



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 353 430**

⑤1 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **07122053 .7**
⑨6 Fecha de presentación : **30.11.2007**
⑨7 Número de publicación de la solicitud: **2065407**
⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

⑤4 Título: **Copolímero aleatorio de propileno con alto contenido de comonómeros.**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.03.2011

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.03.2011

⑦3 Titular/es: **BOREALIS TECHNOLOGY Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

⑦2 Inventor/es: **Leinonen, Timo;**
Haikarainen, Anssi;
Denifl, Peter y
Vestberg, Torvald

⑦4 Agente: **Mir Playa, Mireia**

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

Copolímero aleatorio de propileno con alto contenido de comonómeros.

5 La presente invención se refiere a un copolímero aleatorio de propileno que tiene baja adhesividad, y en particular escasa tendencia a adherirse a la pared interior de un reactor de polimerización.

10 Los homopolímeros de propileno tienen alta resistencia al calor y a las sustancias químicas, así como beneficiosas propiedades mecánicas. Sin embargo, otras propiedades de los homopolímeros de propileno, tales como la resistencia al impacto, en particular a baja temperatura, la flexibilidad, la transparencia o la turbidez, necesitan ser mejoradas para aplicaciones específicas.

15 Es sabido que propiedades mecánicas tales como la resistencia al impacto o las propiedades ópticas pueden ser mejoradas copolimerizando propileno con etileno u otras α -olefinas. Si estos comonómeros se distribuyen aleatoriamente dentro de la cadena polimérica, se obtiene un copolímero aleatorio de propileno. Los copolímeros aleatorios de propileno son *inter alia* usados en aplicaciones de moldeo por soplado, moldeo por inyección y extrusión de películas para la preparación de materiales tales como envases de comestibles, envases médicos y productos de consumo.

20 Para aplicaciones específicas tiene que incorporarse al polipropileno una gran cantidad de comonómeros, p. ej. para obtener un material que tenga mayor flexibilidad y blandura y también mejor resistencia al impacto. Además, las propiedades ópticas, así como la sellabilidad, se ven mejoradas con el polipropileno que tiene un más alto contenido de comonómeros. Sin embargo, cuanto más alto es el contenido de comonómeros, tanto mayor es el riesgo de que estos comonómeros formen bloques separados.

25 Un problema adicional que surge al incrementar el contenido de comonómeros es el de la adhesividad de las partículas de polímero. Debido a la adhesividad, las partículas de polímero se aglomeran, se sedimentan en el reactor y/o en las tuberías de transporte, y se adhieren a la superficie interior del reactor de polimerización. Así, se ven significativamente perjudicadas las operaciones de trasiego a otro reactor o de remoción final fuera del reactor para un adicional procesamiento.

30 Hasta cierto punto, el grado de adhesividad puede ser reducido añadiendo agentes antiestática. Sin embargo, puesto que estos agentes antiestática pueden ser adsorbidos en la superficie activa del catalizador, los mismos tienen una repercusión perjudicial en la actividad catalítica.

35 Muchos catalizadores convencionales del tipo de los de Ziegler-Natta se prevén en una estructura porosa de soporte. En particular cuando se producen copolímeros heterofásicos de propileno con un alto contenido de etileno, se ha considerado que es importante una estructura porosa de soporte, sobre la base del supuesto de que una partícula catalizadora porosa producirá una partícula porosa de polímero (es decir, el llamado "efecto de réplica"). El caucho puede entonces penetrar en los poros de la matriz de polímero.

40 Sin embargo, las estructuras porosas de soporte son propensas a la fragmentación, redundando con ello en fragmentos catalizadores muy pequeños que pueden actuar como "partículas catalizadoras calientes" y favorecer la formación de material polímero adherente.

45 Está descrito en la WO 03/000754 una nuevo tipo de catalizador para la polimerización de olefinas. Las partículas catalizadoras se preparan por un método de emulsión y proporcionan partículas de polímero que tienen una morfología mejorada.

50 Según la WO 2005/113613, este nuevo tipo de catalizador que se describe en la WO 03/000754 se usa para la preparación de un copolímero heterofásico de propileno que tiene un alto contenido de caucho y un alto contenido de etileno dentro del caucho. El nuevo tipo de catalizador redunda en un copolímero heterofásico que tiene una adhesividad mejorada, es decir que el polvo de polímero es fluido tanto en el reactor como después de la reacción. Sin embargo, como se expone en la WO 2005/113613, el contenido de comonómeros dentro de la matriz de polipropileno es de menos de un 5% en peso.

55 Según la EP 1 681 315 A1, el nuevo tipo de catalizador preparado por el método de emulsión puede ser usado para la formación de un copolímero aleatorio de propileno que tiene un contenido total de comonómeros de más de un 5% en peso. A continuación se forma una fase de caucho dentro de la matriz de copolímero aleatorio.

60 En la WO 2007/077027 se da a conocer un catalizador tipo Ziegler-Natta que se prepara por el método de emulsión y comprende inclusiones nanométricas que están exentas de actividad catalítica. La WO 2007/077027 se refiere exclusivamente a los homopolímeros de propileno.

65 La solicitante ha constatado que el tipo de catalizador que se describe en la WO 03/000754 puede ser usado para la formación de copolímeros aleatorios de propileno de alto contenido de comonómeros, p. ej. como se describe en la EP 1 681 315 A1, pero pueden surgir problemas de adhesividad dentro del reactor debido al contenido de comonómeros. Una posibilidad para superar el problema es la de reducir el contenido de comonómeros dentro del copolímero aleatorio, reduciéndolo p. ej. hasta menos de un 5% en peso como se publica en la WO 2005/113613.

Sin embargo, para aplicaciones específicas el copolímero aleatorio de propileno tiene que tener un alto contenido de comonómeros para así proporcionar las propiedades deseadas.

Así, considerando los inconvenientes a los que se ha aludido anteriormente, es un objeto de la presente invención es el de aportar un copolímero aleatorio de propileno que tenga una baja adhesividad, incluso con un alto contenido de comonómeros, durante el proceso de polimerización, y que tenga en particular escasa tendencia a adherirse a la pared interior del reactor de polimerización, con lo que por consiguiente podrán lograrse las propiedades beneficiosas de los copolímeros aleatorios.

Según la presente invención, el objeto es alcanzado aportando un copolímero aleatorio de propileno que comprende comonómeros seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de etileno, alfa-olefinas de C_4 a C_{20} y cualquier combinación de los mismos, donde el copolímero aleatorio de propileno

(a) tiene un contenido de comonómeros de al menos un 3,5% en peso,

(b) tiene una aleatoriedad de al menos un 30%, y

(c) se prepara en presencia de un sistema catalizador que comprende partículas catalizadoras sólidas, donde las partículas catalizadoras sólidas

(c1) tienen una superficie específica de menos de $20 \text{ m}^2/\text{g}$,

(c2) comprenden un compuesto de un metal de transición que es seleccionado de entre los miembros de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (de la IUPAC) (IUPAC = Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) o un compuesto de actínido o lantánido,

(c3) comprenden un compuesto de un metal que es seleccionado de entre los miembros de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (de la IUPAC), y

(c4) comprenden inclusiones que no tienen sitios catalíticamente activos.

Con un contenido de comonómeros de al menos un 3,5% en peso y una aleatoriedad de al menos un 30%, es posible mantener las propiedades beneficiosas de los copolímeros aleatorios tales como la mejor resistencia al impacto o la reducida rigidez. Además, al preparar el copolímero aleatorio de propileno en presencia del sistema catalizador como el que se ha definido anteriormente, puede reducirse la adhesividad. En particular, el copolímero aleatorio de la presente invención tiene poca tendencia a adherirse a la pared interior del reactor de polimerización. Se supone que el uso del catalizador que se ha definido anteriormente de algún modo modifica las propiedades superficiales de las partículas de polímero, lo cual a su vez tiene una repercusión en el comportamiento en materia de adherencia dentro del reactor. Sin embargo, dado que las partículas poliméricas normalmente tienen estructuras superficiales muy irregulares y complejas que son difíciles de caracterizar, es apropiado definir el copolímero aleatorio de la presente invención *inter alia* por medio de la característica de proceso de redonda en el efecto técnico anteriormente mencionado, es decir, en una reducida adherencia a las paredes del reactor.

Preferiblemente, el contenido de comonómeros del copolímero aleatorio de propileno es de al menos un 4,0% en peso, más preferiblemente de al menos un 5,0% en peso, aún más preferiblemente de al menos un 5,5% en peso, y todavía más preferiblemente de al menos un 6,0% en peso.

En una realización preferida, el límite superior con respecto al contenido de comonómeros del copolímero aleatorio es de un 12,0% en peso, más preferiblemente de un 10,0% en peso, y aún más preferiblemente de un 8,0% en peso.

En realizaciones preferidas, el contenido de comonómeros está dentro de la gama de valores que va desde un 3,5 hasta un 12,0% en peso, desde un 4,0 hasta un 12,0% en peso, desde un 5,0 hasta un 10,0% en peso, desde un 5,0 hasta un 8,0% en peso, desde un 5,5 hasta un 10,0% en peso, o desde un 5,5 hasta un 8,0% en peso.

El copolímero aleatorio de propileno inventivo puede ser unimodal o multimodal, tal como bimodal.

