

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 105**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

B65D 41/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2018** **PCT/EP2018/084315**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2019** **WO19115510**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2018** **E 18815702 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2024** **EP 3724270**

54 Título: **Procedimiento para preparar una composición de polipropileno**

30 Prioridad:

14.12.2017 EP 17207404

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

13.11.2024

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT

72 Inventor/es:

WANG, JINGBO;
GAHLEITNER, MARKUS;
POTTER, ELISABETH;
AHO, JANI;
BERNREITNER, KLAUS;
MONNISSEN, LUC y
CIGON, META

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 987 105 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

Procedimiento para preparar una composición de polipropileno

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de polipropileno. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de polipropileno que comprende propileno y uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀ y a la composición de polipropileno obtenida mediante dicho procedimiento. La invención se refiere, además, a un artículo que comprende la composición de polipropileno.

Los homopolímeros y copolímeros de propileno resultan adecuados para muchas aplicaciones, tales como embalajes, textiles, automoción y tuberías. Un área importante de aplicación de los homopolímeros y copolímeros de propileno es la industria del embalaje, particularmente en aplicaciones de película y moldeo.

En el campo del embalaje es de gran importancia disponer de una buena composición de polipropileno de buena fluidez con buenas propiedades mecánicas, es decir, un módulo de tracción elevado y una resistencia al impacto elevada. La buena fluidez resulta necesaria para conseguir una buena procesabilidad en diversos procedimientos de fabricación de artículos, como por ejemplo en los procedimientos de moldeo por inyección, permitiendo de esta manera una alta velocidad de producción, que generalmente resulta necesaria en el mercado de producción en masa. Las propiedades mecánicas también son importantes en este tipo de aplicaciones, especialmente en el campo de los envases, donde es necesario mantener el contenido, tal como alimentos o líquidos, contenido en su interior. Además, existe la necesidad de disponer de suficiente rigidez para que el contenedor pueda ser apilado.

Adicionalmente, la composición de polipropileno también debe soportar daños por compresión mecánica, que con frecuencia se producen, p. ej., al dejar caer los artículos.

Además, la opacidad también debería ser aceptable. En particular, se necesita un buen equilibrio entre rigidez y opacidad.

Sin embargo, por lo menos algunas de estas propiedades solo pueden conseguirse a expensas de otras de estas propiedades. Por ejemplo, con el aumento del índice de fluidez, puede mejorarse la rigidez, mientras que las propiedades de impacto caen significativamente. De esta manera, la resistencia al impacto y el índice de fluidez de la composición de polipropileno se comportan de manera conflictiva.

Además, un alto grado de cristalinidad de la composición del polipropileno causa que sea bastante rígido, sin embargo, también incrementa su opacidad. Por lo tanto, el equilibrio de rigidez y opacidad en la composición de polipropileno es de gran importancia.

Por lo tanto, existe una necesidad general de un procedimiento para la fabricación de una composición de polipropileno que se caracteriza por una combinación equilibrada de alta fluidez, alta rigidez e impacto, y alto nivel de propiedades ópticas (bajo valor de opacidad).

El documento n.º EP2539398 da conocer un procedimiento para la preparación de un copolímero aleatorio de propileno en un procedimiento de polimerización secuencial, en el que dicho procedimiento comprende las etapas de:

- a) polimerización de propileno, por lo menos un etileno y/o una α -olefina C₄ a C₂₀ en un primer reactor (R1), obteniendo el polipropileno (PP1), que es un copolímero aleatorio de propileno (R-PP1), en donde dicho polipropileno (PP1) presenta un índice de fluidez IF₁₀ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 no superior a 1,5 g/10 min,
- b) transferencia del primer polipropileno (PP1) a un segundo reactor (R2),
- c) polimerización en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicho primer propileno polipropileno (PP1) y opcionalmente por lo menos un etileno y/o una α -olefina C₄ a C₂₀, obteniendo de esta manera un segundo polipropileno (PP2), en donde dicho primer polipropileno (PP1) y dicho segundo polipropileno (PP2) forman una mezcla (íntima) y dicho segundo polipropileno (PP2), siendo un primer homopolímero de propileno (H-PP1) o un segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2),
- d) transferencia de la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) a un tercer reactor (R3), y
- e) polimerización en el tercer reactor (R3) y en presencia de la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo propileno polipropileno (PP2) y opcionalmente por lo menos un etileno y/o una α -olefina C₄ a C₂₀, obteniendo de esta manera un tercer polipropileno (PP3), en donde dicho tercer polipropileno (PP3) es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2) o un tercer copolímero aleatorio de propileno (R-PP3), y el primer polipropileno (PP1), el segundo polipropileno (PP2) y el tercer polipropileno (PP3) forman una mezcla (íntima).

Sin embargo, la invención en el documento n.º EP2539398 se refiere a tuberías; de esta manera, el IF₂ del copolímero aleatorio de propileno resultante está comprendido entre 0,5 y 10,0 g/10min y puede comprender, en particular,

agentes beta-nucleantes. Además, el documento n.º EP2539398 es silencioso respecto a las propiedades del copolímero aleatorio de propileno resultante.

El documento n.º EP2338657 se refiere a una composición de polipropileno heterofásico con un índice de fusión bastante alto, alta rigidez, propiedades de impacto aceptables y un equilibrio ventajoso entre rigidez y transparencia. La composición dada a conocer comprende entre 30 % y 60 % en peso de una fracción de homopolímero de propileno (A), entre 10 % y 50 % en peso de una fracción de copolímero aleatorio de propileno (B), entre 1 % y 20 % en peso de una primera fracción elastomérica de copolímero de etileno-propileno (C), entre 1 % y 20 % en peso de una segunda fracción elastomérica de copolímero de etileno-propileno (D) y entre 5 % y 25 % en peso de una fracción de homopolímero o copolímero de etileno (E). El documento no da a conocer valores de opacidad en placas de 2 mm. Además, los ejemplos no contienen un agente alfa-nucleante. Además, no se da a conocer ninguna etapa de peletización en D1.

El documento n.º WO2012/126759 se refiere a las composiciones de poliolefina termoplásticas que presentan un buen equilibrio de propiedades mecánicas y ópticas. La composición del copolímero aleatorio de propileno comprende entre 60 % y 85 % en peso de un copolímero de propileno y entre 0,1 % y 2 % en peso de unidades derivadas de etileno y entre 15 % y 40 % en peso de un copolímero de propileno y entre 7 % y 17 % en peso de unidades derivadas de etileno, en donde dicha composición presenta un contenido total de etileno de entre 3 % y 4,5 % en peso, un valor del índice de fluidez según la norma ISO 1133 (230/2,16) de entre 10 y 120 g/10 min. No da a conocer la presencia de un polímero de propileno (PP-c) con un contenido de comonomero de entre 0,5 % y 2,5 % en peso.

El documento n.º WO2016/116606 se refiere a las composiciones bimodales de copolímeros aleatorios de polipropileno que presentan un buen equilibrio entre las propiedades mecánicas y ópticas. Se diferencia de la presente invención en que no comprende un polímero de propileno (PP-c) con un contenido de comonomero de entre 0,5 % y 2,5 % en peso.

La presente invención se basa en el hallazgo de que las necesidades mencionadas anteriormente para una combinación equilibrada de alta fluidez, alta rigidez y resistencia al impacto, y alto nivel de propiedades ópticas (bajo valor de opacidad) pueden conseguirse mediante un procedimiento para producir una composición específica de polipropileno. De esta manera, la presente invención proporciona un procedimiento específico para producir una composición específica de polipropileno, en donde el procedimiento comprende las etapas de:

- a) polimerización en un primer reactor, preferentemente un reactor de lechada, monómeros que comprenden propileno y opcionalmente uno o más comonomeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀, para obtener una primera fracción de polímero de propileno con un contenido de comonomeros comprendido en el intervalo de entre 0,0 % y 1,0 % en peso,
- b) polimerización en un segundo reactor, preferentemente un reactor de fase gaseosa, monómeros que comprenden propileno y uno o más comonomeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀, en presencia de la primera fracción de polímero de propileno para obtener una segunda fracción de polímero de propileno con un contenido de comonomero de entre 4,5 % y 20,0 % en peso,
- c) peletización de la segunda fracción de polímero de propileno,
- d) mezcla en estado fundido de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado en presencia de:

- i. un polímero de propileno (PP-c) producido en un procedimiento que comprende por lo menos dos reactores conectados en series que contiene uno o más comonomeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀ en las que el contenido de comonomeros está comprendido en el intervalo de entre 0,5 % y 2,5 % en peso y
- ii. por lo menos un agente alfa-nucleante,

en la que la composición de polipropileno presenta:

- i- un IF₂ en el intervalo de entre 11,0 y 60,0 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg,
- ii- un valor de opacidad <20 %, medido según la norma ASTM D1003 en placas moldeadas por inyección con un grosor de 1 mm producidas según la norma EN ISO 1873-2;
- iii- entre 15 % y 84 % en peso de la segunda fracción de polímero peletizado respecto a la suma total de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (PP-c) y por lo menos un agente alfa-nucleante,
- iv- entre 15 % y 84 % en peso del polímero de propileno (PP-c) respecto a la suma total de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (PP-c) y por lo menos un agente alfa-nucleante;
- v- entre 0,01 % y 1,0 % en peso de por lo menos un agente alfa-nucleante respecto a la suma total de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (PP-c) y por lo menos un agente alfa-nucleante, y
- vi- en donde la primera fracción de polímero de propileno se produce en una cantidad de entre 20 % y 90 % en peso respecto a la suma total del primer polímero de propileno y el segundo polímero de propileno comprendido en la segunda fracción de polímero de propileno.

