

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 037**

51 Int. Cl.:  
**C08F 255/02** (2006.01)  
**C08F 2/34** (2006.01)  
**C08F 110/00** (2006.01)  
**C08L 23/00** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08870356 .6**  
96 Fecha de presentación: **18.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2229415**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2010**

54 Título: **Copolímero de propileno heteroplástico con comportamiento de fluencia mejorado**

30 Prioridad:  
**07.01.2008 EP 08150072**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.04.2012**

73 Titular/es:  
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY  
ZONE INDUSTRIELLE C  
7181 SENEFFE (FELUY), BE**

72 Inventor/es:  
**ROEGIERS, Kristien;  
SNELLINGS, Geert y  
STANDAERT, Alain**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

**ES 2 379 037 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

Copolímero de propileno heteroplástico con comportamiento de fluencia mejorado

### **Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a copolímeros de propileno heterofásicos, que comprenden un homopolímero de propileno (PPH) y un caucho de etileno-propileno (EPR), que tienen una distribución de peso molecular muy amplia, un contenido de etileno total bien definido y una viscosidad intrínseca específica del caucho de etileno-propileno (EPR). La invención se refiere también a un procedimiento para producir dichos copolímeros de propileno heterofásicos. Los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención son particularmente adecuados para cubos y cajas. En particular, los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención se caracterizan por una resistencia mejorada a la fluencia.

### **Problema técnico y técnica anterior**

15 El polipropileno se ha convertido en el material de elección para muchas aplicaciones debido a la buena combinación de propiedades mecánicas, resistencia química, comportamiento durante el procesamiento y conveniencia económica. El polipropileno también ofrece la posibilidad de variar las propiedades mecánicas en un amplio intervalo, por ejemplo, por medio de mezcla con otros polímeros. Un ejemplo particular es la mejora de las propiedades de impacto, en particular a bajas temperaturas, por medio de la mezcla de un homopolímero de propileno con un caucho. Dicha mezcla resulta en productos que se describen mejor como copolímeros de propileno heterofásicos. A menudo, se hace referencia a los mismos como "copolímeros de impacto" o simplemente "copolímeros de bloque de propileno". Copolímeros de propileno heterofásicos típicos disponibles comercialmente comprenden un homopolímero de propileno y un caucho de etileno propileno (EPR).

20 Los copolímeros de propileno heterofásicos pueden producirse, por ejemplo, componiendo un caucho en un polímero de propileno. En este caso, se hace referencia frecuentemente al polímero de propileno como la matriz, en el que el caucho está disperso. Sin embargo, para producción industrial a gran escala, el método de producción preferido es por polimerización secuencial en una serie de reactores de polimerización en presencia de un catalizador de polimerización, un donante de electrones externo e hidrógeno para controlar el peso molecular del copolímero producido, en el que en una primera etapa, el polímero de propileno, que debe servir como matriz, se produce por homopolimerización de polipropileno, y en una segunda etapa, un caucho de etileno-propileno (EPR) se produce por copolimerización del propileno con etileno.

25 La presencia de un homopolímero de propileno y un caucho de etileno propileno (EPR) permite modificar las propiedades de estos productos de muchas formas, por ejemplo, para mejorar la rigidez o la resistencia al impacto. Sin embargo, generalmente se ha encontrado que un aumento en la rigidez produce una correspondiente disminución de la resistencia al impacto y viceversa.

30 Actualmente los copolímeros de propileno heterofásicos se utilizan ampliamente en extrusión y aplicaciones de moldeo por inyección, tal como por ejemplo, en la producción de láminas, películas, cubos, recipientes, cajas, recipientes a granel intermedios (IBC), pálets, etc.

35 Debido a presiones ambientales y económicas, los productores trabajan constantemente para reducir el calibre y el peso de dichos productos. Además, los productores están interesados en una mayor procesabilidad que les permita producir a tasas de producción más altas.

40 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar copolímeros de propileno heterofásicos con rigidez mejorada.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar copolímeros de propileno heterofásicos con resistencia al impacto mejorada.

En particular, es un objeto de la presente invención proporcionar copolímeros de propileno heterofásicos con un equilibrio mejorado entre rigidez y resistencia al impacto.

45 Asimismo, es un objeto de la presente invención proporcionar copolímeros de propileno heterofásicos que sean adecuados para moldeo por inyección.

Es un objeto particular adicional de la presente invención proporcionar copolímeros de propileno heterofásicos que sean adecuados para moldeo por inyección de cubos, cajas, IBC y pálets.

### **Breve descripción de la invención**

50 Los inventores han descubierto que al menos uno de los objetivos anteriores puede cumplirse proporcionando un copolímero de propileno heterofásico que comprende:

- (i) un homopolímero de propileno (PPH), y
- (ii) de 12,0 % en peso a 18,0 % en peso de un caucho de etileno propileno (EPR), en donde el copolímero de propileno heterofásico tiene un índice de fluidez en el intervalo de 2,0 dg/min a 6,0 dg/min (medido de acuerdo con ISO 1133, condición L, 230°C, 2,16 kg), una distribución de peso molecular  $P_m/N_m$  de 11,0 o más (según se mide en granulados) y un contenido total de etileno en el intervalo de 6,0 % en peso a 11,0 % en peso con respecto al peso total del copolímero de propileno heterofásico, y en donde el caucho de etileno propileno (EPR) tiene una viscosidad intrínseca (medida en tetralina a 135°C) en el intervalo de 2,0 dl/g a 4,0 dl/g.