La expresión “multimodal” o “bimodal” que aquí se utiliza se refiere a la modalidad del polímero, es decir, a la forma de su curva de distribución del peso molecular, que es el gráfico de la fracción del peso molecular en función de su peso molecular. Como se explicará más adelante, los componentes polímeros de la presente invención pueden producirse en un proceso de pasos secuenciales, usando reactores en configuración serial y operando en distintas condiciones de reacción. En consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución del peso molecular. Al ser las curvas de distribución del peso molecular de estas fracciones superpuestas para obtener la curva de distribución del peso molecular del polímero final, esa curva puede presentar dos o más máximos, o al menos puede estar claramente ensanchada en comparación con las curvas para las fracciones individuales. A un polímero de este tipo, producido en dos o más pasos seriales, se le llama bimodal o multimodal, en dependencia del número de pasos máximos.

ES 2 353 430 T3

Preferiblemente, el copolímero aleatorio de propileno comprende al menos dos fracciones que se diferencian en el contenido de comonómeros, donde

5 (I) la primera fracción tiene un contenido de comonómeros que está situado dentro de la gama de valores que va desde un 0,5 hasta un 6,0% en peso, y más preferiblemente desde un 2,0 hasta un 5,0% en peso, y

10 (II) la segunda fracción tiene un contenido de comonómeros que está situado dentro de la gama de valores que va desde un 5,0 hasta un 12,0% en peso, más preferiblemente desde un 7,0 hasta un 10,0% en peso, y aún más preferiblemente desde un 7,0 hasta un 9,0% en peso.

Preferiblemente, el contenido de comonómeros de la segunda fracción es más alto que el contenido de comonómeros de la primera fracción.

15 Preferiblemente, el copolímero aleatorio de propileno tiene un MFR₂ (MFR = índice de fusión) (230°C, carga 2,16 kg, ISO 1133) que está situado dentro de la gama de valores que va desde 0,03 hasta 2000 g/10 min., preferiblemente desde 0,03 hasta 1000 g/10 min., más preferiblemente desde 0,03 hasta 400 g/10 min., y aún más preferiblemente desde 0,05 hasta 150 g/10 min.

20 Preferiblemente, el comonómero es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de etileno y/o una alfa-olefina de C₄ a C₈ tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Dentro de la presente invención, es posible que el copolímero aleatorio de propileno incluya solamente un único tipo de comonómero tal como etileno. Como alternativa, el copolímero aleatorio de propileno puede ser un terpolímero, como p. ej. un terpolímero de propileno, etileno y 1-buteno, o un terpolímero de propileno, etileno y 1-hexeno.

25 Preferiblemente, el copolímero aleatorio de propileno tiene un contenido de polímeros solubles en xileno (XS) situado dentro de la gama de valores que va desde un 4,0 hasta un 50,0% en peso, más preferiblemente desde un 5,0 hasta un 40,0% en peso, y aún más preferiblemente desde un 6,0 hasta un 30,0% en peso, sobre la base del peso del copolímero aleatorio de propileno.

30 En una realización preferida, el copolímero aleatorio está presente en forma de partículas que tienen una densidad aparente de más de 500 kg/m³, medida según ASTM D 1895, y/o una superficie específica de menos de 15 m²/g.

35 Como se describe más adelante en la parte de los ejemplos, la fluidez de un polímero y en consecuencia su tendencia a la adhesividad pueden evaluarse por medio de un ensayo de fluidez usando un embudo. Cuanto más rápidamente pase el polímero por el embudo, tanto más baja será la adhesividad. De aquí en adelante, al tiempo que necesita el polímero para fluir a través del embudo se le llamará índice de fluidez.

40 Preferiblemente, el copolímero aleatorio de propileno tiene un índice de fluidez de menos de 5,5 seg., más preferiblemente de menos de 4,5 seg., aún más preferiblemente de menos de 3,5 seg., y todavía más preferiblemente de menos de 3,0 seg., según medición efectuada de acuerdo con el ensayo de fluidez que se define más adelante en la parte de los ejemplos (véase "Métodos de Medición"). Con la máxima preferencia, el índice de fluidez es de menos de 2,5 seg.

45 Como se ha expuesto anteriormente, con una aleatoriedad de al menos un 30% pueden mantenerse las propiedades beneficiosas de los copolímeros aleatorios. La aleatoriedad indica la cantidad de unidades de comonómero aisladas, es decir, de aquellas que no tienen otras unidades de comonómero en los átomos de carbono contiguos de la cadena, en comparación con la cantidad total de comonómeros.

50 En una realización preferida, la aleatoriedad del copolímero aleatorio de propileno es de al menos un 50%, más preferiblemente de al menos un 55%, aún más preferiblemente de al menos un 60%, y todavía más preferiblemente de al menos un 65%.

55 Preferiblemente, el copolímero aleatorio de propileno tiene un contenido de comonómeros que está situado dentro de la gama de valores que va desde un 3,5 hasta un 12,0% en peso, y más preferiblemente desde un 4,0 hasta un 10,0% en peso, y una aleatoriedad de al menos un 35%, más preferiblemente de al menos un 50%, y aún más preferiblemente, de al menos un 60%. En otras realizaciones preferidas, el copolímero aleatorio de propileno tiene un contenido de comonómeros de un 5,0 a un 10,0% en peso, más preferiblemente de un 5,5 a un 10,0% en peso, y aún más preferiblemente de un 5,5 a un 8,0% en peso, y una aleatoriedad de al menos un 50%, más preferiblemente de al menos un 55%, aún más preferiblemente de al menos un 60%, y todavía más preferiblemente de al menos un 65%.

Como ya se ha indicado anteriormente, la preparación del copolímero aleatorio en presencia de un sistema catalizador específico redundará en una reducida adherencia del material polimérico a la pared del reactor.

65 El sistema catalizador comprende partículas catalizadoras sólidas que comprenden inclusiones que no tienen sitios catalíticamente activos. Así, se prefiere que las inclusiones estén exentas de compuestos de metales de transición que se seleccionan de entre los miembros de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (de la IUPAC), y de compuestos de actínido o lantánido.

Preferiblemente, las partículas catalizadoras sólidas son esféricas.

Las partículas catalizadoras sólidas según la presente invención típicamente tienen un tamaño medio de partículas de no más de $500\text{ }\mu\text{m}$, como p. ej. de 1 a $500\text{ }\mu\text{m}$ o de 5 a $500\text{ }\mu\text{m}$. En realizaciones preferidas, las partículas sólidas tienen una gama de tamaños medios de partículas de 5 a $200\text{ }\mu\text{m}$ o de 10 a $150\text{ }\mu\text{m}$. Sin embargo, también son adecuadas menores gamas de tamaños medios de partículas, tales como la que va desde 5 hasta $100\text{ }\mu\text{m}$. En realizaciones alternativas, son asimismo posibles mayores gamas de tamaños medios de partículas, como por ejemplo la que va desde 20 hasta $250\text{ }\mu\text{m}$. Sin embargo, en la presente invención se prefiere el uso de partículas catalizadoras con una gama de tamaños medios de partículas de 20 a $60\text{ }\mu\text{m}$. Estas gamas de tamaños medios de partículas para las partículas sólidas según la presente invención pueden obtenerse como se explica más adelante en conexión con el método de preparación de las partículas sólidas.

En una realización preferida, las partículas catalizadoras sólidas tienen una superficie específica, según medición efectuada mediante el universalmente conocido método de BET (BET = Brunauer-Emmett-Teller), de menos de $15\text{ m}^2/\text{g}$, más preferiblemente de menos $10\text{ m}^2/\text{g}$, y aún más preferiblemente de menos $5\text{ m}^2/\text{g}$.

Se prefiere que las partículas catalizadoras tengan una porosidad de menos de $1,0\text{ ml/g}$, más preferiblemente de menos de $0,5\text{ ml/g}$, aún más preferiblemente de menos de $0,3\text{ ml/g}$, y todavía más preferiblemente de menos de $0,2\text{ ml/g}$. En otra realización preferida, la porosidad no es detectable al ser determinada con el método que se define en la parte de los ejemplos.

Las partículas catalizadoras que se emplean comprenden, naturalmente, uno o varios componentes catalíticamente activos. Estos componentes catalíticamente activos constituyen los sitios catalíticamente activos de las partículas catalizadoras.

Como se ha expuesto anteriormente, las partículas catalizadoras comprenden un compuesto de un metal de transición que es seleccionado de entre los miembros de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de actínido o lantánido, y comprenden un compuesto de un metal que es seleccionado de entre los miembros de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica. Preferiblemente, el metal de transición y la especie metálica están presentes dentro del mismo compuesto, lo cual se logra p. ej. haciendo que reaccionen un apropiado compuesto precursor de un metal de transición con un apropiado compuesto precursor de un metal, obteniéndose con ello un material catalíticamente activo, y preferiblemente un catalizador tipo Ziegler-Natta como los que son conocidos para el experto en la materia. En otras palabras, se prefiere que los componentes (c2) y (c3) formen un único compuesto o material sólido, respectivamente, que comprenda al metal de transición y a la especie metálica que se han definido anteriormente.