La primera y la segunda fracciones de polímero de propileno, según la presente invención, se producen en un procedimiento de polimerización secuencial, en presencia de un catalizador de polimerización de olefina.

La expresión "procedimiento de polimerización secuencial", en el procedimiento de producción de la primera y segunda fracciones de polímero de propileno, indica que las fracciones de polímero de propileno se producen en un procedimiento que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie. En una realización preferente, la expresión "procedimiento de polimerización secuencial" indica, en el procedimiento de producción de la primera y la segunda fracciones de polímero de propileno, que la mezcla de reacción del primer reactor, es decir, la primera fracción de polímero de propileno con monómeros no reaccionados, se transporta, preferentemente directamente, a un segundo reactor donde se obtiene una segunda fracción de polímero de propileno.

De acuerdo con lo anterior, en el procedimiento de polimerización secuencial para producir la primera y segunda fracciones de polímero de propileno, según la invención:

- i- la primera fracción de polímero de propileno obtenida en el primer reactor comprende generalmente un primer polímero de propileno (PP-a) que se produce en dicho primer reactor,
- ii- la segunda fracción de polímero de propileno obtenida en el segundo reactor generalmente comprende un segundo polímero de propileno (PP-b) que se produce en dicho segundo reactor.

De acuerdo con lo anterior, el procedimiento actual comprende por lo menos un primer reactor y un segundo reactor. El procedimiento puede incluir por lo menos un reactor de polimerización adicional después del segundo reactor. En una realización específica, el procedimiento según la invención consiste en dos reactores de polimerización, es decir, un primer reactor y un segundo reactor. La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por lo tanto, en caso de que el procedimiento consista en dos o más reactores de polimerización, dicha definición no excluye la opción de que el procedimiento general comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "consiste en" es solo una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principales. En el caso de que el procedimiento global según la invención comprenda un reactor de prepolimerización, la expresión "primera fracción de polímero de propileno" significa la suma de (co)polímero producido en el reactor de prepolimerización y del (co)polímero producido en el primer reactor.

Los reactores generalmente se seleccionan de reactores de lechada y reactores de fase gaseosa.

El primer reactor es preferentemente un reactor de lechada y puede ser cualquier reactor de tanque de agitación continuo o simple o reactor de bucle que opere en polimerización a granel o polimerización de lechada. La expresión "polimerización a granel" se refiere a un procedimiento en el que la polimerización se lleva a cabo en un monómero líquido esencialmente en ausencia de un diluyente inerte. Sin embargo, es sabido por el experto en la materia que los monómeros utilizados en la producción comercial nunca son puros, sino que siempre contienen hidrocarburos alifáticos como impurezas. Por ejemplo, el monómero de propileno puede contener hasta un 5 % de propano como impureza. De esta manera, la expresión "polimerización a granel" se refiere preferentemente a un procedimiento de polimerización en un medio de reacción que comprende por lo menos 60 % (peso/peso) del monómero. Según la presente invención, el primer reactor es preferentemente un reactor de bucle.

El segundo reactor es preferentemente un reactor de fase gaseosa. Dicho reactor de fase gaseosa puede ser cualquier reactor de lecho fluidizado o mezclado mecánicamente o reactor de lecho sedimentado. Preferentemente, el reactor de fase gaseosa comprende un reactor de lecho fluidizado sometido a agitación mecánica a velocidades de gas de por lo menos 0,2 m/s. El reactor de fase gaseosa de un reactor de tipo lecho fluidizado puede incluir, además, un agitador mecánico para facilitar la mezcla dentro del lecho fluidizado.

El reactor o reactores de polimerización potencialmente posteriores es/son preferentemente reactores de fase gaseosa.

Un procedimiento de polimerización preferente es un proceso "en fase gaseosa de ciclo cerrado", tal como el desarrollado por Borealis y conocido como tecnología BORSTAR™. Se describen ejemplos de este procedimiento de polimerización en los documentos n.º EP0887379, n.º WO92/12182, n.º WO2004/000899, n.º WO2004/111095, n.º WO99/24478, n.º WO99/24479 y n.º WO00/68315.

Cuando el procedimiento global según la invención comprende un reactor de prepolimerización, dicha etapa de prepolimerización tiene lugar antes de la polimerización en el primer reactor. La etapa de prepolimerización tiene lugar en un reactor de prepolimerización en el que se lleva a cabo la pre-(co)polimerización de propileno. El reactor de prepolimerización es de menor tamaño que el primer reactor, el segundo reactor y el reactor o reactores de polimerización posteriores, según la invención, respectivamente. El volumen de reacción del reactor de prepolimerización puede ser, por ejemplo, de entre 0,001 % y 10 % del volumen de reacción del primer reactor, tal como el reactor de bucle. En dicho reactor de prepolimerización, la pre-(co)polimerización del propileno se lleva a cabo a granel o en lechada, produciendo un (co)polímero de propileno.

La temperatura de funcionamiento en el reactor de prepolimerización está comprendida en el intervalo de entre 0 °C y 60 °C, preferentemente comprendida en el intervalo de entre 15 °C y 50 °C, más preferentemente comprendida en el intervalo de entre 18 °C y 35 °C.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero debe ser lo suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. De esta manera, la presión en el reactor de prepolimerización puede estar comprendida en el intervalo de entre 20 y 100 bar, preferentemente comprendida en el intervalo de entre 30 y 70 bar.

Se puede añadir hidrógeno al reactor de prepolimerización con el fin de controlar el peso molecular y, por lo tanto, el índice de fluidez IF_2 del (co)polímero de propileno producido en el reactor de prepolimerización.

En el primer reactor del procedimiento según la invención, se alimenta un monómero que comprende propileno y opcionalmente uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C_4-C_{10} . En caso de que la etapa de prepolimerización esté presente en el procedimiento, el (co)polímero de propileno producido en el reactor de prepolimerización, también es alimentado al primer reactor. En el primer reactor, se obtiene una primera fracción de polímero de propileno.

La primera fracción de polímero de propileno generalmente presenta un contenido de comonómero seleccionado de etileno y alfa-olefinas C_4-C_{10} en el intervalo de entre 0,0 % y 1,0 % en peso, preferentemente comprendido en el intervalo de entre 0,0 % y 0,8 % en peso, más preferentemente comprendido en el intervalo de entre 0,0 % y 0,7 % en peso, respecto a la cantidad total de monómeros presentes en la primera fracción de polímero de propileno.

En general, la primera fracción de polímero de propileno presenta un índice de fluidez (IF_2) comprendido en el intervalo de entre 11 y 60 g/10 min, preferentemente comprendido en el intervalo de entre 15 y 40 g/10min, más preferentemente comprendido en el intervalo de entre 17 y 35 g/10min. El IF_2 se determina según la norma ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg.

La temperatura de funcionamiento en el primero reactor generalmente está comprendida en el intervalo de entre 62 °C y 85 °C, preferentemente en el intervalo de entre 65 °C y 82 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 67 °C y 80 °C.

Normalmente, la presión en el primer reactor está comprendida en el intervalo de entre 20 y 80 bar, preferentemente en el intervalo de entre 30 y 70 bar, más preferentemente en el intervalo de entre 35 y 65 bar.

Se puede añadir hidrógeno al primer reactor con el fin de controlar el peso molecular, y por lo tanto, el índice de fluidez IF_2 de la primera fracción de polímero de propileno obtenido en dicho primer reactor.

Generalmente, la relación hidrógeno/propileno (H_2/C_3) en el primer reactor está comprendida en el intervalo de entre 1,5 y 6,0 mol/kmol, preferentemente en el intervalo de entre 1,6 y 5,5 mol/kmol, más preferentemente en el intervalo de entre 1,7 y 5,0 mol/kmol.

En general, la relación de uno o más comonómeros (seleccionados de etileno y alfa-olefinas C_4-C_{10}) a C_3 en el primer reactor es inferior a 10,0 mol/kmol, preferentemente está comprendida en el intervalo de entre 0,0 y 8,0 mol/kmol, más preferentemente en el intervalo de entre 0,0 y 7,5 mol/kmol.

En general, la mezcla de reacción del primer reactor se transporta, preferentemente directamente, hasta el interior del segundo reactor. La expresión "directamente transportado" se refiere a un procedimiento en el que la mezcla de reacción del primer reactor se conduce directamente a la siguiente etapa de polimerización, es decir, al segundo reactor. Se alimentan al segundo reactor monómeros que comprenden propileno y uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C_4-C_{10} . En el segundo reactor, se obtiene una segunda fracción de polímero de propileno.

La segunda fracción de polímero de propileno generalmente presenta un contenido de comonómero seleccionado de etileno y alfa-olefinas C_4-C_{10} comprendido en el intervalo de entre 4,5 % y 20,0 % en peso, preferentemente comprendido en el intervalo de entre 4,7 % y 17,0 % en peso, más preferentemente comprendido en el intervalo de entre 4,9 % y 15,0 % en peso, respecto a la cantidad total de monómeros presentes en la segunda fracción de polímero de propileno.

