

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 374**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2011 E 11740911 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2601260**

54 Título: **Copolímero de propileno heterofásico con un equilibrio excelente de comportamiento ante impactos/rigidez**

30 Prioridad:

06.08.2010 EP 10172178

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

09.04.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TRANNINGER, CORNELIA;
DOSHEV, PETAR;
POTTER, ELISABETH;
GSELLMANN, GUENTER y
LESKINEN, PAULI**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 533 374 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 heterofásico con un equilibrio excelente de comportamiento ante impactos/rigidez

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un nuevo copolímero de propileno heterofásico (HECO), a su fabricación y a su uso.

10 **[0002]** Los copolímeros de propileno heterofásicos son bien conocidos en la técnica. Dichos copolímeros de propileno heterofásicos comprenden una matriz que es o bien un homopolímero de propileno o bien un copolímero de propileno aleatorio en el cual se dispersa un copolímero elastomérico. Así, la matriz de polipropileno contiene inclusiones dispersadas (finamente) que no forman parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico. El término inclusión indica que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico, siendo visibles dichas inclusiones, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerzas de barrido.

15 **[0003]** Una de las aplicaciones de los copolímeros de propileno heterofásicos es su uso como material de envasado. En este segmento del mercado, la reducción del espesor y el aligeramiento del peso son una necesidad comercial recurrente, ya que permiten ahorros de energía y de material. Para proporcionar un material dotado de estas características, es necesario desarrollar un material de alta rigidez con buenas propiedades ante impactos. La rigidez elevada permite grosores menores de las paredes. Además, es posible una reducción del tiempo de los ciclos ya que se alcanza una cierta rigidez necesaria para desmoldear la muestra con tiempos de enfriamiento más cortos. No obstante, es necesario que el comportamiento ante impactos, el cual determina el rendimiento de la aplicación, tal como la altura de caída, permanezca en un nivel alto. Adicionalmente, los materiales deberían presentar una alta flexibilidad ya que, de lo contrario, no es posible un moldeo por inyección de la muestra con un grosor delgado de la pared. Los materiales de alta fluidez presentan generalmente una alta rigidez debido a las cadenas poliméricas más cortas las cuales presentan menos defectos estereoquímicos. No obstante, el comportamiento ante impactos se reduce debido a cadenas poliméricas más cortas que forman menos entrelazamientos.

20 **[0004]** Así, el objetivo de la presente invención es obtener un material de flexibilidad y rigidez elevadas y con un buen comportamiento ante impactos.

25 **[0005]** El hallazgo de la presente invención consiste en que el material debe ser un copolímero de propileno heterofásico que comprende una matriz de polipropileno que comprende tres fracciones de polipropileno, en donde dichas tres fracciones de polipropileno difieren en cuanto al índice de fluidez MFR_2 (230 °C) y una de dichas fracciones de polipropileno tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, por debajo de 15 g/10 min, en donde además el copolímero de propileno elastomérico tiene una viscosidad intrínseca bastante alta, es decir, la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico tiene una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la ISO 1628-1, (a 135 °C en decalina), de por lo menos 2,0 dl/g.

30 **[0006]** Por lo tanto, la presente invención se refiere a un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende

35 (a) una matriz (M) que es un polipropileno (PP), comprendiendo dicho polipropileno (PP) por lo menos tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), diferenciándose entre sí las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) por el índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, y presentando por lo menos una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min,
y
(b) un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M),

40 en donde

45 (i) dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, igual o superior a 20,0 g/10 min, y
(ii) la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la ISO 1628-1 (a 135°C en decalina), igual o superior a 2,0 dl/g.

50 **[0007]** Preferentemente, el polipropileno (PP) es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) o un homopolímero de propileno (H-PP), prefiriéndose este último. Aún más preferentemente, el polipropileno (PP) comprende, como componentes poliméricos, solamente las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3).

55 **[0008]** Sorprendentemente, se ha observado que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se caracteriza por un muy buen equilibrio de rigidez/comportamiento ante impactos (véanse los ejemplos).

[0009] En lo sucesivo se describe la invención de forma más detallada.

[0010] Un copolímero de propileno heterofásico (HECO) según esta invención comprende un polipropileno (PP), como matriz (M), y dispersado en el mismo un copolímero de propileno elastomérico (EC). Así, la matriz de polipropileno (PP) contiene inclusiones dispersadas (finamente) que no forman parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (EC). El término inclusión indica que la matriz (M) y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico (HECO), siendo visibles dichas inclusiones, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerzas de barrido.

[0011] Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) según esta invención comprende, como componentes poliméricos, únicamente el polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EC). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede contener otros aditivos aunque no otro polímero en una cantidad que supere el 2,0% en peso, más preferentemente que supere el 1,0% en peso, por ejemplo que supere el 0,5% en peso, sobre la base del copolímero de propileno heterofásico (HECO) total. Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno el cual es un producto de reacción intermedia obtenido por la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO) (véase más adelante de forma más detallada). Por consiguiente, se valora en particular que el presente copolímero de propileno heterofásico (HECO) contenga solamente la matriz de polipropileno (PP), el copolímero de propileno elastomérico (EC) y opcionalmente polietileno en cantidades que se mencionan en este párrafo.

[0012] Uno de los aspectos de la presente invención es que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se caracteriza por un índice de fluidez bastante alto. El índice de fluidez depende principalmente del peso molecular medio. Esto es debido al hecho de que las moléculas largas confieren al material una menor tendencia a fluir que las moléculas cortas. Un aumento del peso molecular significa una reducción del valor de MFR. El índice de fluidez (MFR) se mide en g/10 min del polímero descargado a través de una matriz definida, bajo condiciones especificadas de temperatura y presión y con la medición de la viscosidad del polímero en la que, a su vez, para cada tipo de polímero, influye principalmente su peso molecular aunque también su grado de ramificación. El índice de fluidez medido bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) se indica como MFR₂ (230°C). Por consiguiente, se prefiere que, en la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga un MFR₂ (230 °C) igual o superior a 20 g/10 min, más preferentemente igual o superior a 25,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 25,0 y 200,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre 25,0 y 180 g/10 min, como en el intervalo de entre 30,0 y 150 g/10 min.

[0013] Preferentemente, se desea que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea termomecánicamente estable. Por consiguiente, se valora que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga una temperatura de fusión de por lo menos 160 °C, más preferentemente de por lo menos 162°C, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 163 y 170°C.

[0014] Adicionalmente, se prefiere que la temperatura de cristalización del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea por lo menos 120 °C, más preferentemente por lo menos 122 °C, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 120 y 135 °C.

[0015] El copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende, aparte de propileno, también comonómeros. Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende, aparte de propileno, etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂. Por consiguiente, la expresión "copolímero de propileno" según esta invención se entiende como un polipropileno que comprende, preferentemente está compuesto por, unidades obtenibles a partir de

(a) propileno

y

(b) etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂.

[0016] Así, los copolímeros de propileno según esta invención, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (HECO), las fracciones de copolímero de propileno aleatorio de la matriz, y el copolímero de propileno elastomérico (EC), comprenden monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, los copolímeros de propileno según esta invención comprenden, especialmente están compuestos por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, los copolímeros de propileno de esta invención comprenden – aparte de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, los copolímeros de propileno según esta invención comprenden unidades obtenibles solamente a partir de etileno y propileno. Todavía más preferentemente, las fracciones de copolímero de propileno aleatorio de la matriz – en caso de que estén presentes – así como el copolímero de propileno elastomérico (EC) contienen los mismos comonómeros, como etileno.