Además del compuesto de un metal de transición que es seleccionado de entre los miembros de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (de la IUPAC) o de un compuesto de actínido o lantánido y del compuesto de un metal que es seleccionado de entre los miembros de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (de la IUPAC) (véase lo expuesto anteriormente y lo que se expone a continuación), son componentes activos según esta invención también cualquier (cualesquiera) cocatalizador(es), y cualesquiera compuestos de alquilaluminio, compuestos de adicionales metales de transición y/o activadores y/o eliminadores de venenos, y/o cualquier producto de reacción de un cocatalizador y un compuesto de transición y/o compuestos de alquilaluminio. Así, el catalizador puede hacerse in situ a partir de los componentes catalizadores, por ejemplo en solución de una manera conocida en la técnica.

Debe entenderse también que las partículas catalizadoras de la presente invención pueden ser usadas como tales en un proceso de polimerización, o bien pueden ser adicionalmente activadas con cocatalizadores adicionales para así formar el sistema catalizador activo, que adicionalmente puede comprender p. ej. dadores externos, etc. Además, dicho catalizador de la invención puede ser parte de un adicional sistema catalizador. Estas alternativas están al alcance de un experto en la materia gracias a sus conocimientos.

Como se ha expuesto anteriormente, las partículas catalizadoras comprenden

(a) un compuesto de un metal de transición que es seleccionado de entre los miembros de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (de la IUPAC), siendo dicho metal de transición preferiblemente titanio, o un compuesto de un actínido o lantánido,

(b) un compuesto de un metal que es seleccionado de entre los miembros de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (de la IUPAC), siendo dicho metal preferiblemente magnesio,

(c) opcionalmente un compuesto dador de electrones, y

(d) opcionalmente un compuesto de alquilaluminio.

Adecuadas composiciones y condiciones de reacción para formar tales partículas catalizadoras están en particular expuestas en los documentos WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2004/029112 y WO 2007/077027, quedando todos estos cuatro documentos incorporados a la presente por referencia.

ES 2 353 430 T3

Son adecuados compuestos de metales de transición en particular compuestos de metales de transición hechos con los metales de transición de los grupos 4 a 6, y en particular del grupo 4, de la tabla periódica (de la IUPAC). Los ejemplos adecuados incluyen a los miembros del grupo que consta de Ti, Fe, Co, Ni, Pt y/o Pd, pero también de Cr, Zr, Ta y Th, y se prefiere en particular el Ti, tal como TiCl_4 . Son preferidos compuestos de metales de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (de la IUPAC) compuestos de elementos del grupo 2, y en particular compuestos de Mg, tales como halogenuros de Mg, alcóxidos de Mg, etc., como es sabido para el experto en la materia.

Se emplea en particular un catalizador de Ziegler-Natta (preferiblemente el metal de transición es titanio y el metal es magnesio), por ejemplo como se describe en los documentos WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2004/029112 y WO 2007/077027.

El compuesto dador de electrones es preferiblemente un monoéster o diéster de un ácido o diácido carboxílico aromático, siendo éste último capaz de formar un complejo estructurado tipo quelato. Dicho éster o diéster de ácido carboxílico aromático puede hacerse in situ mediante la reacción de un cloruro de ácido o dicloruro de diácido carboxílico aromático con un alcohol y/o diol de C_2 - C_{16} , y es preferiblemente ftalato de dioctilo, ftalato de dihexilo o ftalato de etilhexilo.

El compuesto de alquilaluminio es preferiblemente un compuesto que tiene la fórmula siguiente:



donde

R es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10 y más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono,

X es halógeno o alquilo, y preferiblemente halógeno, y

n es 0, 1, 2 o 3.

Los grupos alquilo preferidos tienen de 1 a 6 átomos de carbono y son grupos alquilo de cadena recta, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, y preferiblemente metilo, etilo, propilo y/o butilo.

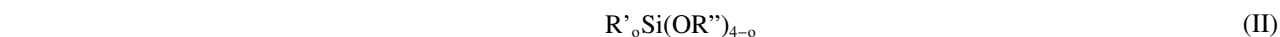
Son ejemplos ilustrativos de compuestos de aluminio que pueden ser usados los miembros del grupo que consta de etóxido de etilaluminio, dietóxido de etilaluminio, metóxido de etilaluminio, propóxido de dietilaluminio, butóxido de dietilaluminio, etóxido de dicloroaluminio, dietóxido de cloroaluminio y etóxido de dimetilaluminio.

Son otros ejemplos adecuados para los compuestos de aluminio anteriormente definidos compuestos de tri-(C1-C6)-alquilaluminio tales como trietilaluminio, triisobutilaluminio, o un compuesto de alquilaluminio que lleve de uno a tres átomos de halógeno tal como cloro. Es particularmente preferido el trietilaluminio, el cloruro de dietilaluminio y el etóxido de dietilaluminio.

Como se ha mencionado anteriormente, los sistemas catalizadores pueden incluir además de las partículas catalizadoras sólidas cocatalizadores y/o dador(es) externo(s) de una manera conocida en la técnica.

Pueden mencionarse como cocatalizador convencional p. ej. los basados en compuestos de elementos del grupo 13 de la tabla periódica (de la IUPAC), como p. ej. organoaluminio, tales como compuestos de aluminio tales como compuestos de alquilaluminio, halogenuro de aluminio o halogenuro de alquilaluminio (como p. ej. trietilaluminio). Adicionalmente pueden usarse uno o varios dadores externos que pueden ser típicamente seleccionados p. ej. de entre los miembros del grupo que consta de silanos o cualesquiera otros dadores externos de los que son perfectamente conocidos en el sector. Los dadores externos son conocidos en la técnica y se usan como agente estereorregulador en la polimerización de propileno. Los dadores externos son preferiblemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de compuestos de hidrocarbilo-silano y compuestos de hidrocarbilo-alcano.

Los típicos compuestos de hidrocarbilo-silano tienen la fórmula (II)



donde

R' es un hidrocarbilo de C_3 - C_{12} α - o β -ramificado,

R'' es un hidrocarbilo de C_1 - C_{12} , y

o es un entero de 1 a 3.

Son ejemplos más específicos de los compuestos de hidrocarbiloxisilano que son útiles como dadores de electrones externos en la invención los miembros del grupo que consta de difenildimetoxisilano, díciclopentildimetoxisilano, díciclopentildietoxisilano, ciclopentilmetildimetoxisilano, ciclopentilmetildietoxisilano, díciclohexildimetoxisilano, díciclohexildietoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexilmetildietoxisilano, metilfenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, ciclopentiltriethoxisilano y feniltriethoxisilano. Con la máxima preferencia, el compuesto de alcoxisilano que tiene la fórmula (II) es díciclopentildimetoxisilano o ciclohexilmetildimetoxisilano.

Es también posible incluir en el catalizador de la invención otro(s) componente(s) catalizador(es) distinto(s) de dichos componentes catalizadores.

Como se ha expuesto anteriormente, las partículas catalizadoras sólidas comprenden inclusiones que no tienen sitios catalíticamente activos. Sin embargo, para las restantes zonas de las partículas catalizadoras se prefiere que los sitios catalíticamente activos estén uniformemente distribuidos en todo el cuerpo de las partículas catalizadoras.

Preferiblemente, las inclusiones pueden ser definidas como zonas que están exentas de metales de transición de los grupos 4 a 10, y en particular del grupo 4, tales como Ti, de la tabla periódica (de la IUPAC) y exentas de un compuesto de actínido o lantánido. En otras palabras, las inclusiones no comprenden los materiales catalíticamente activos que se han definido anteriormente, es decir que no comprenden compuestos o elementos de este tipo, que se usan para establecer sitios catalíticamente activos. Así, en caso de que las partículas catalizadoras sólidas comprendan cualesquiera de los metales de transición de los grupos 4 a 10, y en particular del grupo 4, tales como Ti, de la tabla periódica (de la IUPAC) o un compuesto de actínido o lantánido, entonces éstos preferiblemente no están presentes en las inclusiones.

Preferiblemente, las inclusiones están uniformemente dispersadas dentro de las partículas catalizadoras. En consecuencia, una partícula catalizadora sólida puede verse como una matriz en la cual las inclusiones están dispersadas, es decir que forman una fase dispersada dentro de la fase de la matriz de la partícula catalizadora.

Las inclusiones habitualmente constituyen tan sólo una pequeña parte del volumen total de las partículas catalizadoras sólidas, y en particular si las inclusiones están formadas por oquedades vacías u oquedades al menos parcialmente llenadas con un líquido, los valores típicos son de menos de un 50% volumétrico, más preferiblemente de menos de un 40% volumétrico, en particular de un 30% volumétrico o menos o de un 20% volumétrico o menos y en algunas realizaciones incluso de un 10% volumétrico o menos. Una adecuada gama de valores es la que va desde un 8 hasta un 30% volumétrico, y más preferiblemente desde un 10 hasta un 25% volumétrico. Estos valores son asimismo de aplicación a las inclusiones formadas por sólidos.

En caso de que las inclusiones estén formadas por materiales sólidos, se prefiere en particular que las partículas catalizadoras sólidas comprendan hasta un 30% en peso de material sólido, y más preferiblemente hasta un 20% en peso. Se prefiere en particular que las partículas catalizadoras sólidas comprendan inclusiones sólidas a razón de un contenido situado dentro de la gama de valores que va desde un 1 hasta un 30% en peso, más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un 1 hasta un 20% en peso, y aún más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un 1 hasta un 10% en peso.