En general, la segunda fracción de polímero de propileno presenta un índice de fluidez (IF_2) comprendido en el intervalo de entre 12 y 60 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 15 y 40 g/10min, más preferentemente en el intervalo de entre 17 y 35 g/10min. El IF_2 se determina según la norma ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg.

La temperatura de funcionamiento en el segundo reactor generalmente está comprendida en el intervalo de entre 70

°C y 95 °C, preferentemente en el intervalo de entre 75 °C y 90 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 78 °C y 88 °C.

Normalmente, la presión en el segundo reactor está comprendida en el intervalo de entre 5 y 50 bar, preferentemente en el intervalo de entre 15 y 40 bar.

Se puede añadir hidrógeno al segundo reactor con el fin de controlar el peso molecular, y por lo tanto, el índice de fluidez IF₂ de la segunda fracción de polímero de propileno obtenido en dicho segundo reactor.

Generalmente, la relación hidrógeno/propileno (H₂/C₃) en el segundo reactor está comprendida en el intervalo de entre 15,0 y 80,0 mol/kmol, preferentemente en el intervalo de entre 17,0 y 70,0 mol/kmol, más preferentemente en el intervalo de entre 19,0 y 60,0 mol/kmol.

Generalmente, la relación de uno o más comonómeros (seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀) a C₃ en el segundo reactor está comprendido en el intervalo de entre 45,0 y 200,0 mol/kmol, preferentemente está comprendida en el intervalo de entre 0,0 y 180,0 mol/kmol, más preferentemente en el intervalo de entre 55,0 y 170,0 mol/kmol.

En el procedimiento según la invención, el polímero de propileno producido en el primer reactor, es decir, el primer polímero de propileno (PP-a) se produce en una cantidad en el intervalo de entre 20 % y 90 % en peso, preferentemente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 25 % y 85 % en peso, más preferentemente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 30 % y 80 % en peso.

En el procedimiento según la invención, el polímero de propileno producido en el segundo reactor, es decir, el segundo polímero de propileno (PP-b) se produce en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 10 % y 80 % en peso, preferentemente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 15 % y 75 % en peso, más preferentemente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 20 % y 70 % en peso. Las cantidades del primer polímero de propileno (PP-a) y del segundo polímero de propileno (PP-b) son respecto a la suma total del primer polímero de propileno (PP-a) y el segundo polímero de propileno (PP-b) comprendidos en la segunda fracción de polímero de propileno.

En el procedimiento según la invención, se seleccionan uno o más comonómeros de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀, preferentemente seleccionadas de etileno y alfa-olefinas C₄-C₈, preferentemente seleccionadas de etileno y alfa-olefinas C₄-C₆, incluso más preferentemente seleccionadas de uno o más comonómeros que comprenden etileno, todavía más preferentemente el comonómero se selecciona de etileno únicamente, a través de la presente invención.

Después de la polimerización en la segunda etapa del reactor, la segunda fracción de polímero de propileno obtenida en el segundo reactor se recupera mediante procedimientos convencionales conocidos por el experto en la materia. La segunda fracción de polímero de propileno recuperada según la invención generalmente se encuentra en forma de partículas.

El polímero de propileno (PP-c) se produce en un procedimiento de polimerización, tal como el procedimiento de polimerización de lechada, el procedimiento de polimerización en fase gaseosa o una mezcla de los mismos, en presencia de un catalizador de polimerización de olefina.

El polímero de propileno (PP-c) se produce en un procedimiento de polimerización multirreactor secuencial. La expresión "procedimiento de polimerización secuencial", indica que el polímero de propileno (PP-c) se produce en un procedimiento que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie. Los reactores generalmente se seleccionan de reactores de lechada y reactores de fase gaseosa.

Un procedimiento de polimerización más preferente es un procedimiento "en fase gaseosa de ciclo cerrado", tal como el desarrollado por Borealis y conocido como tecnología BORSTAR™. Se describen ejemplos de este procedimiento de polimerización en los documentos n.º EP0887379, n.º WO92/12182, n.º WO2004/000899, n.º WO2004/111095, n.º WO99/24478, n.º WO99/24479 y n.º WO00/68315.

En general, el catalizador de polimerización de olefina es un catalizador de Ziegler Natta. En general, el catalizador de Ziegler Natta de polimerización comprende uno o más compuestos de un metal de transición (MT) del grupo 4 al 6 como se define en la versión 2013 de la IUPAC, como el titanio, además de un compuesto metálico del grupo 2, como un compuesto de magnesio, y un donante interno (DI).

Los componentes del catalizador pueden apoyarse en un soporte de partículas, tal como, por ejemplo, un óxido inorgánico, como por ejemplo sílice o alúmina. Alternativamente, un haluro de magnesio puede formar el soporte sólido. También resulta posible que los componentes del catalizador no estén soportados en un soporte externo, pero el catalizador se prepara mediante un método de emulsión-solidificación o mediante un método de precipitación, tal como es bien conocido por el experto en la materia de la preparación de catalizadores.

Preferentemente, el catalizador de polimerización de olefina es un tipo específico de catalizador de Ziegler-Natta. En

este tipo específico de catalizador de Ziegler-Natta, resulta esencial que el donante interno sea un compuesto no ftálico. Preferentemente, durante todo el tipo específico de preparación del catalizador de Ziegler-Natta no se utiliza compuesto ftálico, por lo tanto el tipo específico final de catalizador de Ziegler-Natta no contiene ningún compuesto ftálico. De esta manera, el tipo específico de catalizador de Ziegler-Natta está libre de compuesto ftálico. Por lo tanto, la segunda fracción de polímero de propileno y el polímero de propileno (PP-c), producidos en presencia del tipo específico de catalizador de Ziegler-Natta están libres de compuestos ftálicos.

Generalmente, el tipo específico de catalizador de Ziegler-Natta comprende un donante interno (DI) que se selecciona para ser un compuesto no ftálico, de esta manera el tipo específico de catalizador de Ziegler-Natta está completamente libre de compuesto ftálico. Además, el tipo específico de catalizador de Ziegler-Natta puede ser un catalizador sólido preferentemente libre de cualquier material de soporte externo, como sílice o $MgCl_2$, y por lo tanto el catalizador sólido está autosoportado.

El catalizador sólido se puede obtener mediante el siguiente procedimiento general:

a) proporcionar una solución de:

- a₁) por lo menos un compuesto alcoxi metálico del grupo 2 (Ax) que sea el producto de la reacción de un compuesto metálico del grupo 2 y un alcohol (A) que, además de la fracción hidroxilo, comprende por lo menos una fracción éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico, o
- a₂) por lo menos un compuesto alcoxi de metal de grupo 2 (Ax') que sea el producto de reacción de un compuesto de metal de grupo 2 y una mezcla alcohólica del alcohol (A) y de un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico, o
- a₃) una mezcla del compuesto alcoxi de metal de grupo 2 (Ax) y de un compuesto alcoxi de metal de grupo 2 (Bx) que sea el producto de reacción de un compuesto de metal de grupo 2 y del alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico, o
- a₄) compuesto alcoxi de metal de grupo 2 de fórmula $M(O_1)_n(O_2)_mX_{2-n-m}$ o mezcla de alcóxidos de grupo 2 $M(O_1)_nX_{2-n'}$ y $M(O_2)_mX_{2-}$, donde M es un metal de grupo 2, X es halógeno, R₁ y R₂ son diferentes grupos alquilo de 2 a 16 átomos de carbono, y $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ y $n+m+(2-n-m)=2$, siempre que n y m no sean 0 simultáneamente, $0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$, y

b) la adición de dicha solución de la etapa a) a por lo menos un compuesto de un metal de transición del grupo 4 a 6, y

c) obtención de las partículas del componente sólido del catalizador, y adición de un donante interno (DI) de electrones no ftálico por lo menos en una etapa previa a la etapa c).

El donante interno (DI) o precursor del mismo se añade preferentemente a la solución de a etapa a) o al compuesto de metal de transición antes de añadir la solución de la etapa a).

Según el procedimiento anterior, el catalizador sólido puede obtenerse mediante un método de precipitación o mediante un método de emulsión-solidificación dependiendo de las condiciones físicas, especialmente la temperatura utilizada en las etapas b) y c). Una emulsión también se denomina sistema bifásico líquido-líquido. En ambos métodos (precipitación o emulsión-solidificación) la química del catalizador es la misma.

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

En el método de emulsión-solidificación, en la etapa b) la solución de la etapa a) se añade normalmente a compuesto o compuestos de metal de transición a una temperatura más baja, tal como de -10 °C a una temperatura inferior a 50 °C, preferentemente de entre -5 °C y 30 °C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene normalmente entre -10 °C y una temperatura inferior a 40 °C, preferentemente de entre -5 °C y 30 °C. Las gotas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición del catalizador activo. La solidificación (etapa c) de las gotas se lleva a cabo convenientemente mediante calentamiento de la emulsión a una temperatura de entre 70 °C y 150 °C, preferentemente de entre 80 °C y 110 °C. Preferentemente en la presente invención se utiliza el catalizador preparado mediante el método de emulsión-solidificación.

