lugar, se preparó una solución de alcóxido de magnesio por medio de adición, con agitación (70 rpm), en un 1 kg de una solución al 20 % en peso en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), una mezcla de 4,7 kg de 2-etilhexanol y 1,2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Durante la adición se mantuvieron los contenidos del reactor por debajo de 45 °C. Tras completar la adición, se continuó la homogeneización (70 rpm) de la mezcla de reacción a 60 °C durante 30 minutos. Tras enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 2,3 kg del donante bis(2-etilhexil)citraconato a la solución de alcóxido-Mg manteniendo al

45 temperatura por debajo de 25 °C. Se continuó la mezcla durante 15 minutos bajo agitación (70 rpm)

Preparación de un componente de catalizador sólido

50 Se añadieron 20,3 kg de TiCl₄ y 1,1 kg de tolueno en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Bajo mezcla de 350 rpm y manteniendo la temperatura en 0 °C, se añadieron 14,5 kg del complejo Mg preparado en el ejemplo 1 durante 1,5 horas. Se añadieron 1,7 l de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano y tras 1 hora de mezcla 0 °C, se elevó la temperatura de la emulsión formada hasta 90 °C en 1 horas. Tras 30 minutos se detuvo la mezcla, las gotas de catalizador se solidificaron y se permitió la sedimentación de las partículas de catalizador formadas. Tras la sedimentación (1 hora), se sifonó el líquido sobrenadante. A continuación, se lavaron las partículas de catalizador

55 con 45 kg de tolueno a 90 °C durante 20 minutos seguido de dos lavados con heptano (30 kg, 15 minutos). Durante el primer lavado con hexano, se disminuyó la temperatura a 50 °C y durante el segundo lavado hasta temperatura ambiente.

Modificación VCH del catalizador

60

Se añadieron 41 litros de aceite mineral (Paraffinum Liquidum PL68) al reactor de prepolimerización de una planta piloto Borstar seguido de 1,79 kg de trietil aluminio (TEAL) y 0,79 kg de dicitlopentil dimetoxi silano (Donante D) en condiciones inertes a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 5,5 kg del catalizador preparado como se ha descrito anteriormente para los Ejemplos de la invención, seguido de 5,55 kg de vinilciclohexano (VCH).

Ejemplo comparativo 1 (CE1)

5 El catalizador usado en los procesos de polimerización del ejemplo comparativo (CE1) fue el catalizador de la sección de ejemplos del documento WO 2010009827 A1 (véase páginas 30 y 31) junto con trietil-aluminio (TEAL) como co-catalizador y dicitlopentil dimetoxisilano (donante-D) como donante. El catalizador no se modificó con VCH.

10 La polimerización se llevó a cabo en una planta piloto de Borstar con un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle y un reactor en fase gas (1^{er} GPR) para IE1; IE2 y CE1

Las condiciones de polimerización se indican en la Tabla 1.

Tabla 1: Preparación de Ejemplos

		IE1	IE2	CE1
Prepolimerización				
Temperatura (°C)	[°C]	32	32	30
Alimentación de etileno	[kg/h]	0,23	0,21	0,40
Tiempo de residencia	[h]	0,36	0,36	0,34
Donante	[-]	D	D	D
Alimentación de donante	[g/tC3]	51,9	51,4	42,0
Alimentación de cocatalizador	[g/tC3]	180	180.	120
Bucle (PP-COPO-1)				
Temperatura	[°C]	70	70	80
Tiempo de residencia	[h]	0,42	0,42	0,25
C2/C3	[mol/kmol]	11,0	9,65	13,5
H2/C3	[mol/kmol]	3,4	3,1	2,8
MFR	[g/10 min]	111,1	85,8	70
C2	[% en moles]	1,4	1,3	1,4
XCS	[% en peso]	4,6	4,2	4,0
separación	[%]	51	46	46
1er GPR (PP-COPO-2)				
Temperatura	[°C]	80	80	90
Tiempo de residencia	[h]	2,0	2,1	1,2
C2/C3	[mol/kmol]	40,4	36,0	46,5
H2/C3	[mol/kmol]	141,0	143,0	150,0
MFR	[g/10 min]	91,0	76,4	70
C2	[% en moles]	4,2	4,0	4,0
XCS	[% en peso]	n.d.	9,1	6,0
separación	[%]	49	54	54
n.d. no determinado.				