La presente invención también proporciona un procedimiento para la producción de un copolímero de propileno heterofásico, comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico

- (i) un homopolímero de propileno (PPH), y
- (ii) de 12,0 % en peso a 18,0 % en peso de un caucho de etileno propileno (EPR), en presencia de un catalizador de polimerización Ziegler-Natta, un alquilo de aluminio, un donante de electrones externo e hidrógeno, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
- (a) polimerización del propileno para producir un homopolímero de propileno (PPH),
- (b) transferencia posterior del homopolímero de propileno obtenido en la etapa (a) a otro reactor de polimerización, y
- (c) copolimerización del propileno y etileno para producir un caucho de etileno-propileno (EPR) en dicho otro reactor de polimerización,

en el que el copolímero de propileno heterofásico tiene un índice de fluidez (medido de acuerdo con ISO 1133, condición L, 230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 2,0 dg/min a 6,0 dg/min, una distribución de peso molecular  $P_m/N_m$  de 11,0 o más (medido en granulados) y un contenido total de etileno en el intervalo de 6,0 % en peso a 11,0 % en peso con respecto al peso total del copolímero de propileno heterofásico, y en donde la EPR tiene una viscosidad intrínseca (medida en tetralina a 135°C) en el intervalo de 2,0 dl/g a 4,0 dl/g.

Además, la presente invención proporciona artículos realizados con dicho copolímero de propileno heterofásico y el uso de dicho copolímero de propileno heterofásico para la fabricación de artículos con resistencia mejorada a la fluencia.

### **Descripción detallada de la invención**

Los inventores han descubierto ahora que al menos uno de los objetivos anteriores puede cumplirse proporcionando un copolímero de propileno heterofásico que tiene una distribución de peso molecular amplia, un contenido total de etileno bien definido y una viscosidad intrínseca específica del caucho de etileno-propileno (EPR).

Los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención tienen un índice de fluidez en el intervalo de 2,0 dg/min a 6,0 dg/min (medido de acuerdo con ISO 1133, condición L, 230°C, 2,16 kg). Preferiblemente, el índice de fluidez está en el intervalo de 2,5 dg/min a 5,0 dg/min, más preferiblemente en el intervalo de 3,0 dg/min a 4,5 dg/min y más preferiblemente en el intervalo de 3,0 dg/min a 4,0 dg/min.

Además, los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención se caracterizan por una distribución de peso molecular muy amplia  $P_m/N_m$ . La distribución de peso molecular  $P_m/N_m$  es de 11,0 o más, cuando se mide en granulados. Preferiblemente es 11,5 o más. Más preferiblemente, es 12,0 o más. Los pesos moleculares y la distribución de peso molecular se determinan por Cromatografía de Exclusión de Tamaño (SEC).

Los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención también se caracterizan por un contenido total de etileno en el intervalo de 6,0 % en peso a 11,0 % en peso, con respecto al peso total del copolímero de propileno heterofásico. Preferiblemente, el contenido total de etileno es al menos 6,5 % en peso, más preferiblemente al menos 7,0 % en peso, aun más preferiblemente al menos 7,5 % y más preferiblemente al menos 8,0 % en peso. Preferiblemente, el contenido total de etileno es a lo sumo 10,5 % en peso, más preferiblemente a lo sumo 10,0 % en peso y más preferiblemente a lo sumo 9,5 % en peso. El contenido total de etileno puede determinarse fácilmente por métodos analíticos, tal como por análisis IR o NMR.

Los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención comprenden un homopolímero de propileno (PPH) y un caucho de etileno-propileno (EPR). Preferiblemente, el homopolímero de propileno (PPH) y el caucho de etileno-propileno (EPR), cuando se toman juntos, preferiblemente comprenden al menos 90,0 % en peso del copolímero de propileno heterofásico. Más preferiblemente, comprenden al menos 95,0 % en peso o 97,0 % en peso o 99,0 % en peso, aun más preferiblemente al menos 99,5 % en peso y más preferiblemente al menos 99,8 % en peso del copolímero de propileno heterofásico. Los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención pueden contener por ejemplo aditivos, rellenos o polímeros modificadores de propiedades.

El caucho de etileno-propileno (EPR) está presente en una cantidad de 12,0 % en peso a 18,0 % en peso del peso total del copolímero de propileno heterofásico.

5 Preferiblemente, el caucho de etileno-propileno (EPR) está presente en una cantidad de 13,0 % en peso a 17,0 % en peso y más preferiblemente en una cantidad de 14,0 % en peso a 16,0 % en peso del peso total del copolímero de propileno heterofásico. La cantidad de caucho de etileno-propileno se determina como la fracción insoluble en acetona de la fracción soluble en xileno. La fracción insoluble en acetona de la fracción soluble en xileno se obtiene disolviendo el copolímero de propileno heterofásico en xileno de reflujo, enfriando la solución hasta 25°C, filtrando la solución y agitando posteriormente la solución y la acetona, lo que resulta en la formación de un precipitado. Dicho precipitado, que representa la fracción insoluble en acetona de la fracción soluble en xileno del copolímero de propileno heterofásico, se recoge sobre un filtro, se seca y se pesa.

10 El caucho de etileno propileno (EPR) se caracteriza también por una viscosidad intrínseca (medida en tetralina a 135°C) en el intervalo de 2,0 dl/g a 4,0 dl/g. Preferiblemente, dicha viscosidad intrínseca está en el intervalo de 2,25 dl/g a 3,75 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 dl/g a 3,5 dl/g.

15 Preferiblemente, los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención se caracterizan también por un homopolímero de propileno (PPH) que tiene un contenido soluble en xileno de a lo sumo 4,0 % en peso, más preferiblemente a lo sumo 3,5 % en peso y más preferiblemente a lo sumo 3,0% en peso, con respecto al peso total del homopolímero de propileno.

20 Preferiblemente, el homopolímero de propileno (PPH) de los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención comprende al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de diferente peso molecular, es decir, índice de fluidez diferente (medido de acuerdo con ISO 1133, condición L, 230°C, 2,16 kg). Se prefiere que la fracción con el índice de fluidez más bajo tenga un índice de fluidez en el intervalo de 0,50 dg/min a 1,50 dg/min, preferiblemente en el intervalo de 0,75 dg/min a 1,25 dg/min.