En la etapa a) se utiliza preferentemente la solución de a₂) o a₃), es decir, una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

Preferentemente, el metal del grupo 2 es el magnesio. Los compuestos alcoxi de magnesio (Ax), (Ax'), (Bx) se pueden preparar *in situ* en la primera etapa del procedimiento de preparación del catalizador, etapa a), mediante la reacción del compuesto de magnesio con el alcohol o alcoholes indicados anteriormente. Otra opción es preparar dichos

compuestos alcoxi de magnesio por separado o incluso pueden estar disponibles comercialmente como compuestos alcoxi de magnesio ya preparados y utilizados sin modificación en el procedimiento de preparación del catalizador de la invención.

Son ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) los monoéteres de glicol. Los alcoholes preferentes (A) son monoéteres de glicol C_2 a C_4 , en los que las fracciones éter comprenden entre 2 y 18 átomos de carbono, preferentemente entre 4 y 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferentes son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi-etanol, 2-hexiloxi-etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil-éter, 3-butoxi-2-propanol, en donde 2-(2-etilhexiloxi)etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil-éter y 3-butoxi-2-propanol son particularmente preferentes.

El alcohol monohídrico ilustrativo (B) se representa mediante la fórmula estructural ROH, en la que R es un residuo alquilo C_2 - C_{16} de cadena lineal o ramificada, preferentemente un residuo alquilo C_4 a C_{10} , más preferentemente un residuo alquilo C_6 a C_8 . El alcohol monohídrico más preferente es el 2-etil-1-hexanol o el octanol.

Preferentemente, se utiliza una mezcla de compuestos alcoxi de Mg (Ax) y (Bx) o una mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, en una proporción de moles Bx:Ax o B:A de entre 10:1 y 1:10, más preferentemente de entre 6:1 y 1:6, todavía más preferentemente de entre 5:1 y 1:3, y lo más preferentemente de entre 5:1 y 3:1.

El compuesto alcoxi de magnesio puede ser un producto de reacción de alcohol o alcoholes, tal como se ha definido anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado de dialquilmagnesio, alcóxido de alquilmagnesio, dialcóxido de magnesio, haluro de alcoxi-magnesio y haluro de alquilmagnesio. Además, se puede utilizar dialcóxido de magnesio, diarilóxido de magnesio, ariloxihaluro de magnesio, arilóxido de magnesio y alquilarilóxido de magnesio. Los grupos alquilo en el compuesto de magnesio pueden ser grupos alquilo C_1 - C_{20} similares o diferentes, preferentemente grupos alquilo C_2 - C_{10} . Los compuestos alquil-alcoximagnesio típicos, en caso de utilizarse, son butóxido de etilmagnesio, pentóxido de butilmagnesio, butóxido de octilmagnesio y octóxido de octilmagnesio. Preferentemente, se utilizan los compuestos de dialquilmagnesio. Los más preferentes, los dialquilmagnesio son butilooctilmagnesio o butiletilmagnesio.

También es posible que el compuesto de magnesio reaccione además del alcohol (A) y el alcohol (B) con un alcohol polihídrico (C) de fórmula $R''(OH)_m$ para obtener dicho compuesto alcóxido de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferentes, si se usan, son alcoholes, en donde R'' es un residuo hidrocarburo C_2 a C_{10} de cadena lineal, cíclico o ramificado de C_2 a C_{10} y m es un número entero entre 2 y 6.

Los compuestos de alcoxi-magnesio de la etapa a) se seleccionan, de esta manera, del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloximagnesio, haluros de alquioximagnesio, haluros de ariloximagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, alcóxidos de arilmagnesio y arilóxidos de alquilmagnesio o una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

El solvente que se utilizará para la preparación del presente catalizador puede seleccionarse de entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos de cadena lineal, ramificada y cíclica con 5 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 5 a 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Entre los solventes adecuados se incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Los hexanos y los pentanos son particularmente preferentes.

La reacción para la preparación del compuesto alcoxi de magnesio puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 40 °C y 70 °C. El experto en la materia conocerá cómo seleccionar la temperatura más adecuada dependiendo del compuesto de Mg y alcohol o alcoholes utilizados.

El compuesto de metal de transición (MT) del grupo 4 al 6, tal como se define en la versión 2013 de IUPAC, es preferentemente un compuesto de titanio, lo más preferentemente un haluro de titanio, tal como $TiCl_4$.

El donante interno (DI) no ftálico utilizado en la preparación del tipo específico de catalizador de Ziegler-Natta utilizado en la presente invención se selecciona preferentemente de (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos. Un donante especialmente preferente es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos monoinsaturados, en particular un éster perteneciente a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexén-1,2-dicarboxilatos y benzoatos y derivados y/o mezclas de los mismos. Los ejemplos preferentes son, p. ej., maleatos y citraconatos sustituidos, lo más preferentemente citraconatos.

En la presente memoria y en lo sucesivo el término derivado incluye compuestos sustituidos.

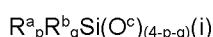
En el método de emulsión-solidificación, el sistema de dos fases líquido-líquido puede formarse mediante agitación simple y opcionalmente añadiendo uno o más solventes y/o aditivos (adicionales), tales como un agente minimizador de turbulencia (AMT) y/o un agente emulsionante y/o un estabilizador de emulsión, como un tensioactivo, que se utilizan de una manera conocida en la técnica. Estos solventes y/o aditivos se utilizan para facilitar la formación de la emulsión y/o para estabilizarla. Preferentemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Resultan

particularmente preferentes los (meta)acrilatos C₁₂ a C₂₀ no ramificados, tales como, por ejemplo, poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato y mezclas de los mismos. El agente minimizador de turbulencias (AMT), en caso de utilizarse, se selecciona preferentemente de polímeros de monómeros de α-olefina con 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dodeceno, o mezclas de los mismos. El más preferente es el polideceno.

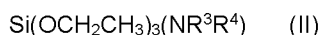
El producto particulado sólido obtenido mediante el método de precipitación o emulsión-solidificación puede lavarse por lo menos una vez, preferentemente por lo menos dos veces, preferentemente por lo menos tres veces. El lavado puede realizarse con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferentemente con tolueno, heptano o pentano. El lavado también es posible con TiCl₄ combinado opcionalmente con el hidrocarburo aromático y/o alifático. Los líquidos de lavado pueden contener, además, donantes y/o compuestos del grupo 13, como trialkilaluminio, compuestos de alquilaluminio halogenados o compuestos de alcoxilaluminio. Los compuestos de aluminio también se pueden añadir durante la síntesis del catalizador. El catalizador además se puede secar, por ejemplo mediante evaporación o lavado con nitrógeno o puede convertirse en una suspensión con un líquido aceitoso sin ninguna etapa de secado.

El tipo específico finalmente obtenido de catalizador de Ziegler-Natta se obtiene deseablemente en forma de partículas que generalmente presentan un intervalo de tamaño medio de partícula de entre 5 y 200 μm, preferentemente de entre 10 y 100 μm. Las partículas son generalmente compactas con baja porosidad y generalmente presentan una superficie inferior a 20 g/m², más preferentemente inferior a 10 g/m². Normalmente, la cantidad de Ti presente en el catalizador está comprendida en el intervalo de entre 1 % y 6 % en peso, la cantidad de Mg está comprendida en el intervalo de entre 10 % y 20 % en peso y la cantidad de donante interno presente en el catalizador está comprendida en el intervalo de entre 10 % y 40 % en peso de la composición de catalizador. Se da a conocer una descripción detallada de la preparación de los catalizadores utilizados en la presente invención en los documentos n.º WO2012/007430, n.º EP2610271 y n.º EP2610272.

Preferentemente se encuentra presente un donante externo (DE) en los procedimientos de polimerización según la invención. Entre los donantes externos (DE) adecuados se incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de los mismos. Resulta especialmente preferente la utilización de un silano. Resulta más preferente la utilización de silanos de la fórmula general (I):



en donde R^a, R^b y R^c denotan un radical hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en donde p y q son números comprendidos entre 0 y 3 con su suma (p+q) igual o inferior a 3. R^a, R^b y R^c pueden seleccionarse independientemente unos de otros y pueden ser iguales o diferentes. Son ejemplos específicos de silanos según la fórmula (I), (terc-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂. Otro silano más preferente es, según la fórmula general (II):



en la que R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 12 átomos de carbono. En particular, resulta preferente que R³ y R⁴ se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo. Lo más preferentemente se utiliza etilo.