Las inclusiones pueden ser de cualquier forma que se desee, incluyendo las formas esféricas así como las alargadas y las formas irregulares. Las inclusiones según la presente invención pueden tener una forma lamelar, o bien pueden ser largas y estrechas, estando por ejemplo en forma de una fibra. La presente invención también contempla las formas irregulares de toda clase. Las típicas inclusiones, sin embargo, son esféricas o cuasi esféricas, o bien presentan formas lamelares. Preferiblemente las inclusiones tienen una forma esférica o al menos cuasi esférica. Se prefiere que las inclusiones estén solamente presentes en la parte de la masa de las partículas catalizadoras sólidas pero no lleguen a la superficie de las partículas catalizadoras.

Las inclusiones según la presente invención, que no comprenden sitios catalíticamente activos, pueden estar presentes en forma de material sólido, líquidos, oquedades vacías, opcionalmente llenadas en parte con un líquido y/o un material sólido, o de cualquier combinación de dichas formas. Se prefiere en particular que las inclusiones sean material sólido y/u oquedades vacías parcialmente llenadas con material sólido. En una realización preferida las inclusiones son material sólido solamente. En particular, si se usa un material sólido para prever las inclusiones catalíticamente no activas, la forma de las inclusiones puede venir determinada sobre la base de la forma del material sólido o de las partículas de material sólido que se empleen. Las formas de oquedades huecas y de oquedades huecas parcialmente llenadas con líquidos vienen típicamente determinadas por las condiciones de elaboración durante la preparación de las partículas catalizadoras sólidas, como se expone más detalladamente más adelante.

Son típicos ejemplos de materiales sólidos adecuados para formar inclusiones según la presente invención los materiales inorgánicos así como los orgánicos, y en particular los materiales orgánicos poliméricos, siendo adecuados ejemplos nanomateriales tales como sílice, montmorillonita, negro de carbón, grafito, ceolitas, alúmina y TiO_2 , así como otras partículas inorgánicas, incluyendo las nanopérlas de vidrio o cualquier combinación de los mismos. Son adecuadas partículas orgánicas, y en particular partículas orgánicas poliméricas, las nanopérlas hechas a base de polímeros tales como poliestireno u otros materiales poliméricos. En cualquier caso, los materiales particulados que se empleen para prever inclusiones en las partículas catalizadoras sólidas tienen que ser inertes frente a los sitios catalí-

ticamente activos durante la preparación de las partículas catalizadoras sólidas, así como durante el posterior uso en reacciones de polimerización. Los materiales sólidos que se usen para prever inclusiones según la presente invención preferiblemente tienen una pequeña superficie específica y son más preferiblemente de baja porosidad o no porosos.

- 5 Preferiblemente, los sólidos que se usan para prever inclusiones catalíticamente no activas tienen una superficie específica de menos de 500 m²/g, más preferiblemente de menos de 300 m²/g, aún más preferiblemente de menos de 200 m²/g, y todavía más preferiblemente de menos de 100 m²/g.

10 Los líquidos, las oquedades vacías y las oquedades vacías parcialmente llenadas con líquido pueden introducirse en las partículas catalizadoras sólidas usando líquidos inertes que sean preferiblemente inmiscibles con los líquidos y solventes que se usen durante la preparación de las partículas catalizadoras sólidas según la invención. Estos líquidos pueden presentar una viscosidad distinta, en comparación con la de los líquidos que se empleen durante la preparación de las partículas catalizadoras como solventes y/o medio de reacción. Son adecuados ejemplos de los mismos los aceites de silicio e hidrocarburos perfluorados tales como hidrocarburos que tengan de 6 a 20 átomos de carbono, y 15 preferiblemente de 7 a 14 átomos de carbono, siendo un ejemplo particularmente preferido el de los hidrocarburos con 8 átomos de C, incluyendo sus isómeros, es decir, los perfluorooctanos y sus isómeros. Pueden también emplearse otros líquidos inertes e inmiscibles, incluyendo a los miembros del grupo que consta de hidrocarburos parcialmente fluorados, éteres perfluorados (incluyendo a los poliéteres) y éteres parcialmente fluorados, siempre que estos líquidos sean inertes frente al componente catalizador y formen inclusiones según la presente invención.

20 Preferiblemente, tales líquidos se emplean en combinación con un adecuado agente superficiactivo, el cual estabiliza las inclusiones durante la preparación de las partículas sólidas. Pueden usarse por ejemplo agentes superficiactivos tales como p. ej. agentes superficiactivos basados en hidrocarburos (incluyendo a los hidrocarburos poliméricos con un peso molecular p. ej. de hasta 10000, opcionalmente interrumpidos con un heteroátomo o con heteroátomos), y 25 preferiblemente basados en hidrocarburos halogenados tales como hidrocarburos semifluorados o altamente fluorados que tengan opcionalmente un grupo funcional, o preferiblemente hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados que tengan un terminal funcionalizado. Los agentes superficiactivos pueden también formarse haciendo que reaccionen un precursor de agente superficiactivo que lleve al menos un grupo funcional con un compuesto que sea parte del solvente o de la solución catalizadora y sea reactivo con dicho grupo funcional. Se incluyen entre los 30 ejemplos de los precursores de los agentes superficiactivos p. ej. agentes superficiactivos conocidos que llevan al menos un grupo funcional seleccionado p. ej. de entre los miembros del grupo que consta de -OH, -SH, -NH₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, grupos oxo y/o cualquier derivado reactivo de estos grupos, como p. ej. hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados que lleven uno o varios de dichos grupos funcionales.

35 Las inclusiones de las partículas catalizadoras típicamente tienen un tamaño del orden de 100 nm (el mayor diámetro), si bien el tamaño no queda limitado a este valor específico. La presente invención también contempla inclusiones que tengan unos tamaños medios de partículas de 20 a 500 nm, siendo preferidos los tamaños medios de partículas de 20 a 400, y en particular de 20 a 200 nm. Se prefieren en particular los tamaños medios de partículas que van desde 30 hasta 100 nm. El tamaño medio de las oquedades llenadas con líquido y de las oquedades vacías puede ser controlado durante la preparación de las partículas catalizadoras. El tamaño medio de partículas de las inclusiones puede ser 40 controlado por medio del tamaño del material sólido que se emplee para formar las inclusiones, como se ha expuesto en líneas generales anteriormente en conexión con el control de la forma de las inclusiones.

45 Se prefiere en particular que las inclusiones sean formadas por sólidos, y más preferiblemente que las inclusiones sean material sólido que tenga unos tamaños medios de partículas de menos 100 nm, más preferiblemente de 10 a 90 nm, y aún más preferiblemente de 10 a 80 nm.

50 Preferiblemente las partículas catalizadoras de la presente invención se obtienen preparando una solución de uno o varios componentes catalizadores, dispersando dicha solución en un solvente, para que así la solución catalizadora forme una fase dispersada en la fase solvente continua, y solidificando la fase catalizadora para así obtener las partículas catalizadoras de la presente invención. Las inclusiones según la presente invención pueden introducirse mezclando de manera apropiada dicho agente para formar las inclusiones con la solución catalizadora durante la preparación de la misma o bien tras la formación de la fase catalizadora.

55 Preferiblemente, las partículas catalizadoras son obtenibles por medio de un proceso que comprende los pasos de

(a) poner a los componentes catalizadores que se han definido anteriormente, es decir, a un compuesto de un metal que se selecciona de entre los de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (de la IUPAC), en contacto con un compuesto de un metal de transición que se selecciona de entre los de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica 60 (de la IUPAC) o con un compuesto de un actínido o lantánido, para formar un producto de reacción en presencia de un solvente, conduciendo a la formación de un sistema bifásico de líquido/líquido que comprende una fase catalizadora y una fase solvente,

65 (b) separar las dos fases y añadir a la fase catalizadora un agente para generar dichas inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos,

(c) formar una mezcla finamente dispersada de dicho agente y dicha fase catalizadora,

ES 2 353 430 T3

(d) añadir la fase solvente a la mezcla finamente dispersada,

(e) formar una emulsión de la mezcla finamente dispersada en la fase solvente, donde la fase solvente representa la fase continua y la mezcla finamente dispersada forma la fase dispersada, y

(f) solidificar la fase dispersada.

En otra realización preferida, las partículas catalizadoras son obtenibles por medio de un proceso que comprende los pasos de

(a) en presencia de un agente para generar las inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos, poner a los componentes catalizadores que se han definido anteriormente, es decir, a un compuesto de un metal que es seleccionado de entre los de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (de la IUPAC), en contacto con un compuesto de un metal de transición que es seleccionado de entre los de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (de la IUPAC) o con un compuesto de un actínido o lantánido, para formar un producto de reacción en presencia de un solvente, conduciendo a la formación de un sistema bifásico de líquido/líquido que comprende una fase catalizadora y una fase solvente,

(b) formar una emulsión que comprende una fase catalizadora que comprende a dicho agente y a una fase solvente, donde la fase solvente representa la fase continua y la fase catalizadora forma la fase dispersada, y

(c) solidificar la fase dispersada.