- [0017]** Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) es preferentemente un caucho de etileno-propileno (EPR), mientras que el polipropileno (PP) es o bien un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) o bien un homopolímero de propileno (H-PP), prefiriéndose este último.
- 5 **[0018]** Adicionalmente, se valora que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga preferentemente un contenido de comonómeros igual o inferior al 10% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 2,0 y el 10,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 3,0 y el 9,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 3,5 y el 7,0% en peso.
- 10 **[0019]** La fracción de solubles en xileno en frío (XCS), medida de acuerdo con la ISO6427 (23 °C), del copolímero de propileno heterofásico (HECO), está preferentemente por debajo del 20,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 5,0 y el 20,0% en peso, por ejemplo en el intervalo de entre el 9,0 y el 18,0% en peso.
- 15 **[0020]** El copolímero de propileno heterofásico (HECO) queda definido en particular por la matriz (M) y el copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en la misma. Por consiguiente, a continuación se definen de forma más detallada los dos componentes.
- 20 **[0021]** La matriz (M) es un polipropileno (PP), más preferentemente un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) o un homopolímero de propileno (H-PP), prefiriéndose especialmente este último.
- [0022]** Por consiguiente, el contenido de comonómeros del polipropileno (PP) es igual o inferior al 1,0% en peso, aún más preferentemente no superior al 0,8% en peso, todavía más preferentemente no superior al 0,5% en peso, por ejemplo no superior al 0,1% en peso.
- 25 **[0023]** Tal como se ha mencionado anteriormente, el polipropileno (PP) es preferentemente un homopolímero de propileno (H-PP).
- 30 **[0024]** El homopolímero de polipropileno de la expresión según se usa en la totalidad de la presente invención se refiere a un polipropileno que está compuesto sustancialmente, es decir, igual o por debajo del 99,9% en peso, por unidades de propileno. En una realización preferida, en el homopolímero de propileno son detectables solamente unidades de propileno. El contenido de comonómeros se puede determinar por espectroscopia infrarroja con FT, según se describe posteriormente en la sección de ejemplos.
- 35 **[0025]** En caso de que el polipropileno (PP) sea un copolímero de propileno aleatorio (R-PP), se valora que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprenda monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , en particular etileno y/o α -olefinas C_4 a C_8 , por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) según esta invención comprende, especialmente está compuesto por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de esta invención comprende – además de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente.
- 40 **[0026]** Adicionalmente, se valora que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tenga preferentemente un contenido de comonómeros en el intervalo de entre más del 0,1 y el 2,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre más del 0,1 y el 1,6% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 0,1 y el 1,0% en peso.
- 45 **[0027]** El término “aleatorio” indica que los comonómeros del copolímero de propileno (R-PP), así como del primer copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), el segundo copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) y el tercer copolímero de propileno aleatorio (R-PP3), están distribuidos aleatoriamente dentro de los copolímeros de propileno. El término aleatorio se entiende de acuerdo con el IUPAC (Glosario de términos básicos en la ciencia de polímeros; recomendaciones IUPAC 1996).
- 50 **[0028]** Tal como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez bastante alto. Por consiguiente, se cumple lo mismo para su matriz (M), es decir, el polipropileno (PP). Así, se prefiere que el polipropileno (PP) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 30,0 y 500,0 g/10 min, más preferentemente de entre 40,0 y 400,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 50,0 y 300,0 g/10 min.
- 55 **[0029]** Además, se valora que la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) se caracterice por una distribución de pesos moleculares moderadamente amplia. Por consiguiente, se valora que la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO), es decir, el polipropileno (PP), tenga una distribución de pesos moleculares (MWD) igual o inferior a 8,0, preferentemente igual o inferior a 7,0, más preferentemente en el intervalo de entre 3,0 y 7,0, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 3,5 y 6,5.
- 60

[0030] Adicionalmente, el polipropileno (PP) se puede definir por su peso molecular. Así, se valora que el polipropileno (PP) tenga un peso molecular medio en peso (M_w), medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC; ISO 16014-4:2003), igual o inferior a 175 kg/mol, más preferentemente igual o inferior a 165 kg/mol, aún más preferentemente en el intervalo de entre 75 y 160 kg/mol, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 80 y 150 kg/mol.

[0031] El contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del polipropileno (PP) es bastante moderado. Por consiguiente, el contenido de solubles en xileno en frío (XCS), medido de acuerdo con la ISO 6427 (23 °C), es preferentemente igual o inferior al 3,5% en peso, más preferentemente igual o inferior al 3,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 3,0% en peso, por ejemplo en el intervalo de entre el 0,5 y el 2,8% en peso.

[0032] Tal como se ha indicado anteriormente, el polipropileno (PP) comprende por lo menos tres, más preferentemente comprende tres, aún más preferentemente está compuesto por tres, fracciones de polipropileno (PP1), (PP2), y (PP3), diferenciándose entre sí las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2), y (PP3) por el índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133.

[0033] Una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), preferentemente la tercera fracción de polipropileno (PP3), tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 15,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 13,0 g/10 min. Todavía más preferentemente, la fracción de polipropileno con el índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min, es decir, en el intervalo de entre 2,0 y 15,0 g/10 min, por ejemplo en el intervalo de entre 2,0 y 13,0 g/10 min, es la fracción de polipropileno con el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) más bajo de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), preferentemente de todas las fracciones de polipropileno presentes, del polipropileno (PP). Por consiguiente, en una realización preferida, la tercera fracción de polipropileno (PP3) tiene el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) más bajo de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2), y (PP3), en donde el índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de la tercera fracción de polipropileno (PP3) está en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 15,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 13,0 g/10 min.

[0034] Además del requisito de que una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) deba tener un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min, se prefiere que otra fracción de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 80,0 y 500,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 150,0 y 450,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 200,0 y 450,0 g/10 min. En particular, la primera fracción de polipropileno (PP1) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 80,0 y 500,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 150,0 y 450,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 200,0 y 450,0 g/10 min.

[0035] En una realización preferida, la fracción de polipropileno restante de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), preferentemente la segunda fracción de polipropileno (PP2), tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 20,0 y 300,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 30,0 y 250,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 40,0 y 200,0 g/10 min.

[0036] Preferentemente, el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) disminuye de la primera fracción de polipropileno (PP1) a la tercera fracción de polipropileno (PP3). Por consiguiente, la relación entre el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la tercera fracción de polipropileno (PP3) [$MFR(PP1) / MFR(PP3)$] es preferentemente por lo menos 5, más preferentemente por lo menos 10, aún más preferentemente por lo menos 15 y/o la relación entre el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) de la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3) [$MFR(PP2) / MFR(PP3)$] es preferentemente por lo menos 1,3, más preferentemente por lo menos 2,0, aún más preferentemente por lo menos 3,0.

[0037] En otra realización preferida, el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) disminuye de la primera fracción de polipropileno (PP1) a la segunda fracción de polipropileno (PP2) y de la segunda fracción de polipropileno (PP2) a la tercera fracción de polipropileno (PP3). Por consiguiente, la segunda fracción de polipropileno (PP2) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) menor que la primera fracción de polipropileno (PP1) pero un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) mayor que la tercera fracción de polipropileno (PP3).

[0038] Así, la tercera fracción de polipropileno (PP3) tiene el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) más bajo de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), más preferentemente de todos los polímeros presentes en el polipropileno (PP).

[0039] Preferentemente, por lo menos una de las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) es un homopolímero de propileno, incluso más preferentemente todas las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) son homopolímeros de propileno.

5 **[0040]** Así, en una realización preferida la matriz (M), es decir, el polipropileno (PP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende

(a) una primera fracción de polipropileno (PP1) que es un primer homopolímero de propileno (H-PP1) de un primer copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),

10 (b) una segunda fracción de polipropileno (PP2) que es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2) o un segundo copolímero de propileno aleatorio (R-PP2),

(c) una tercera fracción de polipropileno (PP3) que es un tercer homopolímero de propileno (H-PP3) o un tercer copolímero de propileno aleatorio (R-PP3),

15 con la condición de que por lo menos una de las tres fracciones PP1, PP2 y PP3 es un homopolímero de propileno, preferentemente por lo menos la primera fracción de polipropileno (PP1) es un homopolímero de propileno, más preferentemente la totalidad de las tres fracciones (PP1), (PP2), y (PP3) son homopolímeros de propileno.

20 **[0041]** Tal como se ha mencionado anteriormente, se prefiere en particular que por lo menos la primera fracción de polipropileno (PP1) sea un homopolímero de propileno, un denominado primer homopolímero de propileno, (H-PP1). Incluso más preferentemente, esta primera fracción de polipropileno (PP1) tiene el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) más alto de los tres polipropilenos (PP1), (PP2), y (PP3).