Generalmente, además del catalizador de Ziegler-Natta o del tipo específico de catalizador de Ziegler-Natta y el donante externo (DE) opcional, puede estar presente un cocatalizador (Co) en los procedimientos de polimerización según la invención. El cocatalizador es preferentemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC, versión 2013), tal como, por ejemplo, un compuesto de aluminio, p. ej., un compuesto de organoaluminio o un compuesto haluro de aluminio. Un ejemplo de un compuesto de organoaluminio adecuado es un compuesto de alquilaluminio o haluro de alquilaluminio. De acuerdo con lo anterior, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialkilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialkilaluminio o dicloruro de alquilaluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica, el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

Generalmente, la relación molar entre cocatalizador (Co) y donante externo (DE) [Co/DE] y/o la relación molar entre cocatalizador (Co) y el metal de transición (MT) [Co/MT] se selecciona cuidadosamente para cada procedimiento. La relación molar entre cocatalizador (Co) y donante externo (DE), [Co/DE] puede estar convenientemente comprendido en el intervalo de entre 2,5 y 50,0 mol/mol, preferentemente en el intervalo de entre 4,0 y 35,0 mol/mol, más preferentemente en el intervalo de entre 5,0 y 30,0 mol/mol. Un límite inferior adecuado puede ser 2,5 mol/mol, preferentemente 4,0 mol/mol, más preferentemente 5,0 mol/mol. Un límite superior adecuado puede ser 50,0 mol/mol, preferentemente 35,0 mol/mol, más preferentemente 30,0 mol/mol. Se incluyen los valores inferior y superior indicados de los intervalos.

La relación molar entre cocatalizador (Co) y el metal de transición (MT), [Co/MT] puede estar convenientemente comprendido en el intervalo de entre 20,0 y 500,0 mol/mol, preferentemente en el intervalo de entre 50,0 y 400,0 mol/mol, más preferentemente en el intervalo de entre 100,0 y 300,0 mol/mol. Un límite inferior adecuado puede ser

20,0 mol/mol, preferentemente 50,0 mol/mol, más preferentemente 100,0 mol/mol. Un límite superior adecuado puede ser 500,0 mol/mol, preferentemente 400,0 mol/mol, más preferentemente 300,0 mol/mol. Se incluyen los valores inferior y superior indicados de los intervalos.

Según la presente invención, la segunda fracción de polímero de propileno recuperada del procedimiento de polimerización generalmente se mezcla en fundido en presencia de aditivos.

Entre los ejemplos de aditivos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, estabilizantes, tales como antioxidantes (por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos, fosfitos/fosfonitos, antioxidantes que contienen azufre, secuestrantes de radicales alquilo, aminas aromáticas, estabilizadores de aminas impedidas, o mezclas de los mismos), desactivadores de metales (por ejemplo, Irganox® MD 1024), o estabilizadores UV (por ejemplo, estabilizadores de luz con amina impedida). Otros aditivos típicos son modificadores, tales como agentes antiestáticos o antivaho (por ejemplo, aminas y amidas etoxiladas o ésteres de glicerol), secuestrantes de ácidos (por ejemplo, estearato de Ca), agentes espumantes, agentes adherentes (por ejemplo, poliisobuteno), lubricantes y resinas (por ejemplo, ceras de ionómero, ceras de copolímero de polietileno y etileno, ceras de Fischer Tropsch, ceras de tipo montana, compuestos basados en flúor, o ceras de parafina), así como agentes antideslizantes y antibloqueo (por ejemplo, erucamida, oleamida, talco, sílice natural y sílice sintética o zeolitas) y mezclas de los mismos.

Después de la etapa de mezcla por fusión, la segunda fracción de polímero de propileno mezclada por fusión resultante se peletiza, por ejemplo, en un peletizador subacuático o después de la solidificación de una o más hebras en un baño de agua, en un peletizador de hebras.

Según la presente invención, la segunda fracción de polímero de propileno peletizado se mezcla por fusión en la presencia de

- i. un polímero de propileno (PP-c) producido en un procedimiento que comprende por lo menos dos reactores conectados en series que contiene uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀ en las que el contenido de comonómeros está comprendido en el intervalo de entre 0,5 % y 2,5 % en peso y
- ii. por lo menos un agente alfa-nucleante,

con el fin de producir la composición de polipropileno de la invención.

El polímero de propileno (PP-c) según la invención es generalmente un copolímero de propileno.

El polímero de propileno (PP-c) generalmente contiene uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀, preferentemente seleccionadas de etileno y alfa-olefinas C₄-C₈, preferentemente seleccionadas de etileno y alfa-olefinas C₄-C₆, todavía más preferentemente seleccionadas de uno o más comonómeros que comprenden etileno, todavía más preferentemente el comonómero se selecciona de etileno únicamente.

El polímero de propileno (PP-c) según la invención generalmente presenta un contenido de comonómeros comprendido en el intervalo de entre 0,5 % y 2,5 % en peso, preferentemente en el intervalo de entre 0,6 % y 2,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre 0,7 % y 1,8 % en peso, respecto a la cantidad total de monómeros presente en el polímero de propileno.

Generalmente, el polímero de propileno (PP-c) presenta un índice de fluidez (IF₂) comprendido en el intervalo de entre 11 y 60 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 15 y 40 g/10min, más preferentemente en el intervalo de entre 17 y 35 g/10min. El IF₂ se determina según la norma ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg.

El agente alfa-nucleante se selecciona generalmente del grupo que consiste en:

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, p. ej., benzoato sódico o terc-butilbenzoato de aluminio,
- (ii) dibencilidén-sorbitol (p. ej., 1,3: 2,4 dibencilidén-sorbitol) y derivados de dibencilidén-sorbitol sustituidos con alquilo C₁-C₈, tal como metildibencilidén-sorbitol, etildibencilidén-sorbitol o dimetildibencilidén-sorbitol (p. ej., 1,3: 2,4 di(metildibencilidén)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilén]-nonitol,
- (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, p. ej., fosfato de 2,2'-metilén-bis(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio o aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilén-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato],
- (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, y
- (v) mezclas de los mismos.

Preferentemente, el agente alfa-nucleante es un dibencilidén-sorbitol (p. ej., 1,3 : 2,4 dibencilidén-sorbitol) o un derivado dibencilidén-sorbitol sustituido con alquilo C₁-C₈, tal como metildibencilidén-sorbitol, etildibencilidén-sorbitol o dimetildibencilidén-sorbitol (p. ej., 1,3: 2,4 di(metildibencilidén)sorbitol), o un derivado de nonitol sustituido, tal como 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilén]-nonitol,

Según la presente invención, entre 15 % y 84 % en peso de la fracción de segundo polímero de propileno peletizado se mezcla en presencia de 15 % a 84 % en peso del polímero de propileno (PP-c) y entre 0,01 % y 1,0 % en peso del agente o agentes alfa-nucleantes, respecto a la suma total de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (PP-c) y el agente o agentes alfa-nucleantes.

Preferentemente, se mezcla por fusión entre 18 % y 79,1 % en peso de la fracción de segundo polímero de propileno peletizado en presencia de 20 % a 81,1 % en peso del polímero de propileno (PP-c) y entre 0,03 % y 0,90 % en peso del agente o agentes alfa-nucleantes, respecto a la suma total de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (PP-c) y el agente o agentes alfa-nucleantes.

Más preferentemente, se mezcla por fusión entre 20 % y 74,2 % en peso de la fracción de segundo polímero de propileno peletizado en presencia de 25 % a 79,2 % en peso del polímero de propileno (PP-c) y entre 0,05 % y 0,80 % en peso del agente o agentes alfa-nucleantes, respecto a la suma total de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (PP-c) y el agente o agentes alfa-nucleantes.

La mezcla por fusión de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado con el polímero de propileno (PP-c) y el agente o agentes alfa-nucleantes, generalmente se lleva a cabo en un dispositivo de mezcla por fusión continua como, por ejemplo, un extrusor o una amasadora corrotatoria. El dispositivo de mezcla por fusión puede incluir una zona de alimentación, una zona de amasado y una zona de matriz.

En general, se mantiene un perfil de temperatura específico a lo largo del husillo del dispositivo de mezcla por fusión.

La mezcla por fusión del segundo polímero de propileno peletizado con el polímero de propileno (PP-c) y el agente o agentes alfa-nucleantes se lleva a cabo preferentemente en un extrusor.

El extrusor puede ser cualquier extrusor conocido de la técnica. De esta manera, el extrusor puede ser un extrusor de un solo husillo; un extrusor de doble husillo, tal como un extrusor de doble husillo corrotatorio o un extrusor de doble husillo contrarrotatorio; o un extrusor de múltiples husillos, tal como un extrusor de anillo. Preferentemente, el extrusor es una extrusor monohusillo o un extrusor de doble husillo. El extrusor especialmente preferente es un extrusor de doble husillo corrotatorio.

El extrusor normalmente comprende una zona de alimentación, una zona de fusión, una zona de mezcla y una zona de matriz. El extrusor, tal como conocerá el experto en la materia, está compuesto normalmente por barriles que están comprendidos en las zonas de extrusor mencionadas anteriormente.

El extrusor normalmente presenta una relación longitud a diámetro, L/D, de hasta 60:1, preferentemente de hasta 40:1.

Zona de alimentación

La segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (PP-c) y el agente o agentes alfa-nucleante generalmente se introducen en el extrusor a través de una zona de alimentación. La zona de alimentación dirige la mezcla de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (PP-c) y el agente o agentes alfa-nucleantes hasta el interior de la zona de fusión. Normalmente, la zona de alimentación está formada por una tolva de alimentación y un tubo de conexión que conecta la tolva a la zona de fusión. Habitualmente, la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (PP-c) y el agente o agentes alfa-nucleantes fluyen a través de la zona de alimentación bajo la acción de la gravedad, es decir, generalmente hacia abajo.