25 A los efectos de la presente invención, la expresión "fracción de homopolímero de propileno" se utiliza para identificar un homopolímero de propileno que se produce bajo una única relación de hidrógeno y propileno promedio en un único reactor de polimerización utilizando un catalizador de polimerización Ziegler-Natta como se define en la presente solicitud. El peso molecular de las cadenas de polímero, y en consecuencia del fluidez del polímero de propileno, es regulado por la adición del hidrógeno y controlando la relación de las tasas de alimentación de propileno e hidrógeno, y por lo tanto cambiando la concentración de hidrógeno en el reactor de polimerización.

30 Preferiblemente, el homopolímero de propileno (PPH) del copolímero de propileno heterofásico de la presente invención tiene un índice de fluidez (medido de acuerdo con ISO 1133, condición L, 230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 dg/min a 8,0 dg/min. Preferiblemente, está en el intervalo de 5,5 dg/min a 7,5 dg/min. Más preferiblemente, está en el intervalo de 6,0 dg/min a 7,0 dg/min.

35 Los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención también pueden utilizarse en una composición, preferiblemente una composición que comprende otras poliolefinas, tales como por ejemplo homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios de propileno, otros copolímeros de propileno heterofásicos, que puede ser o no, de acuerdo con la presente invención, polietileno y similares. En dicha composición se prefiere que los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención comprendan al menos 50 % en peso de la composición.

40 Los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención pueden contener aditivos tales como, a modo de ejemplo, antioxidantes, estabilizadores de la luz, depuradores de ácido, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes nucleantes/aclaradores, colorantes, retardadores de llama y aditivos para mejorar la conductividad. Puede encontrarse una presentación de dichos aditivos en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers.

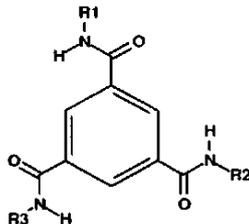
45 Preferiblemente, los copolímeros de propileno heterofásicos pueden contener uno o más agentes nucleantes. El agente nucleante utilizado en la presente invención también puede ser cualquier agente nucleante conocido por los expertos en la técnica. Sin embargo, se prefiere que el agente nucleante se seleccione del grupo que consiste en talco, sales de carboxilato, acetales de sorbitol, sales de éster de fosfato, tricarbamidias de benceno sustituidas y agentes nucleantes poliméricos, así como mezclas de estos. Los agentes nucleantes más preferidos son talco, sales de carboxilato y sales de éster de fosfato.

50 Las sales de carboxilato utilizadas como agentes nucleantes en la presente invención pueden ser sales de ácido organocarboxílico. Ejemplos particulares son benzoato de sodio y benzoato de litio. Las sales de ácido organocarboxílico también pueden ser sales de ácido organocarboxílico alicíclico, preferiblemente sales de ácido organocarboxílico bicíclico y más preferiblemente una sal de ácido biciclo[2.2.1]heptano dicarboxílico. Un agente nucleante de este tipo se comercializa en HYPERFORM® HPN-68 por Milliken Chemical.

55 Ejemplos de acetales de sorbitol son sorbitol de dibencilideno (DBS), sorbitol de bis(p-metil-dibencilideno) (MDBS), sorbitol de bis(p-etil-dibencilideno) y sorbitol de bis(3,4-dimetil-dibencilideno) (DMDBS). Se prefiere el sorbitol bis(3,4-dimetil-dibencilideno) (DMDBS). Estos pueden obtenerse por ejemplo de Milliken Chemical con los nombres comerciales de Millad 3905, Millad 3940 y Millad 3988.

Ejemplos de sales de éster de fosfato son sales de 2,2'-metileno-bis-(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato. Dichas sales de éster de fosfato están por ejemplo disponibles como NA-11 o NA-21 de Asahi Denka.

Ejemplos de tricarboxamidas sustituidas son aquellas de la fórmula general



5 en la que R1, R2 y R3, independientemente uno del otro, se seleccionan de alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> o fenilo, cada uno de cuales puede estar sustituido a su vez por alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo, hidroxilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> amino o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, etc. Ejemplos para alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> son metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, hexilo, heptilo, octilo o 1,1,3,3-tetrametilbutil. Ejemplos para cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> son ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, adamantilo, 2-metilciclohexilo, 3-metilciclohexilo o 2,3-dimetilciclohexilo. Dichos agentes nucleantes se divulgan en el documento  
10 WO 03/102069 y por Blomenhofer et al. en *Macromoleculen* 2005, 38, 3688-3695.

Ejemplos de agentes nucleantes poliméricos son agentes nucleantes poliméricos que contienen compuestos de vinilo, que se divulgan por ejemplo en los documentos EP-A1-0152701 y EP-A2-0368577. Los agentes nucleantes poliméricos que contienen los compuestos de vinilo pueden mezclarse física o químicamente con el polipropileno. En una mezcla física, el agente nucleante polimérico que contiene compuestos de vinilo se mezcla con el polipropileno en un extrusor o en una mezcladora. En una mezcla química el polipropileno que comprende el agente nucleante polimérico que contiene compuestos de vinilo es producido en un procedimiento de polimerización que tiene al menos dos etapas, en una de las cuales se produce el agente nucleante polimérico que contiene los compuestos de vinilo. Compuestos de vinilo preferidos son cicloalcanos de vinilo o cicloalcanos de vinilo que tienen al menos 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, ciclopentano de vinilo, ciclopentano de vinil-3-metilo, ciclohexano de vinilo, ciclohexano de vinil-2-metilo, ciclohexano de vinil-3-metilo, norbornano de vinilo, ciclopenteno de vinilo, ciclohexeno de vinilo, ciclohexeno de vinil-2-metilo. Los compuestos de vinilo más preferidos son ciclopentano de vinilo, ciclohexano de vinilo, ciclopenteno de vinilo y ciclohexeno de vinilo.