25 **[0042]** Todavía más preferentemente, además de la primera fracción de polipropileno (PP1), o bien la segunda fracción de polipropileno (PP2) o bien la tercera fracción de polipropileno (PP3) es un homopolímero de propileno. En otras palabras, se prefiere que el polipropileno (PP) comprenda, preferentemente esté compuesto por, solamente una fracción de polipropileno que es un copolímero de propileno aleatorio. Por consiguiente, o bien la segunda fracción de polipropileno (PP2) es un homopolímero de propileno, el denominado segundo homopolímero de propileno (H-PP2), o bien la tercera fracción de polipropileno (PP3) es un homopolímero de propileno, el denominado tercer homopolímero de propileno (H-PP3).

30 **[0043]** Se prefiere especialmente que las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), todas ellas, sean homopolímeros de propileno.

35 **[0044]** A continuación se describirán de forma más detallada las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2), y (PP3).

[0045] Tal como se ha mencionado anteriormente, las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2), y (PP3) pueden ser homopolímeros de propileno o copolímeros de propileno aleatorios. En cualquier caso, el contenido de comonómeros será bastante bajo para cada una de las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3). Por consiguiente, el contenido de comonómeros de cada una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2), y (PP3) no es superior al 1,0% en peso, aún más preferentemente no superior al 0,8% en peso, todavía más preferentemente no superior al 0,5% en peso. En el caso de las fracciones de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3), se valora que el contenido de comonómeros para cada una de las fracciones de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) esté en el intervalo de entre más del 0,2 y el 3,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre más del 0,2 y el 2,5% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 0,2 y el 2,0% en peso.

50 **[0046]** En relación con los comonómeros usados en el primer copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), el segundo copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), y el tercer copolímero de propileno aleatorio (R-PP3), se remite a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (HECO). Por consiguiente, (R-PP1), (R-PP2), y (R-PP3) comprenden de forma independientemente mutua monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, (R-PP1), (R-PP2), y (R-PP3) comprenden de forma independientemente mutua, especialmente están compuestos, de forma independientemente mutua, por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) comprenden de forma independientemente mutua – aparte de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, (R-PP1), (R-PP2), y (R-PP3) tienen, aparte de propileno, los mismos comonómeros. Así, en una realización especialmente preferida, (R-PP1), (R-PP2), y (R-PP3) comprenden unidades obtenibles a partir de solamente metileno y propileno.

60 **[0047]** Tal como se ha mencionado anteriormente, la primera fracción de polipropileno (PP1) es una fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) o una fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), prefiriéndose esta última.

[0048] El contenido de solubles en xileno en frío (XCS), medido de acuerdo con la ISO 6427, (23 °C), de la primera fracción de polipropileno (PP1) es preferentemente igual o inferior al 4,0% en peso, más preferentemente igual o inferior al 3,5% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 0,8 y el 4,0% en peso, por ejemplo en el intervalo de entre el 0,8 y el 3,0% en peso.

[0049] Tal como se ha mencionado anteriormente, la primera fracción de polipropileno (PP1) se caracteriza por un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) bastante alto. Por consiguiente, se valora que el índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, sea igual o superior a 80,0 g/10 min, preferentemente igual o superior a 150,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 150,0 y 500,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 150,0 y 450,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre 200,0 y 450,0 g/10 min.

[0050] De forma alternativa o adicional, la primera fracción de polipropileno (PP1) queda definida por un peso molecular bajo. Así, se valora que la primera fracción de polipropileno (PP1) tenga un peso molecular medio en peso (Mw), medido por cromatografía de permeación en gel (GPC; ISO 16014-4:2003) igual o inferior a 130 kg/mol, más preferentemente igual o inferior a 110 kg/mol, aún más preferentemente en el intervalo de entre 72 y 110 kg/mol, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 75 y 100 kg/mol.

[0051] La segunda fracción de polipropileno (PP2) puede ser o bien una fracción de copolímero de propileno aleatorio (segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2)) o bien una fracción de homopolímero de propileno (una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2)), prefiriéndose esta última.

[0052] El contenido de solubles en xileno en frío (XCS), medido de acuerdo con la ISO 6427 (23 °C), de la segunda fracción de polipropileno (PP2) es preferentemente igual o inferior al 4,0% en peso, más preferentemente igual o inferior al 3,5% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 0,8 y el 4,0% en peso, por ejemplo en el intervalo de entre el 0,8 y el 3,0% en peso.

[0053] Tal como se ha mencionado anteriormente, la segunda fracción de polipropileno (PP2) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) que es superior al de la tercera fracción de polipropileno (PP3). Por otro lado, el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de la primera fracción de polipropileno (PP1) puede ser superior o también igual, preferentemente superior, al índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de la segunda fracción de polipropileno (PP2). Por consiguiente, se valora que la segunda fracción de polipropileno (PP2) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 20,0 y 300,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 30,0 y 250,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 40,0 y 200,0 g/10 min.

[0054] La tercera fracción de polipropileno (PP3) puede ser o bien una fracción de copolímero de propileno aleatorio (tercera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP3)) o bien una fracción de homopolímero de propileno (una tercera fracción de homopolímero de propileno (H-PP3)), prefiriéndose esta última.

[0055] El contenido de solubles en xileno en frío (XCS), medido de acuerdo con la ISO 6427 (23 °C), de la tercera fracción de polipropileno (PP3) es preferentemente igual o inferior al 4,0% en peso, más preferentemente igual o inferior al 3,5% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 0,8 y el 4,0% en peso, por ejemplo en el intervalo de entre el 0,8 y el 3,0% en peso.

[0056] Tal como se ha mencionado anteriormente, el tercer polipropileno (PP3) tiene preferentemente el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) más bajo de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2), y (PP3), más preferentemente el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) más bajo de las fracciones poliméricas presentes en el polipropileno (PP). Por consiguiente, se valora que el tercer polipropileno (PP3) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 15,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 13,0 g/10 min.

[0057] Se pueden obtener resultados especialmente buenos en caso de que haya presentes fracciones individuales en cantidades específicas. Por consiguiente, se prefiere que la cantidad de la fracción de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min (preferentemente en el intervalo de 2,0 y 15,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 13,0 g/10 min), preferentemente la cantidad de la tercera fracción de polipropileno (PP3), esté en el intervalo de entre el 15,0 y el 60,0% en peso basándose, más preferentemente, en el intervalo de entre el 20,0 y el 40,0% en peso, en la cantidad total del polipropileno (PP), preferentemente basándose en la cantidad de las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2), y (PP3) juntas.

[0058] Se valora además que la cantidad de la fracción de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 150,0 y 500,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 150,0 y 450,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 200,0 y 450,0 g/10 min, preferentemente de la primera fracción de polipropileno (PP1), esté en el intervalo de entre el 20,0 y el 65,0% en peso, preferentemente en

el intervalo de entre el 35,0 y el 55,0% en peso, basándose en la cantidad total del polipropileno (PP), preferentemente basándose en la cantidad de las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) juntas.

[0059] Finalmente, la fracción restante de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2), y (PP3), preferentemente la segunda fracción de polipropileno (PP2) está presente en el intervalo de entre el 20,0 y el 50,0% en peso, preferentemente en el intervalo de entre el 25,0 y el 45,0% en peso, basándose en la cantidad total del polipropileno (PP), preferentemente basándose en la cantidad de las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) juntas.

[0060] Por consiguiente, en una realización preferida, la relación en pesos [PP3/PP1] de la fracción de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min, preferentemente de la tercera fracción de polipropileno (PP3), y la fracción de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 150,0 y 500,0 g/10 min, preferentemente de la primera fracción de polipropileno (PP1), está en el intervalo de entre 15/85 y 75/25, más preferentemente en el intervalo de entre 25/75 y 55/45.

[0061] Se pueden lograr resultados muy buenos en caso de que el polipropileno (PP) comprenda

- (a) entre un 20,0 y un 65,0% en peso, preferentemente entre un 35,0 y un 55,0% en peso, del primer polipropileno (PP1),
- (b) entre un 20,0 y un 50,0% en peso, preferentemente entre un 25,0 y un 45,0% en peso, del segundo polipropileno (PP2), y
- (c) entre un 15,0 y un 60,0% en peso, preferentemente entre un 20,0 y un 40,0% en peso, del tercer polipropileno (PP3), basándose en la cantidad total de la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2), y la tercera fracción de polipropileno (PP3).