En una realización preferente, el agente o agentes alfa-nucleante se introducen completa o parcialmente a través de uno o más puertos de alimentación comprendidos en el extrusor, p. ej., mediante un alimentador lateral.

Zona de fusión

Generalmente, la mezcla de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (PP-c) y el agente o agentes alfa-nucleantes pasa de la zona de alimentación a una zona de fusión. En la zona de fusión se funde la mezcla.

Zona de mezcla

Después de la zona de fusión, la mezcla fundida pasa a una zona de mezcla. El husillo en la zona de mezcla normalmente comprende una o más secciones de mezcla que comprenden elementos de husillo que proporcionan un cierto grado de flujo hacia atrás.

La zona de mezcla puede incluir elementos adicionales, tales como una válvula de mariposa o una bomba de engranajes.

Zona de matriz

La zona de matriz normalmente comprende una matriz. No se impone ninguna limitación al diseño de la matriz utilizada en el extrusor.

En el procedimiento según la invención, la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (PP-c) y el agente alfa-nucleante por lo menos se mezclan generalmente a una temperatura de entre 190 °C y 260 °C, preferentemente comprendida en el intervalo de entre 200 °C y 250 °C.

El experto en la materia estará bien familiarizado con la velocidad del husillo en el extrusor y podrá determinar fácilmente la velocidad apropiada del husillo. Generalmente, la velocidad del husillo se ajusta a un intervalo de entre 100 y 750 rotaciones por minuto (rpm), preferentemente en un intervalo de entre 150 y 650 rotaciones por minuto (rpm).

El extrusor también puede presentar uno o más puertos de alimentación para introducir componentes adicionales, tales como, por ejemplo, otros polímeros o aditivos, en el extrusor. La ubicación de dichos puertos de alimentación adicionales depende del tipo de material añadido a través del puerto.

Entre los ejemplos de aditivos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, estabilizantes, tales como antioxidantes (por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos, fosfitos/fosfonitos, antioxidantes que contienen azufre, secuestrantes de radicales alquilo, aminas aromáticas, estabilizadores de aminas impedidas, o mezclas de los mismos), desactivadores de metales (por ejemplo, Irganox® MD 1024), o estabilizadores UV (por ejemplo, estabilizadores de luz con amina impedida). Otros aditivos típicos son modificadores, tales como agentes antiestáticos o antivaho (por ejemplo, aminas y amidas etoxiladas o ésteres de glicerol), secuestrantes de ácidos (por ejemplo, estearato de Ca), agentes espumantes, agentes adherentes (por ejemplo, poliisobuteno), lubricantes y resinas (por ejemplo, ceras de ionómero, ceras de copolímero de polietileno y etileno, ceras de Fischer Tropsch, ceras de tipo montana, compuestos basados en flúor, o ceras de parafina), así como agentes antideslizantes y antibloqueo (por ejemplo, erucamida, oleamida, talco, sílice natural y sílice sintética o zeolitas) y mezclas de los mismos.

Generalmente, la cantidad total de aditivos introducidos en el extrusor durante la mezcla por fusión de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (2) y el agente o agentes alfa-nucleantes, según la presente invención, no es superior a 5,0 % en peso, preferentemente no superior a 2,0 % en peso, preferentemente no superior a 1,5 % en peso. La cantidad de aditivos es respecto a la cantidad total de composición de polipropileno introducida en el extrusor.

En el extremo del extrusor, se obtiene una composición de polipropileno fundida. La composición de polipropileno fundida de la invención a continuación podría pasarse a través de una matriz en la zona de matriz opcional del extrusor. Al pasar la composición de polipropileno fundida de la invención por la matriz, generalmente se enfría adicionalmente y se peletiza.

La zona de matriz normalmente comprende una placa de matriz, que generalmente es un disco metálico grueso que presenta múltiples agujeros. Los agujeros son paralelos al eje del husillo.

El peletizador es generalmente un peletizador de hebra o un peletizador subacuático.

La invención proporciona, además, una composición de polipropileno obtenible, preferentemente obtenida, mediante el procedimiento según la invención.

El polímero de propileno obtenible, preferentemente obtenida, mediante el procedimiento según la invención generalmente presenta uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₈, preferentemente seleccionadas de etileno y alfa-olefinas C₄-C₆, más preferentemente seleccionadas de etileno y alfa-olefinas C₄-C₈, todavía más preferentemente seleccionadas de uno o más comonómeros que comprenden etileno, todavía más preferentemente el comonómero se selecciona de etileno únicamente.

La composición de polipropileno obtenible, obtenida preferentemente mediante el procedimiento según la invención, generalmente presenta un contenido de comonómero comprendido en el intervalo de entre 1,5 % y 5,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de entre 1,6 % y 4,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre 1,7 % y 3,5 % molar. El contenido de comonómeros es respecto a la cantidad total de monómeros presentes en la composición de polipropileno.

Generalmente, la composición de polipropileno obtenible, preferentemente obtenida, mediante el procedimiento según la invención presenta un índice de fluidez (IF₂) comprendido en el intervalo de entre 12 y 60 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 15 y 40 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 17 y 35 g/10 min. El IF₂ se determina según la norma ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg.

Generalmente, la composición de polipropileno obtenible, preferentemente obtenida, mediante el procedimiento según la invención presenta un valor de opacidad <20 %, preferentemente de entre 2 % y 18 %, más preferentemente de entre 3 % y 17 %. El valor de opacidad medido según la norma ASTM D1003 en placas moldeadas por inyección con un grosor de 1 mm producidas tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2;

Generalmente, la composición de polipropileno obtenible, preferentemente obtenida, mediante el procedimiento según la invención presenta una temperatura de fusión >152 °C, preferentemente comprendida en el intervalo de entre 153 °C y 163 °C, preferentemente en el intervalo de entre 154 °C y 162 °C, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 154 °C y 160 °C. La temperatura de fusión (Tf) se mide mediante DSC según la norma ISO 11357/3.

Generalmente, la composición de polipropileno obtenible, preferentemente obtenida, mediante el procedimiento según la invención presenta una temperatura de cristalización >120 °C, preferentemente comprendida en el intervalo de entre 122 °C y 132 °C, preferentemente en el intervalo de entre 123 °C y 130 °C. La temperatura de fusión (TF) se mide mediante DSC según la norma ISO 11357/3.

Generalmente, la composición de polipropileno obtenible, preferentemente obtenida, mediante el procedimiento según la invención presenta un contenido soluble de xileno (XCS, por sus siglas en inglés) comprendido en el intervalo de entre 5,5 % y 18,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de entre 6,0 % y 16,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre 6,2 % y 15,0 % en peso. La fracción soluble de xileno se determina según la norma ISO 16152 a 25 °C.

Generalmente, la composición de polipropileno obtenible, preferentemente obtenida, mediante el procedimiento según la invención presenta un módulo de tracción >950 MPa, preferentemente comprendido en el intervalo de entre 951 y 1600 MPa, más preferentemente en el intervalo de entre 1000 y 1600 MPa, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 1050 y 1550 MPa. El módulo de tracción se mide según la norma ISO 527-1:2012/ISO 527-2:2012 a 23 °C en muestras de prueba moldeadas por inyección.

Generalmente, la composición de polipropileno obtenible, preferentemente obtenida, mediante el procedimiento según la invención presenta una resistencia al impacto con entalla Charpy >4,8 kJ/m², preferentemente comprendida en el intervalo de entre 4,9 y 20,0 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de entre 5,0 y 15,0 kJ/m², todavía más preferentemente en el intervalo de entre 5,0 y 13,0 kJ/m², incluso todavía más preferentemente en el intervalo de entre 7,0 y 13 kJ/m². La resistencia al impacto con entalla Charpy se mide según la norma ISO 179/1EA a 23 °C en muestras de ensayo moldeadas por inyección, tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2.

La presente invención proporciona, además, un artículo que comprende la composición de polipropileno obtenible, preferentemente obtenida, mediante el procedimiento según la invención. Los artículos adecuados son películas, como por ejemplo películas fundidas, y artículos moldeados por inyección. Un artículo preferente es una tapa de cierre, una tapa de rosca o un sistema de cierre para envases de alimentos o líquidos.

Finalmente, la presente invención se refiere a la utilización de la composición de polipropileno obtenible, preferentemente obtenida, mediante el procedimiento según la invención en la preparación de una película fundida o un artículo moldeado por inyección, preferentemente una tapa de cierre, una tapa de rosca o un sistema de cierre para envases de alimentos o líquidos. Un líquido se define comúnmente como una sustancia que se deforma continuamente (fluye) bajo una tensión de cizallamiento aplicada.