Además, es posible utilizar mezclas de agentes nucleantes, tal como, por ejemplo, una mezcla de talco y sal de éster fosfato o una mezcla de talco y un agente nucleante polimérico que contiene compuestos de vinilo.

Si bien está claro para el experto en la técnica que la cantidad de agente nucleante que debe agregarse depende de su eficiencia de cristalización, a los efectos de la presente invención, el agente nucleante o la mezcla de agentes nucleantes está presente en el polipropileno en una cantidad de al menos 50 ppm, preferiblemente al menos 100 ppm. Está presente en una cantidad de a lo sumo 11000 ppm, preferiblemente a lo sumo 5000 ppm, más preferiblemente a lo sumo 4000 ppm e incluso más preferiblemente a lo sumo 3000 ppm y más preferiblemente a lo sumo 2000 ppm.

Los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención se utilizan en la producción de artículos moldeados por inyección. Preferiblemente, se utilizan en la producción de cajas, pálets, IBC (recipientes a granel intermedios) y cubos. Dichos métodos de producción son bien conocidos por los expertos en la técnica y no deben ser explicados en detalle.

Los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención muestran buenas propiedades químicas como se demuestra por el módulo de flexión alto y las buenas propiedades de impacto. En comparación con los copolímeros de propileno heterofásicos convencionales los presentes inventores sorpresivamente han logrado con éxito mejorar el balance general de las propiedades mecánicas. Los presentes inventores sorpresivamente han logrado con éxito modificar los copolímeros de propileno heterofásicos convencionales de forma tal que pueda mantenerse la resistencia al impacto aumentando al mismo tiempo su dureza.

Los presentes inventores se sorprendieron completamente de que los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención se caractericen por una resistencia mejorada a la fluencia. Las mejoras son en dos veces. Las pruebas de acuerdo con el "Sistema Kleinladungsträger (KLT)" KleVDA 4500 en cajas producidas de acuerdo con la presente han demostrado que el fondo de la caja no muestra tanta deformación cuando se coloca un peso de 20 kg dentro como las cajas producidas con un copolímero de propileno heterofásico de la técnica anterior. Aun más sorprendentemente, al quitar el peso el fondo vuelve casi completamente a su posición original. En otras palabras, los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención muestran un excelente comportamiento de recuperación después de haberse sometido a pruebas de carga.

De esta forma, los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención son particularmente adecuados

para artículos que requieren un buen comportamiento de fluencia. Artículos específicos para los cuales son útiles los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención son útiles son cajas, pálets, IBC y cubos.

Los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención se producen en presencia de un catalizador de polimerización Ziegler-Natta, un alquilo de aluminio, un donante de electrones externo (DE) e hidrógeno. El procedimiento para la producción comprende las etapas de

- (a) polimerización del propileno para producir un homopolímero de propileno (PPH),
- (b) transferencia posterior del homopolímero de propileno obtenido en la etapa (a) a otro reactor de polimerización, y
- (c) copolimerización del propileno y etileno para producir un caucho de etileno-propileno (EPR) en dicho reactor de polimerización,

en la que el copolímero de propileno heterofásico tiene un índice de fluidez (medido de acuerdo con ISO 1133, condición L, 230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 2,0 dg/min a 6,0 dg/min, una distribución de peso molecular  $P_m/N_m$  de 11,0 o más (medido en granulados) y un contenido total de etileno en el intervalo de 6,0 % en peso a 11,0 % en peso con respecto al peso total del copolímero de propileno heterofásico, y en donde la EPR tiene una viscosidad intrínseca (medida en tetralina a 135°C) en el intervalo de 2,0 dl/g a 4,0 dl/g.

Un catalizador Ziegler-Natta comprende un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace de titanio-halógeno y un donante interno, ambos apoyados sobre haluro de magnesio en forma activa. El donante interno es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ftalatos, diéteres, succinatos, di-cetonas, enamino-iminas y cualquier mezcla de los mismos. El donante interno es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ftalatos, diéteres, succinatos y cualquier mezcla de los mismos. El donante interno es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ftalatos, diéteres, o mezclas de los mismos.

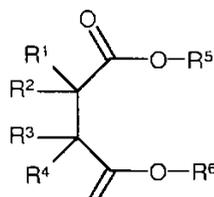
Ftalatos adecuados se seleccionan de alquilo, cicloalquilo y ftalatos de arilo, tal como por ejemplo, ftalato de dietilo, ftalato de diisobutilo, ftalatos de di-n-butilo, ftalato de dioctilo, ftalato de difenilo y ftalato de bencilbutilo. Dichos catalizadores están por ejemplo comercialmente disponibles en Basell con el nombre comercial Avant.

Diéteres adecuados son 1,3-diéteres de la fórmula



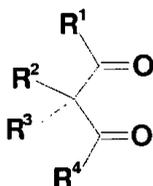
en la que  $R^1$  y  $R^2$  son los mismos o diferentes y son alquilo  $C_1-C_{18}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{18}$  o radicales arilo  $C_7-C_{18}$ ;  $R^3$  y  $R^4$  son los mismos o diferentes y son radicales alquilo  $C_1-C_4$ ; o son los 1,3-diéteres en los cuales el átomo de carbono en la posición 2 pertenece a una estructura cíclica o policíclica formada por 5, 6 o 7 átomos de carbono y que contiene dos o tres insaturaciones. Los éteres de este tipo se divulgan en las solicitudes europeas publicadas EP-A-0 361 493 y EP-A-0 728 769. Ejemplos representativos de dichos diéteres son 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano; 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano; 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxipropano; 9,9-bis (metoximetil)fluoreno.