15 Los polvos poliméricos resultantes se sometieron a formación de compuestos en un dispositivo de extrusión de husillo gemelar en co-rotación Coperion ZSK 57 a 220 °C con un 0,2 % en peso de Irganox B225 (1:1 - mezcla de Irganox 1010 (Pentaeritritiltetraquis(3-(3',5'-di-*terc*.butil-4-hidroxitoluil)-propionato y tris (2,4-di-*t*-butilfenil) fosfato) fosfito) de BASF AG, Alemania) y un 0,05 % en peso de estearato de calcio y los agentes de nucleación descritos a continuación.

20 Se sometió a nucleación el material del ejemplo comparativo CE1 con un 0,2 % en peso de sorbitol M3988, disponible en Millad, basado en el peso total de copolímero de propileno-etileno.

25 Las propiedades de los copolímeros sometidos a nucleación se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2: propiedades de copolímeros sometidos a nucleación

Ejemplo		IE1	IE2	CE1
MFR ₂ (230 °C, 2,16 kg)	[g/10 min]	91	71	68
C2 total (RMN)	[% en moles]	6,2	6,5	5,6
100.Ky/WAXS	[%]	35	37	52
Módulo de tracción tras 96 h	[MPa]	1063	1080	1121
Módulo de tracción tras 1440 h	[MPa]	1157	1175	1215

(continuación)

Ejemplo		IE1	IE2	CE1
Energía de perforación tras 96 h	[J]	27,8	27,2	25,5
Energía de perforación tras 1440 h	[J]	22,2	21,8	17,2
n-PEP ¹⁾	[%]	65	62	73
EEE	[% en moles]	0,91	0,83	0,67
PEE	[% en moles]	1,38	1,66	1,01
PEP	[% en moles]	4,31	4,08	4,73
PPP	[% en moles]	86,34	84,90	86,96
EPP	[% en moles]	8,20	8,84	7,90
EPE	[% en moles]	0,25	0,31	0,05
$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \text{ (I)}$				

¹⁾

A partir de la Figura 1 se puede apreciar que los polímeros IE1 y IE2 (sometidos a nucleación en el reactor) tienen una tendencia claramente más lenta de disminución de energía de perforación que el polímero del ejemplo comparativo CE1 (sometido a nucleación después del reactor).

REIVINDICACIONES

1. Copolímeros aleatorios de propileno-etileno, que tienen:

- 5 (i) un caudal de fluidez MFR_2 (de acuerdo con ISO 1133, 230 °C, 2,16 kg) dentro del intervalo de 50 a 120 g/10 minutos,
 (ii) un contenido total de comonómero de etileno de un 3,0 a un 9,0 % en moles
 (iii) un contenido de fase cristalina-gamma ortorrómbica 100.Kγ de un 20 % a menos de un 45 %, tal y como viene determinado por difracción de rayos-X de ángulo amplio (WAXS) sobre muestras de ensayo moldeadas por
 10 inyección de 60x60x2 mm³, como se describe en la parte experimental,
 y que comprende:
 de un 0,0001 a un 1,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero aleatorio de propileno-etileno, de un agente polimérico de α-nucleación (pNA).

15 2. Copolímeros aleatorios de propileno-etileno de acuerdo con la reivindicación 1, que además se **caracterizan por** comprender dos fracciones copoliméricas de propileno:

- b) una primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1), que tiene un contenido de comonómero de etileno de como máximo un 3,5 % en moles, y
 20 c) una segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2),
 presentando dicha primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) un MFR_2 mayor y/o un contenido de comonómero de etileno menor que dicha segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2).

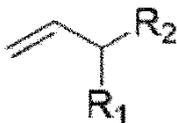
25 3. Copolímeros de propileno-etileno de acuerdo con la reivindicación 2, en los que la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) tiene un contenido de comonómero de etileno de al menos un 1,0 % en moles y como máximo un 3,5 % en moles y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) tiene un contenido de comonómero de etileno dentro del intervalo de un 2,0 % en moles a como máximo un 11,0 % en moles, de manera que la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1) tiene un contenido de comonómero de etileno menor que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2).