[0062] Preferentemente, el polipropileno (PP) se produce en un proceso de polimerización secuencial, preferentemente según se describe de forma detallada más adelante. Por consiguiente, las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2), y (PP3) son una mezcla íntima, la cual no se puede obtener mediante mezclado mecánico.

[0063] Otro componente esencial del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en la matriz, es decir, en el polipropileno (PP). En relación con los comonómeros usados en el copolímero de propileno elastomérico (EC), se remite a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (HECO). Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende, especialmente está compuesto por monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende – aparte de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. Así, en una realización especialmente preferida, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende unidades obtenibles a partir de solamente etileno y propileno.

[0064] Las propiedades del copolímero de propileno elastomérico (EC) influyen principalmente en el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) así como en la fase amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) final. Por lo tanto, según la presente invención, la fase amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) se considera como el copolímero de propileno elastomérico (EC) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

[0065] Por consiguiente, un requisito importante de la presente invención es que el copolímero de propileno elastomérico (EC) tenga un peso molecular medio en peso bastante alto. Valores altos de la viscosidad intrínseca (IV) reflejan un peso molecular medio en peso alto. Por lo tanto, se valora que la fase amorfa (AM) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la ISO 1628-1 (a 135 °C en decalina), igual o superior a 2,0 dl/g, más preferentemente igual o superior a 2,4 dl/g, es decir, 2,5 dl/g, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 2,4 y 5,0 dl/g, es decir, entre 2,5 y 5,0 dl/g, por ejemplo en el intervalo de entre 2,4 y 4,0, es decir, entre 2,5 y 4,0 dl/g.

[0066] El contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, dentro del copolímero de propileno elastomérico (EC) es comparativamente bajo. Por consiguiente, en una realización preferida, el contenido de comonómeros, más preferentemente el contenido de etileno, de la fase amorfa (AM) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es inferior al 45,0% en peso, más preferentemente inferior al 42,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 25,0 y el 45,0% en peso, por ejemplo entre el 30,0 y el 42,0% en peso.

[0067] El copolímero de propileno heterofásico (HECO) según esta invención comprende preferentemente

(a) entre un 80,0 y un 94,0% en peso, más preferentemente entre un 83,0 y un 94,0% en peso, del polipropileno (PP), y

(b) entre un 6,0 y un 20,0% en peso, más preferentemente entre un 6,0 y un 17,0% en peso, del copolímero elastomérico (EC), basándose en la cantidad total del polipropileno (PP) y el copolímero elastomérico (EC), en donde la cantidad del copolímero elastomérico (EC) se corresponde con la cantidad de la fracción amorfa (AM) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS).

[0068] Finalmente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de la presente invención preferentemente se caracteriza de forma adicional por al menos una de las siguientes características: resistencia al calor (Vicat B), solubles en hexano, módulo de tracción y resistencia al impacto. Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) según la presente invención tiene preferentemente

(i) una resistencia al calor, medida de acuerdo con la Vicat B, superior a 78 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 79 y 90 °C, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 80 y 88 °C,

y/o
(ii) solubles en hexano, medidos de acuerdo con la FDA, inferiores al 3,6% en peso, más preferentemente entre el 1,5 y por debajo del 3,6% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 2,0 y el 3,3% en peso,

y/o
(iii) un módulo de tracción, medido de acuerdo con la ISO 527-2, de por lo menos 1.600 MPa, más preferentemente de por lo menos 1.700 MPa, con la mayor preferencia en el intervalo de entre 1.700 y 3.000 MPa,

y/o
(iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy, medida de acuerdo con la ISO 179 (1 eA; 23 °C), de por lo menos 3 kJ/m², preferentemente de por lo menos 4 kJ/m², con la mayor preferencia en el intervalo de entre 4 y 50 kJ/m².

[0069] El copolímero de propileno heterofásico (HECO) según se define en la presente invención puede contener hasta un 2,0% en peso de aditivos, como agentes nucleantes y antioxidantes, así como agentes de deslizamiento y talco.

[0070] La presente invención se refiere también al uso del copolímero de propileno heterofásico (HECO) para material de envases.

[0071] Además, la presente invención se refiere a material de envasado, como recipientes de envasado moldeados por inyección por ejemplo elementos moldeados por inyección de paredes delgadas, artículos del hogar y envasados para transporte, que comprende, preferentemente, que comprende por lo menos un 75% en peso, más preferentemente que comprende por lo menos un 90% en peso, por ejemplo por lo menos un 95% en peso, con la mayor preferencia que está compuesto por, un copolímero de propileno heterofásico (HECO) según se define en la presente invención.

[0072] El copolímero de propileno heterofásico (HECO) que se ha definido anteriormente se produce de manera preferente mediante un proceso de polimerización secuencial que se define posteriormente.

[0073] Por consiguiente, la presente invención se refiere a un proceso de polimerización secuencial para producir un copolímero de propileno heterofásico (HECO) según la presente invención, comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) una primera fracción de polipropileno (PP1), una segunda fracción de polipropileno (PP2) y una tercera fracción de polipropileno (PP3), en donde dicho proceso comprende las etapas de:

(a1) polimerizar propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂ en un primer reactor (R1) obteniendo la primera fracción de polipropileno (PP1), preferentemente dicha primera fracción de polipropileno (PP1) es una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1),

(b1) transferir la primera fracción de polipropileno (PP1) a un segundo reactor (R2),

(c1) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicha primera fracción de polipropileno (PP1), propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂, obteniendo así la segunda fracción de polipropileno (PP2), siendo preferentemente dicha segunda fracción de polipropileno (PP2) una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2), mezclándose la primera fracción de polipropileno (PP1) con la segunda fracción de polipropileno (PP2),

(d1) transferir la mezcla de la etapa (c1) a un tercer reactor (R3),

(e1) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia de la mezcla obtenida en la etapa (c1) propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂, obteniendo así una tercera fracción de polipropileno (PP3), siendo preferentemente dicha tercera fracción de polipropileno (PP3) una tercera fracción de homopolímero de propileno (H-PP3), de manera que la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3) forman el polipropileno (PP),

(f1) transferir el polipropileno (PP) a un cuarto reactor (R4), y

(g1) polimerizar en el cuarto reactor (R4) y en presencia del polipropileno (PP), propileno y por lo menos un etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂, obteniendo así un copolímero de propileno elastomérico (EC), de manera que el

polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EC) forman el copolímero de propileno heterofásico (HECO),

o

(a2) polimerizar propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} , en un primer reactor (R1) obteniendo la primera fracción de polipropileno (PP1),

(b2) transferir la primera fracción de polipropileno (PP1) a un segundo reactor (R2),

(c2) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicha primera fracción de polipropileno (PP1) propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo así la tercera fracción de polipropileno (PP3), mezclándose la primera fracción de polipropileno (PP1) con la tercera fracción de polipropileno (PP3),

(d2) transferir la mezcla de la etapa (c2) a un tercer reactor (R3),

(e2) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia de la mezcla obtenida en la etapa (c2) propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo así una segunda fracción de polipropileno (PP2), de manera que la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3) forman el polipropileno (PP),

(f2) transferir el polipropileno (PP) a un cuarto reactor (R4), y

(g2) polimerizar en el cuarto reactor (R4) y en presencia del polipropileno (PP), propileno y por lo menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo así un copolímero de propileno elastomérico (EC), de manera que el polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EC) forman el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

[0074] Preferentemente entre el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) y opcionalmente entre el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) los monómeros se someten a *flashing out*.

[0075] Para realizaciones preferidas del copolímero de propileno heterofásico (HECO), el polipropileno (PP), la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2), y la tercera fracción de polipropileno (PP3), así como para el copolímero elastomérico (EC), se hace referencia a las definiciones que se han proporcionado anteriormente.