Compuestos de succinato adecuados tienen la fórmula



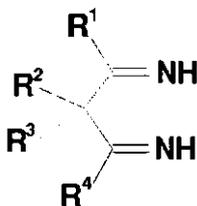
en la que  $R^1$  a  $R^4$  son iguales o diferentes entre sí y son hidrógeno o un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y  $R^1$  a  $R^4$ , que se unen al mismo átomo de carbono, pueden enlazarse para formar un ciclo; y  $R^5$  y  $R^6$  son iguales o diferentes entre sí y son un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos.

Di-cetonas adecuadas son 1,3-di-cetonas de la fórmula



en la que  $R^2$  a  $R^3$  son iguales o diferentes entre sí y son hidrógeno o un grupo alquilo, alquenido, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo  $C_1$ - $C_{20}$  lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y  $R^2$  a  $R^3$ , que se unen al mismo átomo de carbono, pueden enlazarse para formar un ciclo; y  $R^1$  y  $R^4$  son iguales o diferentes entre sí y son un grupo alquilo, alquenido, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos.

Enamino-iminas adecuadas tienen la fórmula general



en la que  $R^2$  a  $R^3$  son iguales o diferentes entre sí y son hidrógeno o un grupo alquilo, alquenido, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo  $C_1$ - $C_{20}$  lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y  $R^2$  a  $R^3$ , que se unen al mismo átomo de carbono, pueden enlazarse para formar un ciclo; y  $R^1$  y  $R^4$  son iguales o diferentes entre sí y son un grupo alquilo, alquenido, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos.

El compuesto de organoaluminio es ventajosamente un compuesto de Al-alquilo de la familia de Al-trialquilos, tal como Al-trietilo, Al-triisobutilo, Al-tri-n-butilo y compuestos de Al-alquilo lineales o cíclicos que contienen dos o más átomos Al unidos entre sí por medio de átomos O u N, o grupos  $SO_4$  o  $SO_3$ . Se prefiere Al-trietilo. Ventajosamente, el Al-trialquilo tiene un contenido de hidruro, expresado como  $AlH_3$ , de menos de 1,0 % en peso con respecto al Al-trialquilo. Más preferiblemente, el contenido de hidruro es menos de 0,5 % en peso, y más preferiblemente el contenido de hidruro es menos de 0,1 % en peso.

El compuesto de organoaluminio se utiliza en una cantidad de forma tal que tiene una relación molar Al/Ti en el intervalo de 1 a 1000. Preferiblemente, el límite superior es 200.

Donantes de electrones (DE) externos incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Se prefiere el uso de un 1,3-diéter o un silano. Se prefiere más el uso de un silano de la fórmula general



en la que  $R^a$ ,  $R^b$  y  $R^c$  denotan un radical de hidrocaburo, en particular un grupo particular alquilo o cicloalquilo, y en donde p y q son números en el intervalo de 0 a 3, siendo la suma de p + q igual o menos de 3.  $R^a$ ,  $R^b$  y  $R^c$  pueden seleccionarse independientemente uno del otro y pueden ser los mismos o diferentes. Ejemplos específicos de dichos silanos son (terc-butil) $_2$ Si(OCH $_3$ ) $_2$ , (ciclohexil)(metil) Si(OCH $_3$ ) $_2$  (denominado "donante C"), (fenil) $_2$ Si(OCH $_3$ ) $_2$  y (ciclopentil) $_2$  Si(OCH $_3$ ) $_2$  (denominando "donante D").

Si el donante externo (DE) está presente, la relación molar entre el compuesto de organoaluminio y el donante externo ("Al/DE") está en el intervalo ventajosamente entre 1 y 1000. El límite superior de la relación Al/DE preferiblemente es a lo sumo 800, más preferiblemente a lo sumo 600 y más preferiblemente a lo sumo 400. El límite inferior de la relación molar Al/DE preferiblemente es al menos 5, más preferiblemente al menos 10.

Se utilizó hidrógeno para controlar los largos de cadena de los polímeros de propileno. Para la producción de polímeros de propileno con IFF más alto, es decir, con peso molecular promedio más bajo y cadenas de polímero más cortas, la concentración de hidrógeno en el medio de polimerización debe ser aumentada. Por el contrario, la concentración de hidrógeno en el medio de polimerización debe reducirse para producir polímeros de propileno con IFF más bajo, es decir, con peso molecular promedio más alto y cadenas de polímero más largas.

La polimerización del propileno se lleva a cabo de acuerdo con técnicas conocidas. La polimerización puede llevarse a cabo, por ejemplo, en propileno líquido como medio de reacción. También puede llevarse a cabo en un diluyente, tal como un hidrocarburo inerte (polimerización de suspensión) o en la fase de gas.

La distribución de peso molecular (DPM) producida inherentemente por un catalizador Ziegler-Natta depende en gran medida del donante de electrones interno. Los ftalatos y diéteres resultan en polímeros de propileno con una distribución de peso molecular más estrecha. Por otro lado, succinatos, di-cetonas y enamino-iminas conducen a polímeros de propileno con una distribución de peso molecular más amplia. En consecuencia, cuando se utiliza un catalizador Ziegler-Natta con un ftalato o un diéter como donante de electrones interno, la ampliación de la distribución de peso molecular se logra por polimerización en al menos dos reactores de polimerización secuenciales en series en una configuración bimodal. Los catalizadores Ziegler-Natta con un succinato, una di-cetona o una enamino-imina conducen a una distribución de peso molecular más amplia en configuración monomodal en un único

reactor de polimerización.

De esta forma, en una primera realización, cuando el donante de electrones interno es un ftalato o un diéter, el procedimiento de producción para los copolímeros de propileno heterofásicos, que comprende un homopolímero de propileno (PPH) y un caucho de etileno-propileno (EPR), en presencia de un catalizador de polimerización Ziegler-Natta, un alquilo de aluminio, un donante de electrones (DE) externo e hidrógeno que comprende las etapas de

- 5
- (a) polimerización del propileno para producir al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de diferentes índices del flujo fusión y combinación de las fracciones de homopolímero de propileno para obtener un homopolímero de propileno (PPH),
  - 10 (b) transferencia posterior del homopolímero de propileno obtenido en la etapa (a) a otro reactor de polimerización, y
  - (c) copolimerización del propileno y etileno para producir un caucho de etileno-propileno (EPR) en dicho reactor de polimerización.