30 4. Copolímeros de propileno-etileno de acuerdo con la reivindicación 2, en los que la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) tiene un caudal de fluidez MFR_2 (230 °C) dentro del intervalo de 50,0 a 150 g/10 minutos y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) tiene un caudal de fluidez MFR_2 (230 °C) dentro del intervalo de 40,0 a 120 g/10 minutos, de modo que el MFR_2 de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) es menor que el MFR_2 de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1).

35 5. Copolímeros de propileno-etileno de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 4, en los que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) tiene un contenido de comonómero de etileno que es mayor que el contenido de comonómero de etileno de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1), y tiene un MFR_2 que es menor que el MFR_2 de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1).

40 6. Copolímeros de propileno-etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que el agente de nucleación α es un compuesto vinílico polimerizado de fórmula (I):

45



en la que R1 y R2 juntos forman un anillo de 5 o 6 miembros saturado o insaturado o aromático o permanecen de forma independiente como alquilo inferior, que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

50

7. Copolímeros de propileno-etileno de acuerdo con la reivindicación 6, en los que el compuesto vinílico polimerizado está seleccionado entre el grupo que consiste en vinil cicloalcanos, en particular vinil ciclohexano (VCH), vinil ciclopentano, vinil-2-metil ciclohexano y vinil norbornano, 3-metil-buteno, 3-etil-1-hexeno o mezclas de los mismos.

55 8. Copolímeros de propileno-etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los copolímeros de propileno-etileno se han polimerizado en presencia de:

- a) un catalizador de Ziegler Natta (ZN-C), que comprende compuestos (TC) de un metal de transición de los Grupos 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y un donante interno (ID), en donde dicho donante interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferentemente es un éster de ácido no ftálico;
 60 b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y

c) opcionalmente un donante externo (ED).

9. Copolímeros de propileno-etileno de acuerdo con la reivindicación 7, en los que:

- 5 a) el donante interno (ID) está seleccionado entre malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos opcionalmente sustituidos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferentemente el donante interno (ID) es citraconato;
 b) la relación molar de cocatalizador (Co) con respecto a donante externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.

10 10. Copolímeros de propileno-etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los copolímeros de propileno-etileno se producen en un proceso de polimerización secuencial, que comprende un reactor de prepolimerización (PPR), y al menos un reactor (R1) o al menos dos reactores (R1) y (R2), de modo que en el reactor de prepolimerización se polimeriza en primer lugar un compuesto vinílico de acuerdo con la reivindicación 6 con un sistema de catalizador, que comprende un componente de catalizador Ziegler-Natta, un co-catalizador y un donante externo opcional, de acuerdo con la reivindicación 7, la mezcla de reacción del polímero de compuesto vinílico y el sistema de catalizador se introduce posteriormente en un primer reactor de polimerización (R1), de modo que en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) y, posteriormente, se transfiere al interior de un segundo reactor (R2), en el segundo reactor (R2) se produce una segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2) en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1).

11. Uso de copolímeros de propileno-etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la producción de artículos moldeados, en particular de artículos moldeados por inyección.

25 12. Los artículos moldeados, preferentemente artículos moldeados por inyección, que comprenden el copolímero de propileno-etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10.

30 13. Envases de pared fina, preferentemente un envase de pared fina fabricado mediante moldeo por inyección, que comprende un copolímero de propileno-etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10.

35 14. Artículos moldeados, especialmente artículos moldeados por inyección de acuerdo con la reivindicación 12, que se **caracterizan por** un módulo de tracción (medido de acuerdo con ISO 527) medido tras 96 horas de almacenamiento a $+23 \pm 1$ °C y 50 % de humedad relativa (condiciones normalizadas) de al menos 1050 MPa y un módulo de tracción (medido de acuerdo con ISO 527), medido tras 1440 horas de almacenamiento en condiciones normalizadas de al menos 1100 MPa y, simultáneamente, por medio de energía de perforación (medida de acuerdo con ISO 6603-2; muestras de ensayo $60 \times 60 \times 2$ mm³), medida tras 96 horas de almacenamiento en condiciones normalizadas de al menos 23 J, y medida tras 1440 horas de almacenamiento en condiciones normalizadas de al menos 19 J.