[0076] La expresión “proceso de polimerización secuencial” indica que el polipropileno se produce en por lo menos cuatro reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), un tercer reactor (R3) y un cuarto reactor (R4). La expresión “reactor de polimerización” indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en el caso de que el proceso esté compuesto por cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso total comprenda, por ejemplo, una etapa de pre-polimerización en un reactor de prepolymerización. La expresión “estar compuesto por” es solamente una formulación cerrada teniendo en cuenta los reactores de polimerización principal.

[0077] El primer reactor (R1) es preferentemente un reactor de suspensión (*slurry*) (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque agitado por lotes, continuo o sencillo, o reactor de bucle que funcione en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que está compuesto por al menos un 60% (peso/peso) de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (en masa) (LR).

[0078] El segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualesquiera reactores mezclados mecánicamente o de lecho fluido. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades del gas de por lo menos 0,2 m/s. De este modo, se valora que el reactor de fase gaseosa sea un reactor de tipo lecho fluidificado, preferentemente con un agitador mecánico.

[0079] De este modo, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso se usan por lo menos cuatro, preferentemente cuatro, reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y un tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3) conectados en serie. Si fuera necesario, antes del reactor de suspensión (SR), se coloca un reactor de prepolymerización.

[0080] Un proceso preferido de múltiples etapas es un proceso de “bucle-fase gaseosa”, tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®), descrito, por ejemplo, en la bibliografía de las patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 ó en el documento WO 00/68315.

[0081] Otro proceso adecuado de suspensión-fase gaseosa es el proceso Spheripol® de Basell.

[0082] Preferentemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO) según se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), de la etapa (a) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, más preferentemente entre 68 y 95 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 20 bares a 80 bares, preferentemente entre 40 bares y 70 bares,
- se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí.

[0083] Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir a la etapa (c), por lo cual las condiciones de la etapa (c) son preferentemente las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 5 bares a 50 bares, preferentemente entre 15 bares y 35 bares,
- se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí.

[0084] La condición en el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4), preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y el tercer reactor de fase gaseosa (GPR-4), es similar al segundo reactor (R2).

[0085] El tiempo de residencia puede variar en las zonas de los tres reactores.

[0086] En una realización del proceso para producir el polipropileno, el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo, de bucle, está en el intervalo de entre 0,1 y 2,5 horas, por ejemplo, entre 0,15 y 1,5 horas, y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa estará generalmente entre 0,2 y 6,0 horas, por ejemplo entre 0,5 y 4,0 horas.

[0087] Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida, en condiciones supercríticas, en el primer reactor (R1), es decir, en el reactor de suspensión (SR), por ejemplo en el reactor de bucle (LR), y/o en modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

[0088] Preferentemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema de catalizador, según se describe de forma detallada posteriormente, que comprende un procatalizador Ziegler-Natta, un dador externo y opcionalmente un cocatalizador.

[0089] En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como una polimerización de suspensión, en masa, en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad menor de otros reactivos y, opcionalmente, componentes inertes disueltos en la misma.

[0090] La reacción de prepolimerización se efectúa típicamente a una temperatura de entre 10 y 60°C, preferentemente entre 15 y 50°C, y más preferentemente entre 20 y 45°C.

[0091] La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Así, la presión puede estar entre 20 y 100 bares, por ejemplo entre 30 y 70 bares.

[0092] Los componentes del catalizador se introducen todos ellos preferentemente en la etapa de prepolimerización. No obstante, cuando el componente del catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se pueden alimentar por separado, es posible que solamente una parte del cocatalizador se introduzca en la fase de prepolimerización y la parte restante en fases posteriores de la polimerización. Además, en tales casos, es necesario introducir una cantidad tal de cocatalizador en la fase de prepolimerización que en la misma se obtenga una reacción de polimerización suficiente.

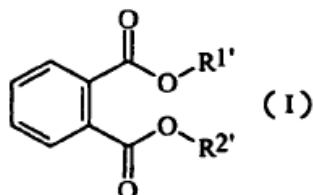
[0093] En la fase de prepolimerización también es posible adicionar otros componentes. Así, se puede adicionar hidrógeno en la fase de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero tal como es sabido en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

[0094] El control preciso de las condiciones de prepolimerización y de los parámetros de reacción se sitúa dentro de los conocimientos de la técnica.

[0095] Según la invención, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene mediante un proceso de polimerización de múltiples etapas, según se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador que comprende, como componente (i), un procatalizador Ziegler-Natta el cual contiene un producto de trans-esterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

[0096] El procatalizador usado según la invención se prepara

- a) haciendo reaccionar un aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión, de MgCl_2 y un alcohol $\text{C}_1\text{-C}_2$ con TiCl_4
 b) haciendo reaccionar el producto de la etapa a) con un dialquilftalato de fórmula (I)



- en donde $\text{R}^{1'}$ y $\text{R}^{2'}$ son independientemente por lo menos un alquilo C_5
 en condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol C_1 a C_2 y dicho dialquilftalato de fórmula (I) para formar el dador interno
 c) lavando el producto de la etapa b) o
 d) opcionalmente haciendo reaccionar el producto de la etapa c) con TiCl_4 adicional.

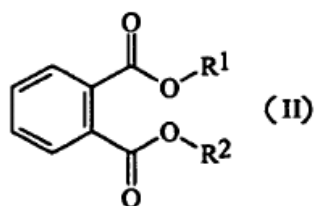
[0097] El procatalizador se produce según se define, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566. El contenido de estos documentos se incluye en la presente a título de referencia.

[0098] En primer lugar, se forma un aducto de MgCl_2 y un alcohol $\text{C}_1\text{-C}_2$ de la fórmula $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$, en donde R es metilo o etilo y n es 1 a 6. Como alcohol se usa preferentemente etanol.

[0099] El aducto, que en primer lugar se funde y a continuación se cristaliza por pulverización o se solidifica en emulsión, se usa como portador del catalizador.

[0100] En la siguiente etapa, el aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión, de la fórmula $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$, en donde R es metilo o etilo, preferentemente etilo y n es de 1 a 6, se hace entrar en contacto con TiCl_4 para formar un portador titanizado, seguido por las etapas de

- adicionar a dicho portador titanizado
 - (i) un dialquilftalato de fórmula (I), siendo $\text{R}^{1'}$ y $\text{R}^{2'}$ independientemente por lo menos un C_5 -alquilo, por ejemplo por lo menos un C_8 -alquilo, o preferentemente
 - (ii) un dialquilftalato de fórmula (I), siendo $\text{R}^{1'}$ y $\text{R}^{2'}$ iguales y siendo por lo menos un C_5 -alquilo, por ejemplo, por lo menos un C_8 -alquilo, o más preferentemente
 - (iii) un dialquilftalato de fórmula (I) seleccionado del grupo compuesto por propilhexilftalato (PrHP), dioctilftalato (DOP), di-iso-decilftalato (DIDP), y ditridecilftalato (DTDP), todavía más preferentemente el dialquilftalato de fórmula (I) es un dioctilftalato (DOP), por ejemplo di-iso-octilftalato o dietilhexilftalato, en particular dietilhexilftalato,
- para formar un primer producto,
- someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, a una temperatura por encima de 100°C , preferentemente entre 100 y 150°C , más preferentemente entre 130 y 150°C , de tal manera que dicho metanol o etanol se transesterifique con dichos grupos éster de dicho dialquilftalato de fórmula (I) para formar preferentemente por lo menos un 80 % molar, más preferentemente un 90 % molar, de la forma más preferente un 95 % molar, de un dialquilftalato de fórmula (II)



siendo R^1 y R^2 metilo o etilo, preferentemente etilo,
 siendo el dialquilftalato de fórmula (II) el dador interno y

- recuperar dicho producto de transesterificación como la composición de procatalizador (componente (i)).

[0101] El aducto de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, en una realización preferida se funde y a continuación la masa fundida se inyecta preferentemente por medio de un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, con lo cual el aducto se cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, según se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

[0102] Este aducto cristalizado se usa preferentemente como portador del catalizador y se hace reaccionar en el procatalizador útil en la presente invención según se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

[0103] Cuando el residuo de catalizador se elimina mediante extracción, se obtiene un aducto del portador titanizado y el dador interno, en el cual ha cambiado el grupo que deriva del alcohol de éster.

[0104] En caso de que en el portador quede suficiente titanio, el mismo actuará como elemento activo del procatalizador.