Ejemplos

I. Métodos de medición

a) Índice de fluidez

El índice de fluidez (IF) se determina según la norma ISO 1133 y se expresa en g/10 min. El IF es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El IF₂ de polipropileno se determina a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg.

b) Análisis de DSC

La temperatura de fusión y la temperatura de cristalización se miden con un dispositivo de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), instrumento TA Q2000, según la norma ISO 11357/3 en muestras de 5 a 10 mg, bajo 50 ml/min de atmósfera de nitrógeno. Las temperaturas de cristalización y fusión se obtuvieron en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min entre 30 °C y 225 °C. Las temperaturas de cristalización y fusión se tomaron como los picos de los endotermos y exotermos en la etapa de enfriamiento y la segunda etapa de calentamiento, respectivamente.

c) *Contenido soluble en xileno (XCS, % en peso)*

El contenido del polímero soluble en xileno se determina según la norma ISO 16152; 5ª edición; 2005-07-01 a 25 °C.

d) *Módulo de tracción*

El módulo de tracción se mide según la norma ISO 527-1:2012/ISO527-2:2012 a 23 °C y a una velocidad del cabezal transversal=50 mm/min; utilizando probetas moldeadas por inyección según la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, 4 mm de grosor).

e) *Resistencia al impacto con entalla Charpy*

La resistencia al impacto con entalla Charpy se mide según la norma ISO 179/1EA a 23 °C en probetas moldeadas por inyección, tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80x10x4 mm).

f) *Opacidad*

La opacidad se determina según la norma ASTM D1003 en placas moldeadas por inyección con un grosor de 1 mm y una superficie de 60x60 mm² producida según la norma EN ISO 1873-2.

g) *Contenido de comonomero*

Poli(propileno-co-etileno) - contenido de etileno mediante espectroscopía de IR

Se utilizó espectroscopía de infrarrojos (IR) cuantitativa para cuantificar el contenido de etileno de los copolímeros de poli(etileno-co-propeno) mediante la calibración a un método primario.

La calibración se vio facilitada por el uso de un conjunto de patrones internos de calibración no comerciales de contenido de etileno conocidos y determinados mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C en estado de solución cuantitativa. El procedimiento de calibración se llevó a cabo de manera convencional bien documentada en la literatura. El conjunto de calibración consistió en 38 patrones de calibración con contenidos de etileno comprendidos entre 0,2 % y 75,0 % de peso producidos a escala piloto o a escala completa bajo una variedad de condiciones. El conjunto de calibración fue seleccionado para reflejar la variedad típica de copolímeros encontrados mediante el método final de espectroscopía de IR cuantitativa.

Se registraron espectros de IR cuantitativos en el estado sólido utilizando un espectrómetro Bruker Vertex 70 FTIR. Se registraron espectros en películas cuadradas de 25x25 mm de grosor de 300 µm preparadas mediante moldeado por compresión a 180-210 °C y a 4 a 6 MPa. Para muestras con contenido de etileno muy alto (>50 % molar) se utilizaron películas de 100 µm de grosor. Se utilizó la espectroscopía de FTIR de transmisión estándar con un intervalo espectral de 5000-500 cm⁻¹, una apertura de 6 mm, una resolución espectral de 2 cm⁻¹, 16 exploraciones de fondo, 16 exploraciones de espectro, un factor de relleno cero del interferograma de 64 y apodización de 3 términos de Blackman-Harris.

El análisis cuantitativo se llevó a cabo utilizando la superficie total de las deformaciones de balanceo de CH₂ a 730 y 720 cm⁻¹ (A_Q) correspondientes a unidades estructurales (CH₂)₂ (método de integración G, límites 762 y 694 cm⁻¹). La banda cuantitativa se normalizó respecto a la superficie de la banda CH a 4323 cm⁻¹ (A_R) correspondiente a las unidades estructurales CH (método de integración de G, límites 4650, 4007 cm⁻¹). El contenido de etileno en unidades de porcentaje de peso se predijo seguidamente a partir de la absorción normalizada (A_Q/A_R) utilizando una curva de calibración cuadrática. La curva de calibración ha sido construida previamente por regresión de mínimos cuadrados ordinarios (OLS, por sus siglas en inglés) de las absorciones normalizadas y los contenidos de comonomeros primarios medidos en el conjunto de calibración.

Contenido de poli(propileno-co-etileno)-etileno para la calibración utilizando espectroscopía de RMN de ¹³C

Los espectros cuantitativos de RMN ¹³C{¹H} se registraron en el estado de solución utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Avance III 400 que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando una sonda de temperatura optimizada para ¹³C de 10 mm extendida a 125 °C, utilizando gas nitrógeno para todos los sistemas neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d₂ (TCE-d₂) junto con acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac)₃), dando como resultado una solución 65 nM de agente de relajación en solvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente un horno rotatorio durante por lo menos 1 hora. Al insertarlo en el imán, se hizo girar el tubo a 10 Hz. Se seleccionó esta configuración principalmente por la alta resolución y resultaba cuantitativamente necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó una excitación estándar de un solo pulso sin NOE, utilizando un ángulo de inclinación optimizado, un tiempo de retraso de reciclado de 1 s y un esquema de desacoplamiento binivel WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225, Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirió un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

Se procesaron espectros cuantitativos de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos fueron referenciados indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del solvente. Este enfoque permitió una referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950) y la fracción de comonomero calculada como la fracción de etileno en el polímero con respecto a todo el monómero en el polímero: $f_E = (E/(P+E))$. La fracción de comonomero se cuantificó utilizando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) a través de la integración de señales múltiples en toda la región espectral en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Se seleccionó este método por su naturaleza robusta y capacidad para considerar la presencia de regiodefectos en caso necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en toda la gama de contenidos de comonomeros encontrados. Para sistemas con muy bajo contenido de etileno donde solo se observó etileno aislado en secuencias de PPEPP, se modificó el método de Wang et al. mediante reducción de la influencia de la integración de sitios que ya no estaban presentes. Este enfoque redujo la sobreestimación del contenido de etileno para dichos sistemas y se consiguió mediante la reducción del número de sitios utilizados para determinar el contenido absoluto de etileno a $E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\delta + S\beta\gamma + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$. Mediante el uso de este conjunto de sitios, la ecuación integral correspondiente se convierte en $E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$ utilizando la misma notación utilizada en el artículo de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Las ecuaciones utilizadas para el contenido absoluto de propileno no fueron modificadas. La incorporación en porcentaje molar de comonomero se calculó a partir de la fracción molar: $E [\% \text{ molar}] = 100 \cdot f_E$. La incorporación de comonomero en porcentaje molar se calculó a partir de la fracción molar: $E [\% \text{ en peso}] = 100 \cdot (f_E \cdot 28,06) / ((f_E \cdot 28,06) + ((1 - f_E) \cdot 42,08))$.

II. Ejemplos inventivos y comparativos

a) Preparación del catalizador

Para la preparación del catalizador se añadieron 3,4 litros de 2-etilhexanol y 810 ml de propilenglicol-butil-monoéter (en una relación molar 4/1) a un reactor de 20,0 l. A continuación, se añadieron lentamente 7,8 litros de una solución al 20,0 % en tolueno de BEM (butiletilmagnesio) proporcionada por Crompton GmbH a la mezcla de alcohol bien agitada. Durante la adición, la temperatura se mantuvo a 10,0 °C. Después de la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60,0 °C y se continuó mezclando a esta temperatura durante 30 minutos. Finalmente, después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, el alcóxido de Mg obtenido se transfirió a un recipiente de almacenamiento.

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

Se introdujeron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de 300 ml dotado de un agitador mecánico a 25,0 °C. Se ajustó la velocidad de mezcla a 170 rpm. Se añadieron 26,0 g de complejo de Mg preparados anteriormente en 30 minutos manteniendo la temperatura a 25,0 °C. Se añadieron 3,0 ml de Viscoplex® 1-254 y 1,0 ml de una solución de tolueno con 2 mg de Necadd 447™. A continuación, se añadieron 24,0 ml de heptano para formar una emulsión. La mezcla se continuó durante 30 minutos a 25,0 °C, seguido de la elevación de la temperatura del reactor a 90,0 °C en 30 minutos. La mezcla de reacción se sometió a agitación durante 30 minutos adicionales a 90,0 °C. Después se detuvo la agitación y se dejó que la mezcla de reacción sedimentase durante 15 minutos a 90,0 °C. El material sólido se lavó 5 veces: los lavados se prepararon a 80,0 °C bajo agitación durante 30 min a 170 rpm. Después de detener la agitación, se dejó que la mezcla de reacción sedimentase durante 20 a 30 minutos, seguido del sifonado.

Lavado 1: se realizó con una mezcla de 100 ml de tolueno y 1 ml de donante

Lavado 2: se realizó con una mezcla de 30 ml de TiCl_4 y 1 ml de donante

Lavado 3: se realizó con 100 ml de tolueno.

Lavado 4: se realizó con 60 ml de heptano.

Lavado 5: se realizó con 60 ml de heptano bajo 10 minutos de agitación.

Después se detuvo la agitación y se dejó que la mezcla de reacción sedimentase durante 10 minutos, reduciendo simultáneamente la temperatura a 70 °C con el posterior sifonado, seguido del borboteo con N_2 durante 20 minutos para producir unos polvos sensibles al aire.

b) Ejemplos de la invención (EI1, EI2 y EI3)

La segunda fracción de polímero de propileno, así como el polímero de propileno (PP-c) relacionados con los ejemplos de la invención (EI1, EI2 y EI3) se produjeron en una planta piloto con un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle de lechada y un reactor de fase gaseosa. El componente catalizador sólido descrito anteriormente junto con el trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxi-silano (donante D) como donante externo, fueron utilizados en la preparación de la segunda fracción de polímero de propileno y el polímero de propileno (PP-c), respectivamente.