15 Está claro para el experto en la técnica que en esta realización las etapas (a) y (c) pueden realizarse en más de un reactor de polimerización. Particularmente, la etapa (a) puede realizarse en más de dos reactores de polimerización. La etapa (c) puede realizarse en más de un reactor de polimerización.

20 En dicha primera realización, para la producción de los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención es esencial que el índice de fluidez de la fracción con el índice de fluidez más bajo esté en el intervalo de 0,5 dg/min a 1,5 dg/min, preferiblemente en el intervalo de 0,75 dg/min a 1,25 dg/min (medido de acuerdo con ISO 1133, condición L, 230°C, 2,16 kg). El peso molecular de las cadenas de polímero, y en consecuencia del fluidez del polímero de propileno, es regulado por la adición del hidrógeno y controlar la relación de las tasas de alimentación de propileno e hidrógeno.

25 En una segunda realización, cuando el donante de electrones interno es un succinato, una di-cetona o un enamino-imina, el procedimiento de producción para los copolímeros de propileno heterofásicos, que comprende un homopolímero de propileno (PPH) y un caucho de etileno-propileno (EPR), en presencia de un catalizador de polimerización Ziegler-Natta, un alquilo de aluminio, un donante de electrones (DE) externo e hidrógeno que comprende las etapas de

- 30
- (a) polimerización del propileno para producir un homopolímero de propileno que tiene una distribución de peso molecular (DPM) amplia,
  - (b) transferencia posterior del homopolímero de propileno obtenido en la etapa (a) a otro reactor de polimerización, y
  - (c) copolimerización del propileno y etileno para producir un caucho de etileno-propileno (EPR) en dicho reactor de polimerización.

35 Está claro para el experto en la técnica que en esta realización las etapas (a) y (c) pueden realizarse en más de un reactor de polimerización.

Las condiciones de polimerización, las tasas de alimentación de reactivos, etc., se fijan de forma tal que resulten en la producción de los copolímeros de propileno heterofásicos con las propiedades mencionadas anteriormente. Esto está dentro de las habilidades del experto en la técnica por lo que no es necesario dar más detalles.

40 Para la producción de copolímeros de propileno heterofásicos la polimerización preferiblemente se lleva a cabo en uno o más reactores de polimerización en serie, empleando propileno líquido como medio de reacción y luego en uno o más reactores de fase de gas en serie, como se realiza por ejemplo en una línea de producción de polímero de propileno en base a la tecnología Spheripol. Se prefiere producir un copolímero de propileno heterofásico secuencialmente en uno o más reactores a bucle y luego en uno o más reactores de fase de gas. Se prefiere más emplear un único reactor de fase de gas.

45 En caso de que el copolímero de propileno heterofásico sea producido en una línea de producción de polímero con tres reactores de polimerización, los primeros dos reactores se utilizan para polimerizar propileno para formar el homopolímero de polipropileno (PPH) y el tercer reactor se utiliza para copolimerizar propileno y etileno para producir el caucho de etileno-propileno (EPR). Preferiblemente, la contribución del primer reactor y el total del homopolímero de propileno está en el intervalo de 40% en peso a 60% en peso, preferiblemente en el intervalo de 45 % en peso a 55 % en peso y más preferiblemente en el intervalo de 45% en peso a 50% en peso.

50 Para la presente invención, preferiblemente se producen homopolímeros de propileno por polimerización en propileno líquido a temperaturas en el intervalo de 20°C a 100°C. Preferiblemente, las temperaturas están en el intervalo de 60°C a 80°C. La presión puede ser atmosférica o más alta. Preferiblemente es entre 25 y 50 bares.

Los copolímeros de propileno heterofásicos se recuperan en forma de polvo después del último de los reactores de polimerización secuencial y luego pueden peletizarse o granularse.

5 Los copolímeros de propileno heterofásicos pueden fundirse en un extrusor e inyectarse luego en un molde de inyección para formar un artículo moldeado por inyección, preferiblemente, una caja, pálet, IBC (recipiente a granel intermedio) o cubo.

### Ejemplos

Las ventajas de los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención con respecto a aquellos de la técnica anterior se muestran en los siguientes ejemplos.

### MÉTODOS DE ENSAYO

10 El fluidez (IFF) se mide de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, 230°C, 2,16 kg.

15 Los solubles en xileno (SX), es decir, la fracción soluble en xileno, se determinan de la siguiente forma: Se pesan en un matraz entre 4,5 y 5,5 g de polímero de propileno y se agregan 300 ml de xileno. El xileno se calienta bajo agitación hasta reflujo durante 45 minutos. Se continúa agitando durante 15 minutos exactamente sin calentamiento. Luego se coloca el matraz en un baño con termostato fijado hasta 25°C +/- 1 °C durante 1 hora. La solución se filtra a través de papel de filtro Whatman n° 4 y se recolectan exactamente 100 ml de disolvente. El disolvente luego se evapora y el residuo se seca y se pesa. El porcentaje de solubles en xileno ("SX"), es decir, la cantidad de la fracción soluble en xileno, se calcula luego de acuerdo con

$$\text{SX (en \% en peso)} = (\text{Peso del residuo} / \text{Peso total inicial de PP}) * 300$$

todos los pesos se expresan en la misma unidad, tal como, por ejemplo, en gramos.