[0105] Si no, la titanización se repite después del tratamiento anterior con el fin de garantizar una suficiente concentración, y por lo tanto actividad, del titanio.

[0106] Preferentemente, el procatalizador usado según la invención contiene un 2,5 % en peso de titanio como mucho, preferentemente un 2,2 % en peso como mucho y más preferentemente un 2,0 % en peso como mucho. El contenido de su dador está preferentemente entre un 4 y un 12 % en peso, y, más preferentemente, entre un 6 y un 10 % en peso.

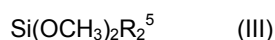
[0107] Más preferentemente, el procatalizador usado según la invención se ha producido usando etanol en calidad de alcohol, y dioctilftalato (DOP) en calidad de dialquilftalato de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto dador interno.

[0108] Todavía más preferentemente, el catalizador usado según la invención es el catalizador BCF20P de Borealis (preparado de acuerdo con el documento WO 92/19653 según se da a conocer en el documento WO 99/24479; especialmente con el uso de dioctilftalato en calidad del dialquilftalato de fórmula (I) según el documento WO 92/19658) o el catalizador Polytrack 8502, disponible comercialmente en Grace.

[0109] Para la producción del copolímero de propileno heterofásico (HECO) según la invención, el sistema de catalizador usado comprende preferentemente, además del procatalizador Ziegler-Natta especial, un cocatalizador organometálico en calidad de componente (ii).

[0110] Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo compuesto por trialkilaluminio, por ejemplo trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

[0111] El componente (iii) del sistema de catalizador usado es un dador externo representado por la fórmula (III)

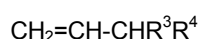


en donde R^5 representa un grupo alquilo ramificado que tiene entre 3 y 12 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo ramificado que tiene entre 3 y 6 átomos de carbono, o un ciclo-alquilo que tiene entre 4 y 12 átomos de carbono, preferentemente un ciclo-alquilo que tiene entre 5 y 8 átomos de carbono.

[0112] En particular se prefiere que R^5 se seleccione del grupo compuesto por iso-propilo, isobutilo, iso-pentilo, tert.-butilo, tert.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

[0113] Más preferentemente, el dador externo se selecciona del grupo compuesto por dietilaminotrietoxisilano $[Si(OCH_2CH_3)_3(N(CH_2CH_3)_2)]$, dicitopentil dimetoxi silano $[Si(OCH_3)_2(ciclo-pentil)_2]$, diisopropil dimetoxi silano $[Si(OCH_3)_2(CH(CH_3)_2)_2]$ y mezclas de los mismos.

[0114] En otra realización, el procatalizador Ziegler-Natta se puede modificar polimerizando un compuesto de vinilo en presencia del sistema de catalizador, que comprende el procatalizador Ziegler-Natta especial (componente (i)), un dador externo (componente (iii)) y opcionalmente un cocatalizador (componente (iii)), presentando dicho compuesto de vinilo la fórmula:



en donde R^3 y R^4 forman conjuntamente un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 ó 6 miembros, o representan independientemente un grupo alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se usa

para la preparación del copolímero de propileno heterofásico según esta invención. El compuesto de vinilo polimerizado puede actuar como agente α -nucleante.

[0115] En relación con la modificación del catalizador, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y particularmente WO 00/68315, incorporadas a la presente a título de referencia, con respecto a las condiciones de reacción referentes a la modificación del catalizador así como con respecto a la reacción de polimerización.

[0116] Los aditivos según se ha mencionado anteriormente se adicionan después al copolímero de propileno heterofásico (HECO), que se recogen del reactor final de la serie de reactores. Preferentemente, estos aditivos se mezclan en la composición antes o durante el proceso de extrusión en un proceso de composición de una etapa. Alternativamente, se puede formular una mezcla maestra, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se mezcla primero con solamente algunos de los aditivos.

[0117] Para el mezclado, se puede usar un aparato convencional de composición o mezclador, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una co-amasadora Buss o una extrusora de doble husillo. Los materiales poliméricos recuperados de la extrusora están habitualmente en forma de pellets. A continuación, estos pellets se procesan preferentemente de manera adicional, por ejemplo, mediante moldeo por inyección para generar artículos, como material de envasado, del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de la invención.

[0118] El copolímero de propileno heterofásico (HECO) según la invención se puede peletizar y componer usando cualquiera de la variedad de métodos de composición y mezclado bien conocidos y usados comúnmente en la técnica de composición de resinas.

[0119] En lo sucesivo, se ilustra la presente invención de manera adicional por medio de ejemplos.

Ejemplos

A. Métodos de medición

[0120] Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como en los ejemplos posteriores a no ser que se defina lo contrario. Cálculo del contenido de comonómeros de la segunda fracción polipropileno (PP2):

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

en donde

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

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

C(PP1) es el contenido de comonómeros [en % en peso], medido mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), de la primera fracción de polipropileno (PP1), es decir, del producto del primer reactor (R1),

C(R2) es el contenido de comonómeros [en % en peso], medido mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),

C(PP2) es el contenido de comonómeros calculado [en % en peso] del segundo polipropileno (PP2).

[0121] Cálculo del contenido de solubles en xileno en frío (XCS) de la segunda fracción de polipropileno (PP2):

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

en donde

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

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

XS(PP1) es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] según se determina a 23 °C de acuerdo con la ISO 6427, de la primera fracción de polipropileno (PP1), es decir, del producto del primer reactor (R1),

- XS(R2) es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso], según se determina a 23 °C de acuerdo con la ISO 6427, del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- XS(PP2) es el contenido calculado de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] de la segunda fracción de polipropileno (PP2).

[0122] Cálculo del índice de fluidez MFR₂ (230°C) de la segunda fracción de polipropileno (PP2):

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

en donde

- w(PP1) es la fracción en peso de la primera fracción de polipropileno (PP1), es decir, el producto del primer reactor (R1),
- w(PP2) es la fracción en peso de la segunda fracción de polipropileno (PP2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),
- MFR(PP1) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) [en g/10 min], medido de acuerdo con la ISO 1133, de la primera fracción de polipropileno (PP1), es decir, del producto del primer reactor (R1),
- MFR(R2) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) [en g/10 min]], medido de acuerdo con la ISO 1133, del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- MFR(PP2) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) calculado [en g/10 min] de la segunda fracción de polipropileno (PP2).

[0123] Cálculo del contenido de comonómeros de la tercera fracción de polipropileno (PP3):

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

en donde

- w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- w(PP3) es la fracción en peso de la tercera fracción de polipropileno (PP3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
- C(R2) es el contenido de comonómeros [en % en peso], medido mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- C(R3) es el contenido de comonómeros [en % en peso], medido mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3),
- C(PP3) es el contenido de comonómeros [en % en peso] calculado de la tercera fracción de polipropileno (PP3).

[0124] Cálculo del contenido de solubles en xileno en frío (XCS) de la tercera fracción de polipropileno (PP3):

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

en donde

- w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- w(PP3) es la fracción en peso de la tercera fracción de polipropileno (PP3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
- XS(R2) es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso], según se determina a 23 °C de acuerdo con la ISO 6427, del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- XS(R3) es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso], según se determina a 23 °C de acuerdo con la ISO 6427, del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2), y la tercera fracción de polipropileno (PP3),
- XS(PP3) es el contenido calculado de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso], de la tercera fracción de polipropileno (PP3).