Las condiciones y propiedades del procedimiento de polimerización de la segunda fracción de polímero de propileno y del polímero de propileno (PP-c) se describen en la Tabla 1.

Las composiciones de polipropileno de la invención se prepararon mediante extrusión de la cantidad respectiva de segunda fracción de polímero de propileno, de polímero de propileno (PP-c) y de agente nucleante en un extrusor de doble husillo corrotatorio de tipo Coperion ZSK 40 (diámetro de husillo: 40 mm, relación L/D: 38). Las temperaturas en el extrusor estaban comprendidas en el intervalo de entre 190 °C y 230 °C. En cada uno de los ejemplos de la invención, se añadieron al extrusor a modo de aditivos, 0,05 % en peso de Irganox 1010 (pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, CAS n.º 6683-19-8, comercialmente disponible de BASF AG, Alemania), 0,05 % en peso de Irgafos 168 (Tris (2,4-di-t-butilfenil)fosfita, CAS n.º 31570-04-4, disponible comercialmente de BASF AG, Alemania), 0,10 % en peso de estearato de calcio (CAS n.º 1592-23-0, comercialmente disponible con el nombre comercial Ceasy FL de Baerlocher GmbH, Alemania) y 0,06 % en peso de monoestearato de glicerol (CAS n.º 97593-29-8, comercialmente disponible con 90 % de pureza bajo el nombre comercial Grindsted PS 426 de Danisco A/S, Dinamarca).

Tras la etapa de extrusión y después de la solidificación de las hebras en un baño de agua, la composición de polipropileno resultante se peletizó en un peletizador de hebras.

Las propiedades de composición del polipropileno se describen en la Tabla 2.

c) Ejemplos comparativos (EC1 y EC2)

El EC-1 es un copolímero aleatorio de propileno C₂ que presenta un IF₂ de 13,0 g/10 min, producido en un procedimiento de un reactor y distribuido por Borealis bajo el nombre comercial RE420MO.

El EC-2 es un copolímero aleatorio de propileno C₂ que presenta un IF₂ de 20,0 g/10 min, producido en un procedimiento de un reactor y distribuido por Borealis bajo el nombre comercial RE365MO.

Tabla 1. Preparación y propiedades de la segunda fracción de polímero de propileno y del polímero de propileno (PP-c)

		Segunda fracción de polímero de propileno	Polímero de propileno (PP-c)
Reactor de prepolimerización			
Temperatura	[°C]	30	30
Alimentación de catalizador	[g/h]	3,0	2,9
Donante D	[g/t de propileno]	41,1	41,1
TEAL/propileno	[g/t de propileno]	170	170
Al/Donante D [Co/DE]	[mol/mol]	8,3	8,2
Al/Ti [Co/TM]	[mol/mol]	217	216
Tiempo de residencia	[h]	0,3	0,3
Reactor de bucle			
Temperatura	[°C]	70	70
Presión	[kPa]	5270	5380
Tiempo de residencia	[h]	0,4	0,4
División	[%]	56	64
Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	1,7	1,8
Relación C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	3,1	3,1
IF ₂	[g/10min]	19	21
Contenido de C ₂	[% en peso]	0,5	0,5
Reactor de fase gaseosa			
Temperatura	[°C]	80	80
Presión	[kPa]	1900	1820
Tiempo de residencia	[h]	1,4	1,4
División	[%]	44	36
Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	45,9	27,4
Relación C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	62,9	8,5
IF ₂	[g/10min]	20	22
Contenido de C ₂	[% en peso]	4,5	1,0
*La división se refiere a la cantidad de polímero de propileno producido en cada reactor específico			

Tabla 2. Condiciones del procedimiento de extrusión y propiedades de composición de polipropileno

		EI1	EI2	EI3	EC1	EC2
Segunda fracción de polímero de propileno	[% en peso]	59,6	42,0	22,0	0,0	0,0
Polímero de propileno (PP-c)	[% en peso]	40,0	57,6	77,6	0,0	0,0
Agente nucleante (Millad 3988®)	[% en peso]	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0
Propiedades de composición*						
IF ₂	[g/10 min]	21,0	20,0	22,0	13,0	20,0
contenido de C ₂	[% en peso]	3,0	2,4	1,7	3,4	3,4
XCS	[% en peso]	11,4	9,1	6,5	5,8	6,8
Módulo de tracción	[MPa]	1256	1397	1573	921	1138
Resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C	[kJ/m ²]	7,0	5,6	4,9	5,3	4,5
Opacidad (1 mm)	[%]	17	18	18	23	20
Tf	[°C]	160	160	160	150	151
Tc	[°C]	127	128	127	120	120
* medido en pellets obtenidos después del procedimiento de extrusión.						

A partir de la Tabla 2 se puede inferir que las composiciones de polipropileno (ejemplos inventivos) muestran una combinación equilibrada y mejorada de alta fluidez, alta rigidez y resistencia al impacto, y alto nivel de propiedades ópticas (bajo valor de opacidad), en comparación con los ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una composición de polipropileno mediante polimerización secuencial, que comprende las etapas:
 - a) polimerización en un primer reactor, preferentemente un reactor de lechada, de monómeros que comprenden propileno y opcionalmente uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀, para obtener una primera fracción de polímero de propileno con un contenido de comonómeros comprendido en el intervalo de entre 0,0 % y 1,0 % en peso,
 - b) polimerización en un segundo reactor, preferentemente un reactor de fase gaseosa, de monómeros que comprenden propileno y uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀, en presencia de la primera fracción de polímero de propileno para obtener una segunda fracción de polímero de propileno con un contenido de comonómero de entre 4,5 % y 20,0 % en peso,
 - c) peletización de la segunda fracción de polímero de propileno,
 - d) mezcla en estado fundido de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, en presencia de:
 - i. un polímero de propileno (PP-c) producido en un procedimiento que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie que contiene uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀, en donde el contenido de comonómeros está comprendido en el intervalo de entre 0,5 % y 2,5 % en peso, y
 - ii. por lo menos un agente alfa-nucleante,
 en el que la composición de polipropileno presenta:
 - i- un IF₂ comprendido en el intervalo de entre 11,0 y 60,0 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg,
 - ii- un valor de opacidad <20 %, medido según la norma ASTM D1003 en placas moldeadas por inyección con un grosor de 1 mm producidas según la norma EN ISO 1873-2,
 - iii- entre 15 % y 84 % en peso de la segunda fracción de polímero peletizado respecto a la suma total de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (PP-c) y por lo menos un agente alfa-nucleante,
 - iv- entre 15 % y 84 % en peso del polímero de propileno (PP-c) respecto a la suma total de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (PP-c) y por lo menos un agente alfa-nucleante,
 - v- entre 0,01 % y 1,0 % en peso de por lo menos un agente alfa-nucleante respecto a la suma total de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado, el polímero de propileno (PP-c) y por lo menos un agente alfa-nucleante, y
 - vi- en donde la primera fracción de polímero de propileno se produce en una cantidad de entre 20 % y 90 % en peso respecto a la suma total del primer polímero de propileno y el segundo polímero de propileno comprendido en la segunda fracción de polímero de propileno.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición de polipropileno presenta un contenido de comonómero comprendido en el intervalo de entre 1,5 % y 5,0 % en peso, respecto a la cantidad total de monómeros presente en la composición de polipropileno.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla por fusión de la segunda fracción de polímero de propileno peletizado se lleva a cabo a una temperatura comprendida en el intervalo de entre 190 °C y 260 °C.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla por fusión de la segunda fracción de polímero de propileno peletizada se lleva a cabo en un extrusor de un solo husillo o en un extrusor de doble husillo.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda fracción de polímero de propileno y el polímero de propileno (PP-c) están libres de compuesto ftálico.
6. Composición de polipropileno obtenible mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Composición de polipropileno según la reivindicación 6, en la que la composición de polipropileno presenta un contenido soluble en xileno (XCS) comprendido en el intervalo de entre 5,5 % y 18,0 % en peso, determinado según la norma ISO 16152 a 25 °C.

8. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7, en la que la composición de polipropileno presenta una temperatura de fusión $>152^{\circ}\text{C}$ y una temperatura de cristalización $>120^{\circ}\text{C}$ medida según la norma ISO 11357/3.
- 5 9. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en la que la composición de polipropileno presenta un módulo de tracción $>950\text{ MPa}$, medida según la norma ISO 527-1:2012/ISO 527-2:2012 en muestras de ensayo moldeadas por inyección a 23°C .
- 10 10. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en la que la composición de polipropileno presenta una resistencia al impacto con entalla Charpy $>4,8\text{ kJ/m}^2$, medida según la norma ISO 179/1eA a 23°C en muestras de ensayo moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2.
- 15 11. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en la que la composición de polipropileno está libre de compuesto ftálico.
12. Artículo que comprende la composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11.
- 20 13. Artículo según la reivindicación 12, en el que el artículo es una película moldeada, un artículo moldeado por inyección, una tapa de cierre, una tapa de rosca o un sistema de cierre para envases de alimentos o líquidos.
- 25 14. Uso de la composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11 en la preparación de una película moldeada, un artículo moldeado por inyección, una tapa de cierre, una tapa de rosca o un sistema de cierre para envases de alimentos o líquidos.