Adicionales componentes catalizadores tales como compuestos de metal del grupo 13, como se ha descrito anteriormente, pueden ser añadidos en cualquier paso antes de la recuperación final del catalizador sólido. Además, durante la preparación pueden añadirse cualesquiera agentes que promuevan la formación de la emulsión. Pueden mencionarse como ejemplos agentes emulsionantes o estabilizadores de la emulsión, como p. ej. agentes superficiactivos tales como soluciones de polímeros acrílicos o metacrílicos y agentes minimizadores de la turbulencia tales como polímeros de alfa-olefinas sin grupos polares, tales como polímeros de alfa-olefinas de 6 a 20 átomos de carbono.

Se incluye entre los procesos adecuados para la mezcla el uso de procesos mecánicos, así como el uso de ultrasonido para la mezcla, como es sabido para el experto en la materia. Los parámetros de proceso, tales como el tiempo de mezcla, la intensidad de mezcla, el tipo de mezcla, la potencia empleada para la mezcla, tal como la velocidad del mezclador o la longitud de onda del ultrasonido que se emplee, la viscosidad de la fase solvente, los aditivos que se empleen, tales como agentes superficiactivos, etc., se usan para ajustar el tamaño de las partículas catalizadoras así como el tamaño, la forma, la cantidad y la distribución de las inclusiones dentro de las partículas catalizadoras.

Se perfilan a continuación métodos particularmente adecuados para preparar las partículas catalizadoras de la presente invención.

La solución o fase catalizadora puede prepararse de cualquier manera adecuada, por ejemplo haciendo que reaccionen los distintos compuestos precursores del catalizador en un solvente adecuado. En una realización esta reacción es realizada en un solvente aromático, y preferiblemente en tolueno, con lo cual la fase catalizadora se forma in situ y se separa de la fase solvente. Estas dos fases pueden entonces ser separadas y puede añadirse a la fase catalizadora un agente para formar las inclusiones. Tras haber sometido a esta mezcla de fase catalizadora y agente para formar las inclusiones a un adecuado proceso de dispersión, por ejemplo mediante mezcla mecánica o mediante la aplicación de ultrasonido, a fin de preparar una dispersión del agente que forma las inclusiones en la fase catalizadora, esta mezcla (que puede ser una dispersión de agente formador de inclusiones en la fase catalizadora formando una microsuspensión o una microemulsión de gutículas de un agente formador de inclusiones líquidas en la fase catalizadora) puede ser añadida de nuevo a la fase solvente o a un nuevo solvente, a fin de formar nuevamente una emulsión de la fase catalizadora dispersa en la fase solvente continua. La fase catalizadora, que comprende el agente formador de inclusiones, habitualmente está presente en esta mezcla en forma de pequeñas gutículas que en cuanto a su forma y tamaño corresponden aproximadamente a las partículas catalizadoras a preparar. Dichas partículas catalizadoras que comprenden las inclusiones pueden entonces ser formadas y recuperadas de manera habitual, incluyendo la solidificación de las partículas catalizadoras mediante pasos de calentamiento y separación (para recuperar las partículas catalizadoras). A este respecto se hace referencia a lo que se expone en las solicitudes internacionales WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2007/077027, WO 2004/029112 y WO 2007/077027, que dan a conocer adecuadas condiciones de reacción. Esta publicación queda incorporada a la presente por referencia. Las partículas catalizadoras obtenidas pueden adicionalmente ser sometidas a adicionales pasos de procesamiento posterior, tales como los de lavado, estabilización y prepolimerización, antes del uso final en procesos de polimerización.

Una alternativa al método anteriormente perfilado para preparar las partículas catalizadoras de la presente invención, y en particular adecuada para un método en el que se empleen agentes proveedores de inclusiones sólidas, es un método en el que el agente proveedor de las inclusiones es ya introducido al comienzo del proceso, es decir, durante el paso de formar la solución catalizadora/fase catalizadora. Tal secuencia de pasos facilita la preparación de las par-

ES 2 353 430 T3

tículas catalizadoras puesto que la fase catalizadora, tras su formación, no tiene que ser separada de la fase solvente para la mezcla con el agente proveedor de inclusiones.

Adecuadas condiciones del método de preparación de la fase catalizadora, la mezcla con la fase solvente, adecuados aditivos para ello, etc., figuran en las publicaciones de las anteriormente mencionadas solicitudes internacionales WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2007/077027, WO 2004/029112 y WO 2007/077027, que quedan incorporadas a la presente por referencia.

En la WO 2007/077027 también se dan detalles acerca de la formación de inclusiones nanométricas catalíticamente inactivas.

Se describe más detalladamente a continuación cómo puede prepararse el copolímero aleatorio de propileno de la presente invención.

En principio, el copolímero aleatorio de propileno como el que se ha descrito anteriormente puede ser preparado bajo condiciones de proceso conocidas para el experto en la materia para la preparación de copolímeros aleatorios. Naturalmente, como se ha explicado anteriormente, tiene que usarse el sistema catalizador específico de la presente invención.

El proceso de fabricación de copolímero aleatorio de propileno en el cual se emplea el sistema catalizador anteriormente definido puede ser un proceso de una sola etapa en el que se use un reactor de fase masiva, de fase de lechada o de fase gaseosa. Sin embargo se prefiere que el copolímero aleatorio de propileno sea producido en un proceso multietápico en el cual se emplee el sistema catalizador de la presente invención.

En consecuencia, se prefiere que el copolímero aleatorio de propileno sea producido en un proceso que comprenda los pasos siguientes:

(I) preparar en una primera etapa un copolímero aleatorio de propileno u homopolímero de propileno, y

(II) transferir el homopolímero o copolímero aleatorio de propileno a una segunda etapa donde se continúa la (co) polimerización para preparar otro copolímero aleatorio de propileno.

Con el proceso anteriormente definido puede producirse una mezcla de homopolímero de propileno/copolímero aleatorio de propileno, así como una mezcla de copolímero aleatorio de propileno/copolímero aleatorio de propileno. Grandes cantidades de comonomero, tal como etileno, pueden ser introducidas en la cadena polímera en la primera etapa así como en la segunda etapa sin perder la alta aleatoriedad del polímero final.

La primera etapa puede comprender al menos un reactor de lechada, preferiblemente un reactor masivo, más preferiblemente un reactor de bucle, y opcionalmente al menos un reactor de fase gaseosa, y típicamente uno o dos reactores de fase gaseosa. El reactor de lechada puede ser un reactor masivo cuando el medio de reacción sea propileno.

La segunda etapa comprende al menos un reactor de fase gaseosa, y típicamente 1 o 2 reactores de fase gaseosa.

Así, la primera etapa puede comprender un reactor de lechada, donde se forma un primer copolímero aleatorio de propileno, y la segunda etapa puede comprender un reactor de fase gaseosa en el cual se produce un segundo copolímero aleatorio de propileno.

La expresión “reactor de lechada” designa a todo reactor tal como un reactor continuo o un simple reactor discontinuo de tanque con agitación o reactor de bucle que opere en masa o lechada, e incluso en condiciones supercríticas, en las cuales el polímero se forma en forma particulada.

Preferiblemente, en el proceso inventivo se hace que el reactor de lechada funcione como reactor masivo. El vocablo “masiva(o)” significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60% en peso de monómero de propileno.

Preferiblemente, el reactor masivo es un reactor de bucle.

Se prefiere además que en el proceso inventivo la temperatura en el reactor de bucle esté situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 60 hasta 100°C. En caso de que en el reactor de bucle se produzca un homopolímero de propileno, la temperatura estará preferiblemente situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 65 hasta 95°C, y más preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 70 hasta 85°C. A su vez, en caso de que en el reactor de bucle se produzca un copolímero aleatorio de propileno, la temperatura estará preferiblemente situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 60 hasta 80°C.

Para los procesos multietápico anteriormente definidos es posible que los copolímeros aleatorios de propileno que se produzcan en las etapas primera y segunda sean de distinto peso molecular.

ES 2 353 430 T3

Naturalmente, en un proceso multietápico ambas fracciones de copolímero aleatorio de propileno quedan inseparablemente mezcladas entre sí.

Procesos multietápicos que incluyen un reactor de bucle en configuración serial con uno o dos reactores de fase gaseosa son conocidos para el experto en la materia, p. ej. como tecnología BORSTAR. Un proceso de este tipo está descrito en la WO 98/58976.

Las propiedades del copolímero aleatorio de propileno producido en el (los) reactor(es) de fase gaseosa, tales como su contenido de comonomeros, y en particular su contenido de etileno, pueden sin embargo determinarse considerando los correspondientes valores para el producto del reactor de lechada y el copolímero aleatorio de propileno final y teniendo en cuenta la división de la producción.

Se describe más detalladamente a continuación la invención aportando los ejemplos siguientes:

Ejemplos

1. Definiciones/Métodos de Medición

Las siguientes definiciones de expresiones y métodos de determinación son de aplicación a la anterior descripción general de la invención así como a los ejemplos que se dan a continuación, a no ser que se dé una definición distinta.

El *peso molecular medio en número* (M_n), el *peso molecular medio en peso* (M_w) y la *distribución del peso molecular* (MWD) se determinan mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) usando el aparato de medida Waters Alliance GPCV 2000 con viscosímetro en línea. La temperatura del horno es de 140°C. Se usa triclorobenceno como solvente (ISO 16014).