[0125] Cálculo del índice de fluidez MFR_2 (230°C) de la tercera fracción de polipropileno (PP3):

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

5 en donde

- w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
 w(PP3) es la fracción en peso de la tercera fracción de polipropileno (PP3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
 10 MFR(R2) es el índice de fluidez MFR_2 (230°C) [en g/10 min], medido de acuerdo con la ISO 1133, del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
 MFR(R3) es el índice de fluidez MFR_2 (230°C) [en g/10 min], medido de acuerdo con la ISO 1133, del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2), y la tercera fracción de polipropileno (PP3),
 15 MFR(PP3) es el índice de fluidez MFR_2 (230°C) [en g/10 min] calculado de la tercera fracción de polipropileno (PP3).
 20

Mediciones de espectroscopia por NMR:

[0126] Se registraron los espectros de ^{13}C -NMR de polipropilenos en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130 °C, a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno- d_6 (90/10 peso/peso). Para el análisis de pentadas, la asignación se realiza de acuerdo con los métodos descritos en la bibliografía: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chujō, y T. Asakura, *Polymer* 29 138-43 (1988), y Chujo R, et al, *Polymer* 35 339 (1994).
 25

[0127] La medición de NMR se usó para determinar la concentración de pentadas mmmm de una manera bien conocida en la técnica.
 30

[0128] El peso molecular medio en número (M_n), el peso molecular medio en peso (M_w) y la distribución de pesos moleculares (MWD) se determinan mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:
 35

El peso molecular medio en peso M_w y la distribución de pesos moleculares (MWD = M_w/M_n en donde M_n es el peso molecular medio en número y M_w es el peso molecular medio en peso) se miden con un método basado en la ISO 16014-1:2003 y la ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector de índices de refracción y viscosímetro en línea, con 3 x columnas de gel de TSK (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L de 2,6-Di tert butil-4-metilfenol) como disolvente a 145 °C y a un caudal constante de 1 mL/min. Se inyectaron 216,5 µL de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando una calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de entre 0,5 kg/mol y 11 500 kg/mol y un conjunto de patrones amplios de polipropileno bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo entre 5 y 10 mg de polímero en 10 mL (a 160 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniéndolos durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento GPC.
 40
 45

Índice de fluidez (MFR_2)

[0129] Los índices de fluidez se midieron con una carga de 2,16 kg (MFR_2) a 230 °C. El índice de fluidez es aquella cantidad de polímero en gramos que el aparato de prueba normalizado a la ISO 1133 extruye en 10 minutos a una temperatura de 230 °C bajo una carga de 2,16 kg. El contenido de comonomeros en el polietileno se midió según una manera conocida basándose en una espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ^{13}C -NMR, usando un espectrómetro IR Nicolet Magna 550 junto con software de FTIR Nicolet Omnic.
 50

[0130] Películas con un grosor de aproximadamente 250 µm se moldearon por compresión a partir de las muestras. Se realizaron películas similares a partir de muestras de calibración con un contenido conocido del comonomero. El contenido de comonomeros se determinó a partir del espectro del intervalo de números de onda de entre 1.430 y 1.100 cm^{-1} . La absorbancia se mide como la altura del pico seleccionando la denominada línea basal corta o larga o ambas. La línea basal corta se traza aproximadamente entre 1.410 y 1.320 cm^{-1} a través de los puntos mínimos y la línea basal larga aproximadamente entre 1.410 y 1.220 cm^{-1} . Es necesario efectuar calibraciones específicamente para cada tipo de línea basal. Además, es necesario que el contenido de comonomeros de la muestra desconocida esté dentro del intervalo del contenido de comonomeros de las muestras de calibración.
 55
 60

Fracción de solubles en xileno en frío (XCS % en peso)

[0131] La fracción de solubles en xileno en frío (XCS) se determina a 23 °C de acuerdo con la ISO 6427.

5 [0132] El contenido amorfo (AM) se mide separando la anterior fracción de solubles en xileno en frío (XCS) y precipitando la parte amorfa con acetona. El precipitado se filtró y secó en un horno de vacío a 90 °C.

$$AM\% = \frac{100 \times m1 \times v0}{m0 \times v1}$$

en donde

- 10 "AM%" es la fracción amorfa.
 "m0" es la cantidad de polímero inicial (g)
 "m1" es el peso del precipitado (g)
 "v0" es el volumen inicial (ml)
 "v1" es el volumen de muestra analizada (ml)

15 [0133] La viscosidad intrínseca se mide de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).

[0134] Se miden la **temperatura de fusión T_m** , la **temperatura de cristalización T_c** , con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de entre 5 y 10 mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión durante barridos de refrigeración y calentamiento de 10 °C/minuto entre 30 °C y 225 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos endotérmicos y exotérmicos.

20 [0135] Se midieron también la entalpía de fusión y de cristalización (**Hm y Hc**) mediante el método DSC según la ISO 11357-3.

25 [0136] Vicat B: la Vicat B se mide de acuerdo con la ISO 306 (50 N) usando muestras de prueba moldeadas por inyección, tal como se describe en la EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm). La Vicat B es la temperatura a la que se penetra en la muestra a una profundidad de 1 mm con una aguja de extremo plano con una sección transversal circular o cuadrada de 1 mm cuadrado, bajo una carga de 1.000 gm.

30 [0137] El modo de tracción se mide de acuerdo con la ISO 527-2 (velocidad del travesaño = 50 mm/min; 23 °C) usando muestras moldeadas por inyección según se describe en la EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, grosor de 4 mm).

35 [0138] La resistencia al impacto con entalla charpy se determina de acuerdo con la ISO 179 / 1 eA a 23 °C y a -20 °C usando muestras de ensayo moldeadas por inyección según se describe en la EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

[0139] La fracción de extraíbles en hexano se determinó de acuerdo con el método de la FDA (registro federal, título 21, Capítulo 1, parte 177, sección 1520, s. Anexo B). Una muestra de 1 g de película colada de 100 µm de grosor (producida en una línea de películas coladas monocapa con una temperatura de fusión de 220 °C y una temperatura del rodillo de enfriamiento de 40 °C) se extrajo a 50 °C en 400 ml de n-hexano durante 2 horas y a continuación se filtró en un papel de filtro N°41. El filtrado a continuación se evaporó y el residuo total se pesó como una medida de la fracción extraíble en n-hexano.

B. Ejemplos

45 [0140] Todos los polímeros se produjeron en una planta piloto Borstar con un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle de suspensión *slurry* y tres reactores de fase gaseosa. Se usó el catalizador Polytrack 8502, disponible comercialmente en Grace (EE.UU.), en combinación con dietilaminotrietoxisilano [Si(OCH₂CH₃)₃(N(CH₂CH₃)₂)] como dador externo y trietilaluminio (TEAL) como activador y captador (*scavenger*) en las relaciones indicadas en la tabla 1. El catalizador se modificó polimerizando un compuesto vinílico en presencia del sistema catalizador.

Tabla 1: Preparación de los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO)

Parámetro	unidad	IE 1	IE 2	IE 3	CE 1
Prepolimerización					
temperatura	[°C]	30	30	30	30
presión	[kPa]	5.400	5.200	5.300	5.200
Relación Al/dador	[mol/mol]	15	14	15	5
tiempo de residencia	[h]	0,3	0,3	0,5	0,3
Bucle					
temperatura	[°C]	75	70	70	75
presión	[kPa]	5.700	5.500	5.500	5.500
tiempo de residencia	[h]	0,3	0,5	0,5	0,3
Alimentación de etileno	[kg/h]	0	0	0	0

relación H2/C3	[mol/kmol]	30	25	25	30
GPR 1					
temperatura	[°C]	80	80	80	-
presión	[kPa]	2.100	2.000	1.500	-
tiempo de residencia	[h]	1,8	3	1,6	-
alimentación de etileno	kg/(h)	0	0,2	0,2	-
relación H2/C3	[mol/kmol]	90	180	190	-
GPR 2					
temperatura	[°C]	85	90	90	85
presión	[kPa]	3.200	2.900	2.800	2.100
tiempo de residencia	[h]	2,1	2,3	1,7	1,8
alimentación de etileno	kg/(h)	0,1	0,1	0,5	0,1
relación H2/C3	[mol/kmol]	110	30	30	125
GPR 3					
temperatura	[°C]	80	80	80	80
presión	[kPa]	2.200	2.600	2.600	2.000
tiempo de residencia	[h]	0,7	0,9	1,0	0,5
alimentación de etileno	kg/(h)	25	25	34	25
relación H2/C2	[mol/kmol]	200	90	110	210
relación C/C3	[mol/kmol]	500	500	500	500

Tabla 2: Propiedades de los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO) Bucle, GPR1, GPR2, GPR3