20 Los insolubles en acetona (InsAc), es decir, la fracción soluble en acetona, se determinan de la siguiente forma: Se agitan 100 ml del filtrado de la solución en xileno (ver anteriormente) y 700 ml de acetona durante toda la noche a temperatura ambiente en un matraz sellado herméticamente, tiempo durante el cual se forma un precipitado. El precipitado se recoge sobre un filtro de malla de metal con un ancho de malla de 0,056 mm, se seca y se pesa. El porcentaje de insolubles en acetona ("InsAc"), es decir, la cantidad de la fracción insoluble en acetona, se calcula luego de acuerdo con

$$\text{InsAc (en \% en peso)} = (\text{Peso del residuo} / \text{Peso inicial de PP}) * 300$$

todos los pesos se expresan en la misma unidad, tal como, por ejemplo, en gramos.

La cantidad de caucho de etileno-propileno en copolímero de propileno heterofásico se determina como la fracción insoluble en acetona de la fracción soluble en xileno.

30 Los pesos moleculares y la distribución de peso molecular se determinan por Cromatografía de Exclusión de Tamaño (SEC) a alta temperatura (145°C). Se disuelve una muestra de PP de 10 mg en 10 ml de triclorobenceno (TCB, grado técnico) durante 1 hora. Las condiciones analíticas para el Alliance GPCV 2000 de WATERS son:

- Volumen : +/- 400 µl

- Temperatura de inyector: 140°C

35 - Columna y detector: 145°C

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

- Caudal: 1 ml/min

- Detector: Índice de refracción

- Calibración: Estándares estrechos de poliestireno

40 - Cálculo: En base a la relación de Mark-Houwink ( $\log(M_{PP}) = \log(M_{PS}) - 0,25323$ )

El contenido total de etileno (% de C<sub>2</sub>) se determina por análisis NMR de los granulados de acuerdo con el método descrito por G.J. Ray et al. en *Macromolecules*, vol. 10, n°4, 1977, págs. 773-778.

45 La viscosidad intrínseca del homopolímero de propileno (PPH) se determina en una muestra recolectada de PPH producido al final del procedimiento de homopolimerización. La viscosidad intrínseca se determina en un viscosímetro capilar en tetralina a 135°C.

La viscosidad intrínseca del caucho de etileno-propileno (EPR) se determina utilizando la fracción insoluble en

acetona de la fracción soluble en xileno del copolímero de propileno heterofásico. La viscosidad intrínseca se determina en un viscosímetro capilar en tetralina a 135°C.

El módulo de flexión se midió de acuerdo con ISO 178 a 23°C.

5 La resistencia al impacto Izod con entalla se midió de acuerdo con ISO 180 a la temperatura indicada en las tablas dadas más adelante.

#### COPOLÍMEROS DE PROPILENO HETEROFÁSICOS

10 Los copolímeros de propileno heterofásicos utilizados en los ejemplos se produjeron en una planta industrial de polimerización del propileno que tiene dos reactores en bucle y un reactor de fase de gas (GPR) en serie. Como catalizador se utilizó un catalizador Ziegler-Natta con un ftalato como donante interno. El donante externo fue (ciclopentilo)<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (denominado "donante D"). Otras condiciones de polimerización se proporcionan en la tabla 1. Las propiedades de homopolímero de propileno (PPH) y el caucho de etileno-propileno (EPR) se proporcionan en la tabla 2.

15 Después de su recuperación del reactor de fase de gas, a los copolímeros de propileno heterofásicos se les agregó como aditivo un antiácido, un agente antiestático, un agente nucleante y una cantidad suficiente de antioxidantes. Las propiedades de los copolímeros de propileno heterofásicos se proporcionan en la tabla 3.

Tabla 1

	Unidad	Ejemplo 1	Ej. Comp 1
Catalizador		Ftalato	Ftalato
Donante externo (DE)		D	D
Activación del catalizador			
TEAUPropileno	g/kg	0,14	0,14
TEAUED	g/g	5	5
Bucle 1 – PPH			
Hidrógeno	vpm	450	1950
Bucle de contribución1	%	48	62
IFF	dg/min	1,0	6,0-7,0
Bucle 2 – PPH			
Hidrógeno	vpm	15000	1950
Relación del IFF = $IFF_{\text{Bucle 2}} / IFF_{\text{Bucle 1}}$		35	1
GPR – EPR			
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> (en %vol)		0,05	0,05
C <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> (en %vol)		0,42	0,42

Tabla 2

	Unidad	Ejemplo 1	Ej. Comp 1
PPH			
IFF	dg/m en	6,0-7,0	6,0-7,0
Solubles en xileno	% en peso	2,1	2,2
$\eta_{\text{PPH}}$	dl/g	1,8	1,8

EPR	$\eta_{EPR}$	dl/g	3,0	3,0
-----	--------------	------	-----	-----

Tabla 3

	Unidad	Ejemplo 1	Ej. Comp 1
IFF	dg/m en	3,0	3,5
Contenido de C <sub>2</sub>	% en peso	8,9	8,3-9,3
Contenido insoluble en acetona	% en peso	15,2	14,9
PPH de solubles en xileno	% en peso	2,1	2,2
SEC (granulados)			
	N <sub>m</sub> kDa	35	42
	P <sub>m</sub> kDa	450	360
	M <sub>z</sub> kDa	2750	1600
	P <sub>m</sub> /N <sub>m</sub>	12,8	8,5
Módulo de flexión	MPa	1470	1400
Izod, con entalla a 23°C	kJ/m <sup>2</sup>	16	16

- 5 Los resultados muestran que los presentes inventores lograron exitosamente aumentar el módulo de flexión del copolímero de propileno heterofásico manteniendo al mismo tiempo la resistencia al impacto original. Por lo tanto, el copolímero de propileno heterofásico de la presente invención permite bajar el calibre sin perder las propiedades del artículo terminado.

#### COMPORTAMIENTO DE FLUENCIA

- 10 Los copolímeros de propileno heterofásicos del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 se utilizaron para moldear por inyección cajas de VDA RL-KLT con un peso de 1,82 kg y dimensiones nominales de 594 mm por 396 mm.