El MFR_2 (230°C) se mide según ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg).

Aleatoriedad: En las mediciones de FTIR (FTIR = espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier), películas de 250 μm de espesor fueron moldeadas por compresión a 225°C e investigadas en un aparato de medida Perkin-Elmer System 2000 FTIR. El área del pico de etileno (760-700 cm^{-1}) fue usada como medida del contenido de etileno total. La banda de absorción para la estructura -P-E-P- (una unidad de etileno entre unidades de propileno) se da a 733 cm^{-1} . Esta banda caracteriza el contenido de etileno aleatorio. Para secuencias de etileno más largas (más de dos unidades), se da una banda de absorción a 720 cm^{-1} . Generalmente se observa para los copolímeros aleatorios un punto de inflexión que corresponde a series de etileno más largas. La calibración para el contenido de etileno total sobre la base del área y el contenido de etileno aleatorio (PEP) sobre la base de la altura del pico a 733 cm^{-1} se hizo por ^{13}C -NMR (^{13}C -NMR = resonancia magnética nuclear de ^{13}C). (Thermochimica Acta 66 (1990) 53-68).

Aleatoriedad = contenido de etileno aleatorio (-P-E-P-)/contenido de etileno total x 100%.

El *contenido de etileno*, en particular de la matriz, se mide con espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ^{13}C -NMR. Al medir el contenido de etileno en polipropileno, se preparó por prensado en caliente una película delgada de la muestra (de un espesor de aproximadamente 250 μm). El área de los picos de absorción a 720 y 733 cm^{-1} fue medida con el espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El método fue calibrado mediante los datos del contenido de etileno medidos por ^{13}C -NMR.

El *contenido de cualquiera de las α -olefinas de C4 a C20* se determina con ^{13}C -NMR; literatura: "IR-Spektroskopie für Anwender"; WILEY-VCH, 1997 y "Validierung in der Analytik", WILEY-VCH, 1997.

Temperatura de fusión T_m , temperatura de cristalización T_c y grado de cristalinidad: Se midieron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo Mettler TA820 en muestras de 5-10 mg. Tanto las curvas de cristalización como las curvas de fusión fueron obtenidas durante barridos de calentamiento y enfriamiento a razón de 10°C/min. entre 30°C y 225°C. Las temperaturas de fusión y cristalización fueron tomadas como los picos de las endotermas y exotermas.

Fracción soluble en xileno (XS) y fracción amorfa (AM)

Bajo agitación y a 135°C se disuelven 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno. Tras 30±2 minutos se deja enfriar la solución por espacio de 15 minutos a temperatura ambiente, y luego se la deja sedimentarse por espacio de 30 minutos a 25±0,5°C. La solución se filtra con papel filtro al interior de dos matraces de 100 ml.

ES 2 353 430 T3

La solución del primer recipiente de 100 ml es evaporada en flujo de nitrógeno y el residuo se seca bajo vacío a 90°C hasta ser alcanzado un peso constante.

$$XS\% = (100 \times m_1 \times v_0)/(m_0 \times v_1)$$

m_0 = cantidad de polímero inicial (g)

m_1 = peso del residuo (g)

v_0 = volumen inicial (ml)

v_1 = volumen de la muestra analizada (ml)

La solución del segundo matraz de 100 ml es tratada con 200 ml de acetona bajo agitación vigorosa. El precipitado se filtra y se seca en un vacuohorno a 90°C.

$$AM\% = (100 \times m_2 \times v_0)/(m_0 \times v_1)$$

m_0 = cantidad de polímero inicial (g)

m_2 = peso del precipitado (g)

v_0 = volumen inicial (ml)

v_1 = volumen de la muestra analizada (ml)

Fluidez: 90 g de polímero en polvo y 10 ml de xileno fueron mezclados en una botella de vidrio cerrada y sacudidos a mano por espacio de 30 minutos. Después de eso se dejó la botella en reposo por espacio de otras 1,5 horas, sacudiéndola de vez en cuando a mano. La fluidez se midió dejando que esta muestra fluyese a través de un embudo a temperatura ambiente. El tiempo que le lleva a la muestra fluir a través del embudo es una medida de la adhesividad. La media de 5 determinaciones distintas fue definida como la fluidez. Las dimensiones del embudo pueden deducirse de la Figura 1.

Porosidad: BET con gas N₂, ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras (de catalizador y polímero): a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío.

Superficie específica: BET con gas N₂, ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras (de catalizador y polímero): a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío.

El *tamaño medio de partículas* se mide en el aparato de medida Coulter Counter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio; y los tamaños de partículas de menos de 100 nm se miden por microscopía electrónica de transmisión.

La *densidad aparente* BD se mide según ASTM D 1895.

Determinación de las cantidades de Ti y Mg en el catalizador

La determinación de las cantidades de Ti y Mg en los componentes catalizadores se lleva a cabo usando la técnica del ICP (ICP = plasma acoplado inductivamente). Se usan soluciones patrón de 1000 mg/l de Ti y Mg para los patrones diluidos (los patrones diluidos se preparan a partir de las soluciones patrón de Ti y Mg, agua destilada y HNO₃ para contener la misma concentración de HNO₃ como las soluciones de las muestras de catalizador).

Se pesan 50-100 mg del componente catalizador en un vial de 20 ml (precisión del pesaje 0,1 mg). Se añaden 5 ml de HNO₃ concentrado (calidad Suprapur) y unos pocos mililitros de agua destilada. La solución resultante se diluye con agua destilada hasta la marca en un matraz de medición de 100 ml, enjuagando cuidadosamente el vial. Una muestra de líquido del matraz de medición se filtra usando un filtro de 0,45 µm y se pasa al alimentador de muestras del equipo ICP. Las concentraciones de Ti y Mg en las soluciones de muestra se obtienen del ICP en mg/l.

Los porcentajes de los elementos que están presentes en los componentes catalizadores se calculan usando la ecuación siguiente:

$$\text{Porcentaje (\%)} = (A \cdot V \cdot 100\% \cdot V \cdot 1000^{-1} \cdot m^{-1}) \cdot (V_a \cdot V_b^{-1})$$

ES 2 353 430 T3

donde

A = concentración del elemento (mg/l)

5 V = volumen de la muestra original (100 ml)

m = peso de la muestra de catalizador (mg)

10 V_a = volumen de la solución patrón diluida (ml)

V_b = volumen de la solución patrón de 1000 mg/l usada en la solución patrón diluida (ml)

15 *Determinación de las cantidades de dadores en los componentes catalizadores*

La determinación de las cantidades de dadores en los componentes catalizadores se lleva a cabo usando HPLC (HPLC = cromatografía de líquidos de alta resolución) (detector UV, columna RP-8, 250 mm x 4 mm). Se usan compuestos dadores puros para preparar las soluciones patrón.

20 Se pesan 50-100 mg del componente catalizador en un vial de 20 ml (precisión del pesaje 0,1 mg). Se añaden 10 ml de acetonitrilo y la suspensión de la muestra es sonicada por espacio de 5-10 min. en un baño de ultrasonido. Se diluye apropiadamente la suspensión de acetonitrilo, y una muestra líquida se filtra usando un filtro de 0,45 μm y se pasa al vial de muestras del aparato de medida por HPLC. Se obtienen de la HPLC las alturas de los picos.

25 El porcentaje de dador en el componente catalizador se calcula usando la ecuación siguiente:

$$\text{Porcentaje (\%)} = (A_1 \cdot c \cdot V \cdot A_2^{-1} \cdot m^{-1} \cdot 0,1\%)$$

30 donde

A_1 = altura del pico de la muestra

35 c = concentración de la solución patrón (mg/l)

V = volumen de la solución de muestra (ml)

A_2 = altura del pico del patrón

40 m = peso de la muestra (mg)

2. Preparación de las muestras

Ejemplo 1

45 *Preparación de un complejo de Mg soluble*

Se preparó una solución de complejo de magnesio añadiendo con agitación 55,8 kg de una solución al 20% en tolueno de BOMAG ($\text{Mg}(\text{Bu})_{1,5}(\text{Oct})_{0,5}$) a 19,4 kg de 2-etilhexanol en un reactor de acero de 150 l. Durante la adición se mantuvo el contenido del reactor a menos de 20°C. La temperatura de la mezcla de reacción fue luego elevada hasta 60°C y mantenida a ese nivel por espacio de 30 minutos con agitación, y al cabo de ese tiempo quedó consumada la reacción. Entonces fueron añadidos 5,50 kg de dicloruro de 1,2-ftaloilo, y se continuó la agitación de la mezcla de reacción a 60°C por espacio de otros 30 minutos. Tras enfriamiento hasta la temperatura ambiente, fue obtenida una solución amarilla.

Ejemplo 2

Catalizador con inclusiones catalíticamente no activas

60 Se pusieron en un reactor de acero de 90 l 2,4 kg de tetracloruro de titanio. Una mezcla de 0,190 kg de sílice (tamaño medio de partículas 80 nm; superficie específica 440 m^2/g ; densidad aparente 0,063 g/cm^3) y 21,0 kg de complejo de Mg fue luego añadida a la mezcla de reacción en agitación a lo largo de un periodo de tiempo de dos horas. Durante la adición del complejo de Mg el contenido del reactor se mantuvo a menos de 35°C.

65 4,5 kg de n-heptano y 1,05 l de Viscoplex 1-254 de la RohMax Additives GmbH (un metacrilato de polialquilo con una viscosidad a 100°C de 90 $\text{mm}^2/\text{seg.}$ y una densidad a 15°C de 0,90 g/ml) fueron entonces añadidos a la mezcla de reacción a temperatura ambiente, y se mantuvo la agitación a esa temperatura por espacio de otros 60 minutos.

ES 2 353 430 T3

La temperatura de la mezcla de reacción fue entonces incrementada lentamente hasta 90°C a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos, y fue mantenida a ese nivel por espacio de 30 minutos con agitación. Tras sedimentación y sifonamiento se hizo un lavado de sólidos con una mezcla de 0,244 l de una solución al 30% en tolueno de dicloruro de dietilaluminio y 50 kg de tolueno por espacio de 110 minutos a 90°C, 30 kg de tolueno por espacio de 110 minutos a 90°C, 30 kg de n-heptano por espacio de 60 minutos a 50°C, y 30 kg de n-heptano por espacio de 60 minutos a 25°C.

Finalmente se añadieron al reactor 4,0 kg de aceite blanco (Primol 352, que tiene una viscosidad a 100°C de 8,5 mm²/seg. y una densidad a 15°C de 0,87 g/ml). La lechada de aceite obtenida fue agitada por espacio de otros 10 minutos a temperatura ambiente antes de ser el producto transferido a un recipiente de almacenamiento.

Se obtuvo de la lechada de aceite mediante análisis un contenido de sólidos de un 23,4% en peso.

Ejemplo 3

Partículas catalizadoras compactas - sin inclusiones

Igual como en el ejemplo 2, pero no se añadieron al complejo de Mg nanopartículas de SiO₂.

Se indican en la Tabla 1 adicionales detalles acerca de los catalizadores preparados según los Ejemplos 2 y 3.

TABLA 1

Propiedades de las partículas catalizadoras

		Ej. 2	Ej. 3
	Ti [% en peso]	2,56	3,81
	Mg [% en peso]	11,6	11,4
	DOP [% en peso]	22,7	24,4
	Nanopartículas [% en peso]	7,4	-
	d ₅₀ [μm]	25,6	21,9
	Media [μm]	25,60	20,2
	Superficie específica* [m ² /g]	13,0	<5
	Porosidad [nl/g]	0,09	-

*El límite más inferior para medir la superficie específica por el método anteriormente indicado es de aproximadamente 5 m²/g.

(DOP = ftalato de dioctilo)

Se describe en los Ejemplos 4 y 5 la preparación de copolímeros aleatorios de propileno usando los catalizadores de los Ejemplos 2 y 3.

Ejemplo 4

Preparación del copolímero aleatorio de propileno inventivo

Todas las materias primas estaban esencialmente exentas de agua y aire y todas las adiciones de material al reactor y los distintos pasos se hicieron bajo condiciones inertes en atmósfera de nitrógeno. El contenido de agua del propileno era de menos de 5 ppm.

Etapa 1

Paso de polimerización masiva

La polimerización se hizo en un reactor de 5 litros que fue calentado, puesto a vacío y purgado con nitrógeno antes de ser puesto en uso. Se mezclaron y se dejaron reaccionar por espacio de 5 minutos 138 μl de TEA (triethylaluminio de Witco que fue usado tal como se recibió), 47 μl de dador D (díclopentildimetoxisilano de Wacker, secado con tamices moleculares) y 30 ml de pentano (secado con tamices moleculares y purgado con nitrógeno). Una mitad de

ES 2 353 430 T3

la mezcla fue introducida en el reactor y la otra mitad fue mezclada con 12,4 mg de catalizador de Ziegler-Natta altamente activo y estereoespecífico del ejemplo 2. Tras haber transcurrido aproximadamente 10 minutos fue añadida al reactor la mezcla de catalizador de Ziegler-Natta/TEA/dador D/pentano. La relación molar de Al/Ti era de 150 y la relación molar de Al/Do era de 5. Fueron añadidos al reactor 350 mmoles de hidrógeno y 1400 g. Se añadió continuamente etileno durante la polimerización, y fueron añadidos en total 19,2 g. La temperatura fue incrementada desde la temperatura ambiente hasta 70°C durante 16 minutos. Tras 30 minutos a 70°C se detuvo la reacción mediante extracción por evaporación rápida del monómero que no había reaccionado. Finalmente se sacó del reactor y se analizó y se sometió a ensayo el polvo de polímero. El contenido de etileno en el producto era de un 3,7% en peso. Se ven en la tabla 3 los otros detalles del polímero.

Etapa 2

Reactor de fase gaseosa

Tras haber sido extraído por evaporación rápida el propileno que no había reaccionado tras el paso de polimerización masiva, se continuó la polimerización en fase gaseosa. Tras la fase masiva el reactor fue presionizado hasta 5 bares y purgado tres veces con una mezcla de una relación 0,085 molar de etileno/propileno. Fueron añadidos 150 mmoles de hidrógeno y la temperatura fue incrementada hasta 80°C y la presión con la mezcla de etileno/propileno anteriormente mencionada fue incrementada hasta 20 bares durante 13 minutos. El consumo de etileno y propileno fue objeto de seguimiento mediante balanzas. Se dejó que continuase la reacción hasta haberse alcanzado un consumo total (de etileno + propileno) de 284 g, lo cual significa que una mitad del producto final fue producida en la polimerización en fase masiva y una mitad fue producida en la polimerización en fase gaseosa. Al abrir el reactor se vio que el polvo de polímero era fluido. El contenido de solubles en xileno (XS) del polímero era de un 22% en peso y el contenido de etileno en el producto era de un 6,0% en peso, lo que significa que el contenido de etileno en el material producido en la fase gaseosa era de un 8,3% en peso. Se ven en la tabla 3 otros detalles.

Ejemplo 5: Ejemplo Comparativo

Primera etapa

Paso de polimerización masiva

Esta reacción en la primera etapa se hizo como se ha descrito anteriormente en el ejemplo 4, con la excepción de que se usó el catalizador del ejemplo 3 (es decir, un catalizador que no comprende las inclusiones catalíticas no activas). El contenido de etileno en el polímero era de un 3,7% en peso. Los otros detalles están indicados en la tabla 2.

Segunda etapa

Reactor en fase gaseosa

La segunda etapa se hizo como se ha descrito anteriormente en el ejemplo 4, naturalmente de nuevo con la excepción de que se usó el catalizador del ejemplo 3 (es decir, un catalizador que no comprende las inclusiones catalíticas no activas). Al abrir el reactor tras la polimerización se vio que estaban escasamente pegados aproximadamente 2/3 del polvo de polímero. El contenido de XS del producto era de un 23% en peso. El contenido de etileno en el producto final era de un 6,3% en peso, lo cual significa que el contenido de etileno en el material producido en la fase gaseosa era de un 8,9% en peso. Los otros detalles están indicados en la tabla 2.

TABLA 2

Resultados de la polimerización

		Ej. 5, 1 ^a	Ej. 4, 1 ^a	Ej. 5, 2 ^a	Ej. 4, 2 ^a
		etapa	etapa	etapa	etapa
		Ej. 3	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 2
Tipo de catalizador					
Cantidad de catalizador	[mg]	16,2	12,4	16,2	12,5

ES 2 353 430 T3

Masiva

Aportación de etileno	[g]	19,7	19,2	19,3	19,3
-----------------------	-----	------	------	------	------

Polimerización en fase gaseosa

Tiempo	[min]	-	-	77	65
Etileno/propileno en la aportación	[rel./molar]	-	-	0,085	0,085
Aportación de etileno	[g]	-	-	26,2	25
Aportación de propileno	[g]	-	-	467	434
Producción	[g]	318	282	630	598
División material en fase masiva/fase gaseosa		100/0	100/0	50/50	50/50

Polímero

Etileno	[% en peso]	3,7	3,7	6,3	6
Etileno en el material en fase gaseosa	[% en peso]			8,9	8,3
Aleatoriedad	[%]	75,7	75,6	66,9	67,7
XS	[% en peso]	7,6	6,7	23,3	22
MFR	[g/10 min]	7,5	5,0	5,8	4,0
Tm	[°C]	139	140,1	132,5	134,7
Cristalinidad	[%]	36	36	27	27
Media de la fluidez	[seg.]	-	-	5,7	2,3

Las propiedades de los polímeros que se indican en las columnas que corresponden a la segunda etapa de reactor son las del polímero final (es decir, las del copolímero aleatorio que comprende ambas fracciones), a no ser que se indique lo contrario.