Se sometió una caja de cada copolímero de propileno heterofásico a una prueba de fluencia con un "Sistema KLT" VDA 4500. Las pruebas se realizaron cargando las cajas con un peso de 20 kg y tomando las medidas de deformación del fondo antes de la carga, 24 horas y 96 horas después de la carga, y nuevamente directamente y 96 horas después de quitar la carga.

- 15 Los resultados para la deformación del fondo, proporcionados en mm con respecto a la línea cero, se indican en la tabla.

Tabla 4

	Unidad	Ejemplo 1	Ej. Comp 1
Antes de la carga	mm	2,5	2,5
Después de la carga			
Inmediatamente	mm	-6,0	-6,5
24 h	mm	-9,0	-9,5
96 h	mm	-9,5	-10,5
Después de quitar la carga			

## ES 2 379 037 T3

Inmediatamente	mm	-4,5	-5,5
48 h	mm	1,0	-1,0

5 Los resultados de las pruebas de fluencia que se produjo en la caja con el copolímero de propileno heterofásico de acuerdo con la presente invención mejoraron el comportamiento de fluencia en las cajas. Comparada con el copolímero de propileno heterofásico de la técnica anterior, la caja demostró deformación reducida en el fondo, sorpresivamente la diferencia entre los copolímeros de propileno heterofásicos de la técnica anterior y la presente invención se hizo más pronunciada cuanto más tiempo procedieron las pruebas. Es más sorprendente aun que el copolímero de propileno heterofásico de la presente invención mostró una recuperación mucho más alta que el copolímero de propileno heterofásico de la técnica anterior. De esta forma, los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención son particularmente bien apropiados para artículos que requieren un buen comportamiento de fluencia.

10

## REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de propileno heterofásico que comprende
    - (i) un homopolímero de propileno (PPH), y
    - (ii) de 12,0 % en peso a 18,0 % en peso de un caucho de etileno propileno (EPR), en el que el copolímero de propileno heterofásico tiene un índice de fluidez en el intervalo de 2,0 dg/min a 6,0 dg/min (medido de acuerdo con ISO 1133, condición L, 230°C, 2,16 kg), una distribución de peso molecular  $P_m/N_m$  de 11,0 o más (según se mide en granulados) y un contenido total de etileno en el intervalo de 6,0 % en peso a 11,0 % en peso con respecto al peso total del copolímero de propileno heterofásico, y en el que el caucho de etileno propileno (EPR) tiene una viscosidad intrínseca (medida en tetralina a 135°C) en el intervalo de 2,0 dl/g a 4,0 dl/g.
  2. Un copolímero de propileno heterofásico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la EPR, determinada como la fracción insoluble en acetona de la fracción soluble en xileno, está presente en una cantidad de 13,0 % en peso a 17,0 % en peso.
  3. Un copolímero de propileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el homopolímero de propileno (PPH) comprende al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de diferente índice de fluidez (medido de acuerdo con ISO 1133, condición L, 230°C, 2,16 kg) y la fracción con el índice de fluidez más bajo tiene un índice de fluidez en el intervalo de 0,50 dg/min a 1,50 dg/min.
  4. Un copolímero de propileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el homopolímero de propileno (PPH) tiene un índice de fluidez en el intervalo de 5,0 dg/min a 8,0 dg/min.
  5. Un copolímero de propileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el homopolímero de propileno (PPH) y el copolímero de etileno-propileno (EPR), cuando se toman juntos, comprenden al menos 90,0 % en peso del copolímero de propileno heterofásico.
  6. Un copolímero de propileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un agente nucleante.
  7. Un artículo que comprende el copolímero de propileno heterofásico de las reivindicaciones 1 a 6.
  8. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el artículo es una caja, un pálet, un IBC o un cubo.
  9. Un procedimiento para la producción de un copolímero de propileno heterofásico, comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico
    - (i) un homopolímero de propileno (PPH), y
    - (ii) de 12,0 % en peso a 18,0 % en peso de un caucho de etileno propileno (EPR), en presencia de un catalizador de polimerización Ziegler-Natta, un alquilo de aluminio, un donante de electrones externo e hidrógeno, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
      - (a) polimerización del propileno para producir un homopolímero de propileno (PPH),
      - (b) transferencia posterior del homopolímero de propileno obtenido en la etapa (a) a otro reactor de polimerización, y
      - (c) copolimerización del propileno y etileno para producir un caucho de etileno-propileno (EPR) en dicho reactor de polimerización,
- en el que el copolímero de propileno heterofásico tiene un índice de fluidez (medido de acuerdo con ISO 1133, condición L, 230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 2,0 dg/min a 6,0 dg/min, una distribución de peso molecular  $P_m/N_m$  de 11,0 o más (medido en granulados) y un contenido total de etileno en el intervalo de 6,0 % en peso a 11,0 % en peso con respecto al peso total del copolímero de propileno heterofásico,
- en el que la EPR tiene una viscosidad intrínseca (medida en tetralina a 135°C) en el intervalo de 2,0 dl/g a 4,0 dl/g.
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el copolímero de propileno heterofásico se define también por cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6.
  11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en el que el catalizador de polimerización Ziegler-Natta comprende un donante interno seleccionado del grupo que consiste en ftalatos, diéteres y mezclas de estos, caracterizado este procedimiento además porque la etapa (a) es la siguiente
    - (a) polimerización del propileno para producir al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de diferentes índices de fluidez, en el que la fracción con el índice de fluidez más bajo tiene un índice de fluidez en el intervalo de 0,50 dg/min a 1,50 dg/min, medido de acuerdo con ISO 1133,

condición L, 230°C, 2,16 kg, y combinación de las fracciones de homopolímero de propileno para obtener un homopolímero de propileno (PPH).

**12.** Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, que incluye además las etapas de

(d) fusión del copolímero de propileno heterofásico en un extrusor, y

5 (e) inyección del copolímero de propileno heterofásico fundido en un molde de inyección para formar un artículo moldeado por inyección.