En el ejemplo inventivo, así como en el ejemplo comparativo, el catalizador que se usó para la polimerización fue preparado por el método de emulsión. Sin embargo, en el ejemplo comparativo las partículas catalizadoras no comprendían inclusiones nanométricas catalíticamente inactivas. A pesar de que el catalizador sin inclusiones podía proporcionar un copolímero aleatorio de alto contenido de etileno y alta aleatoriedad, las partículas de polímero tenían una fuerte tendencia a adherirse a la pared del reactor. La adhesividad quedó también demostrada en el ensayo de fluidez que se ha descrito anteriormente. Este problema de adhesividad dentro del reactor es superado mediante el uso de partículas catalizadoras que tienen inclusiones catalíticamente inactivas. Así, las partículas de polímero de los ejemplos inventivos se diferencian de las del ejemplo comparativo al menos en su estructura superficial y/o composición superficial, lo cual a su vez afecta a las propiedades en materia de adherencia dentro del reactor de polimerización y al comportamiento en materia de adhesividad.

Referencias citadas en la descripción

5 *Esta lista de referencias que cita el solicitante se aporta solamente en calidad de información para el lector y no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha procedido con gran esmero al compilar las referencias, no puede excluirse la posibilidad de que se hayan producido errores u omisiones, y la OEP se exime de toda responsabilidad a este respecto.*

Documentos de patente citados en la descripción

- | | | |
|----|--|---|
| 10 | <ul style="list-style-type: none"> • WO 03000754 A [0009] [0010] [0013] [0044] [0046] | <ul style="list-style-type: none"> • WO 2007077027 A [0012] [0044] [0046] [0076] [0078] [0079] |
| 15 | <ul style="list-style-type: none"> • WO 2005113613 A [0010] [0013] • EP 1681315 A1 [0011] [0013] | <ul style="list-style-type: none"> • WO 03000757 A [0044] [0046] [0076] [0078] • WO 2004029112 A [0044] [0046] [0076] [0078] |
| 20 | | <ul style="list-style-type: none"> • WO 9858976 A [0094] |

Literatura no de patentes que se cita en la descripción

- | | |
|----|---|
| 25 | <ul style="list-style-type: none"> • <i>Thermochimica Acta</i>, <u>1990</u>, vol. 66, 53-68 [0100] • IR-Spektroskopie für Anwender, <i>WILEY-VCH</i>, <u>1997</u> [0102] • Valldierung in der Analytik. <i>WILEY-VCH</i>, <u>1997</u> [0102] |
|----|---|

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Copolímero aleatorio de propileno que comprende comonómeros seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de etileno, alfa-olefinas de C₄ a C₂₀ y cualquier combinación de los mismos, donde el copolímero aleatorio de propileno
 - (a) tiene un contenido de comonómeros de al menos un 3,5% en peso,
 - (b) tiene una aleatoriedad de al menos un 30%, y
 - (c) se prepara en presencia de un sistema catalizador que comprende partículas catalizadoras sólidas
 - (c1) tienen una superficie específica de menos de 20 m²/g,
 - (c2) comprenden un compuesto de un metal de transición que es seleccionado de entre los miembros de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de actínido o lantánido,
 - (c3) comprenden un compuesto de un metal que es seleccionado de entre los miembros de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica, y
 - (c4) comprenden inclusiones que no tienen sitios catalíticamente activos.
2. Copolímero aleatorio según la reivindicación 1, donde el contenido de comonómeros es de al menos un 5,0% en peso.
3. Copolímero aleatorio según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde el contenido de comonómeros es de menos de un 12,0% en peso.
4. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos dos fracciones de copolímero aleatorio que se diferencian en el contenido de comonómeros, donde
 - (I) la primera fracción tiene un contenido de comonómeros que está situado dentro de la gama de valores que va desde un 0,5 hasta un 6,0% en peso, y
 - (II) la segunda fracción tiene un contenido de comonómeros que está situado dentro de la gama de valores que va desde un 5,0 hasta un 12,0% en peso, siendo el contenido de comonómeros de la segunda fracción más alto que el contenido de comonómeros de la primera fracción.
5. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde el comonómero es etileno y/o una alfa-olefina de C₄ a C₈.
6. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde la aleatoriedad del copolímero aleatorio de propileno es de al menos un 60%.
7. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde las inclusiones están exentas de compuestos de metales de transición que son seleccionados de entre los de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (de la IUPAC), y de compuestos de actínido o lantánido.
8. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde las partículas catalizadoras sólidas son esféricas.
9. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde las partículas catalizadoras sólidas tienen un tamaño medio de partículas de menos de 500 μm.
10. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde las partículas catalizadoras sólidas tienen una superficie específica de menos de 15 m²/g.
11. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde las partículas catalizadoras sólidas tienen un volumen de poros de menos de 1,0 ml/g.
12. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde el sistema catalizador es un catalizador tipo Ziegler-Natta.

ES 2 353 430 T3

13. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde las partículas catalizadoras sólidas comprenden un compuesto dador de electrones interno.

14. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde las inclusiones tienen un tamaño medio de partículas que está situado dentro de la gama de valores que va desde 20 hasta 500 nm.

15. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde el porcentaje volumétrico medio de las inclusiones dentro de las partículas catalizadoras sólidas es de un 8 a un 30% volumétrico, sobre la base del volumen de las partículas sólidas.

16. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde las partículas catalizadoras sólidas comprenden hasta un 30,0% en peso de inclusiones.

17. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde las inclusiones son seleccionadas de entre los miembros del grupo que consta de

(a) oquedades vacías, opcionalmente llenadas en parte con un líquido y/o un material sólido,

(b) líquidos,

(c) material sólido, y

(d) mezclas de lo indicado desde (a) hasta (c).

18. Copolímero aleatorio según la reivindicación 17, donde el material sólido es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de materiales inorgánicos, materiales orgánicos o cualquier combinación de los mismos.

19. Copolímero aleatorio según la reivindicación 17 o 18, donde el material sólido tiene un tamaño medio de partículas de menos de 100 nm.

20. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones 17 a 19, donde el material sólido tiene una superficie específica de menos de 500 m²/g.

21. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, que tiene un contenido de polímeros solubles en xileno (XS) que está situado dentro de la gama de valores que va desde un 4,0 hasta un 55,0% en peso, sobre la base del peso del copolímero aleatorio de propileno.

22. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde el copolímero aleatorio está presente en forma de partículas que tienen una densidad aparente de más de 500 kg/m³, según medición efectuada según la norma ASTM D 1895, y/o una superficie específica de menos 10 m²/g.

23. Copolímero aleatorio según una de las reivindicaciones precedentes, donde el copolímero aleatorio tiene un índice de fluidez de menos de 5,5 seg., según medición efectuada mediante el ensayo de fluidez que se ha definido en la descripción.

Figura

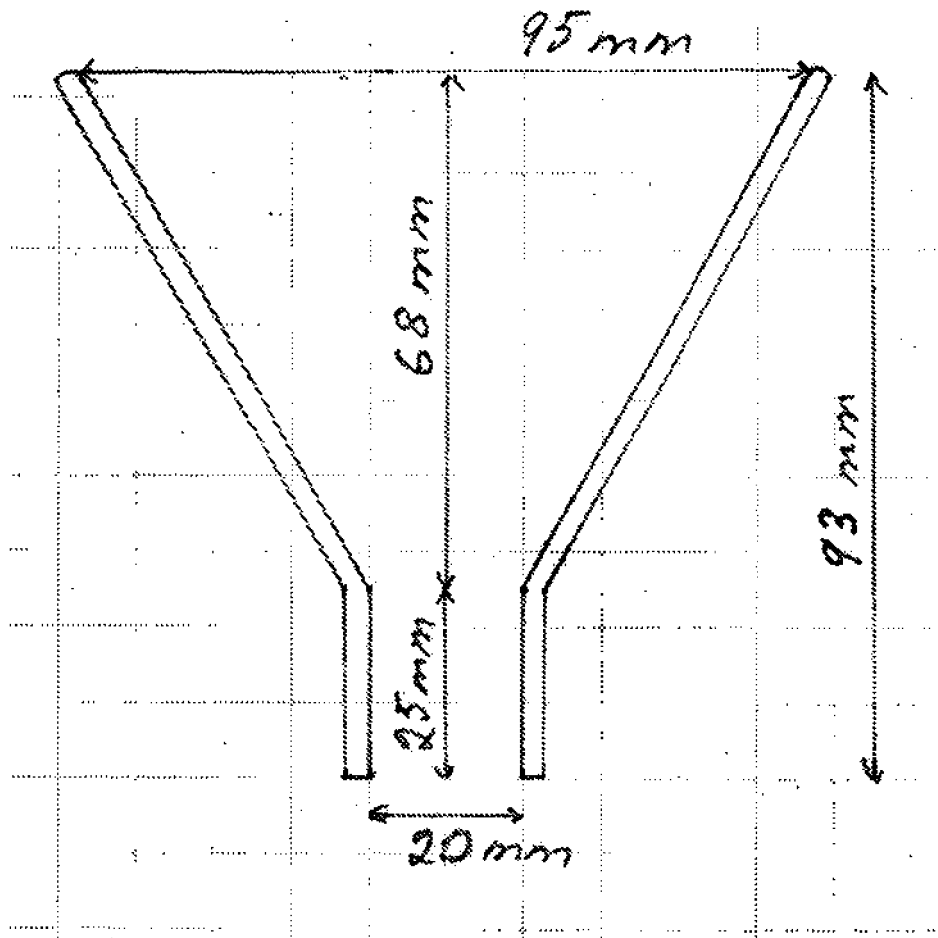


Figura 1