		IE 1	IE 2	IE 3	CE 1
Bucle					
proporción	[% peso]	39	36	33	44
MFR ₂	[g/10min]	256	234	244	206
XCS	[% peso]	2,5	2,2	1,9	2,2
Mw	[kg/mol]	90	92	91	96
GPR1					
proporción	[% peso]	32	31	29	-
MFR ₂ de PP realizado en GPR1	[g/10 min]	13	151	96	-
MFR ₂ de GPR1	[g/10 min]	67	190	159	-
XCS de PP realizado en GPR1	[% peso]	1,4	1,1	1,5	-
XCS de GPR1	[% peso]	2,0	1,7	1,7	-
GPR2					
proporción	[% peso]	18	25	25	41
MFR ₂ realizado en GPR2	[g/10 min]	61	5	12	25
MFR ₂ de GPR2	[g/10 min]	66	74	83	74
XCS de PP realizado en GPR2	[% peso]	1,5	1,7	2,6	1
XCS de GPR2	[% peso]	1,9	1,7	2	1,6
Mn de Matriz		29	26	27	30
Mw de Matriz		140	145	136	130
MWD de Matriz		4,9	5,6	5,1	4,3
GPR3					
proporción	[% peso]	11	8	13	15
MFR ₂ de GPR3	[g/10 min]	46	43	47	46
IV(AM)	[dl/g]	2,5	3,1	2,9	2,5
C2(AM)	[% peso]	40	36	39	36
C2 de GPR	[% peso]	5	5	6,5	6
XCS realizado en GPR3	[% peso]	11,4	11,3	11,3	13,4
XCS de GPR3	[% peso]	13,3	13	13,9	15

Tabla 3: Propiedades de los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO)

		IE 1	IE 2	IE 3	CE 1
Módulo de tracción	[MPa]	1.750	1.750	1.700	1.600
Vicat B	[°C]	82	83	80	78
NIS (23°C)	[kJ/m ²]	4,5	5,0	4,0	3,5
NIS (-20°C)	[kJ/m ²]	3,0	3,0	2	2,0
Tm	[°C]	166	167	165	166
Tc	[°C]	127	126	129	129
Solubles en hexano	[% peso]	3,1	2,9	2,3	3,6

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende
 - (a) una matriz (M) que es un polipropileno (PP), comprendiendo dicho polipropileno (PP) por lo menos tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), diferenciándose entre sí las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) por el índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, y presentando por lo menos una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min, y
 - (b) un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M), en donde
 - (i) dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, igual o superior a 20,0 g/10 min, y
 - (ii) la fase amorfa (AM) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la ISO 1628-1 (a 135°C en decalina), igual o superior a 2,0 dl/g.
2. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) según la reivindicación 1, en el que el polipropileno (PP) tiene
 - (a) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 30,0 y 500,0 g/10 min, y/o
 - (b) una distribución de pesos moleculares (MWD) igual o inferior a 8,0.
3. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) según la reivindicación 1 ó 2, en el que el polipropileno (PP) tiene
 - (a) un contenido de comonómeros igual o inferior al 1,0% en peso, y/o
 - (b) una fracción de solubles en xileno en frío (XCS), medida de acuerdo con la ISO 6427 (23 °C), igual o inferior al 3,5% en peso.
4. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción de polipropileno con el índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min, es la fracción de polipropileno con el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) más bajo de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), preferentemente de todas las fracciones de polipropileno presentes, del polipropileno (PP).
5. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
 - (a1) una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min, y
 - (b1) otra de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 150,0 y 500,0 g/10 min, preferentemente
 - (a1) la tercera fracción de polipropileno (PP3) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min, y
 - (b1) la primera fracción de polipropileno (PP 1) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 150,0 y 500,0 g/10 min.
6. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción de polipropileno restante de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), preferentemente la segunda fracción de polipropileno (PP2), tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 20,0 y 300,0 g/10 min.
7. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) son, todas ellas, homopolímeros de propileno.
8. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) tiene un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) igual o inferior al 4,0% en peso.

9. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
 - (a) la cantidad de la fracción de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min, preferentemente la cantidad de la tercera fracción de polipropileno (PP3), está en el intervalo de entre el 15,0 y el 60,0% en peso sobre la base de la cantidad total del polipropileno (PP),
y/o
 - (b) la cantidad de la fracción de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 150,0 y 500,0 g/10 min, preferentemente de la primera fracción de polipropileno (PP1), está en el intervalo de entre el 20,0 y el 65,0% en peso sobre la base de la cantidad total del polipropileno (PP).
10. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en pesos [PP3/PP1] de la fracción de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 1,0 y 15,0 g/10 min, preferentemente de la tercera fracción de polipropileno (PP3), y la fracción de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 150,0 y 500,0 g/10 min, preferentemente de la primera fracción de polipropileno (PP1), está en el intervalo de entre 15/85 y 75/25.
11. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
 - (a) los comonomeros del copolímero elastomérico (EC) son etileno y/o por lo menos una α -olefina C_4 a C_{10} ,
y/o
 - (b) la fase amorfa (AM) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de comonomeros inferior al 45,0% en peso.
12. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
 - (a) un contenido de comonomeros igual o inferior al 10,0% en peso,
y/o
 - (b) una fracción de solubles en xileno en frío (XCS), medida de acuerdo con la ISO6427 (23 °C), igual o inferior al 20,0% en peso,
y/o
 - (c) solubles en hexano, medidos de acuerdo con la FDA, inferiores al 3,6% en peso,
y/o
 - (d) una resistencia al calor, medida de acuerdo con la Vicat B, superior al 78 °C.
13. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende
 - (a) entre un 80,0 y un 94,0% en peso del polipropileno (PP), y
 - (b) entre un 6,0 y un 20,0% en peso del copolímero elastomérico (EC),
basándose en la cantidad total del polipropileno (PP) y el copolímero elastomérico (EC), en donde la cantidad del copolímero elastomérico (EC) se corresponde con la cantidad de la fracción amorfa (AM) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS).
14. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno (PP) comprende
 - (a) entre un 20,0 y un 65,0% en peso de la primera fracción de polipropileno (PP1),
 - (b) entre un 20,0 y un 50,0% en peso de la segunda fracción de polipropileno (PP2), y
 - (c) entre un 15,0 y un 60,0% en peso de la tercera fracción de polipropileno (PP3),
basándose en la cantidad total del primer polipropileno (PP1), el segundo polipropileno (PP2), y el tercer polipropileno (PP3).
15. Proceso para la preparación de un copolímero de propileno heterofásico (HECO) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en un proceso de polimerización secuencial, comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) una primera fracción de polipropileno (PP1), una segunda fracción de polipropileno (PP2) y una tercera fracción de polipropileno (PP3), en donde dicho proceso comprende las etapas de
 - (a1) polimerizar propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} en un primer reactor (R1) obteniendo la primera fracción de polipropileno (PP1),
 - (b1) transferir la primera fracción de polipropileno (PP1) a un segundo reactor (R2),

(c1) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicha primera fracción de polipropileno (PP1), propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo así la segunda fracción de polipropileno (PP2), mezclándose la primera fracción de polipropileno (PP1) con la segunda fracción de polipropileno (PP2),

(d1) transferir la mezcla de la etapa (c1) a un tercer reactor (R3),

(e1) polimerizar en el tercer reactor (R3), y en presencia de la mezcla obtenida en la etapa (c1), propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo así un tercer polipropileno (PP3), siendo preferentemente dicho tercer polipropileno (PP3) una tercera fracción de polipropileno (PP3), de manera que la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3) forman el polipropileno (PP),

(f1) transferir el polipropileno (PP) a un cuarto reactor (R4), y

(g1) polimerizar en el cuarto reactor (R4), y en presencia del polipropileno (PP), propileno y por lo menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo así un copolímero de propileno elastomérico (EC), de manera que el polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EC) forman el copolímero de propileno heterofásico (HECO),

o

(a2) polimerizar propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} , en un primer reactor (R1) obteniendo la primera fracción de polipropileno (PP1),

(b2) transferir la primera fracción de polipropileno (PP1) a un segundo reactor (R2),

(c2) polimerizar en el segundo reactor (R2), y en presencia de dicha primera fracción de polipropileno (PP1), propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo así la tercera fracción de polipropileno (PP3), mezclándose la primera fracción de polipropileno (PP1) con la tercera fracción de polipropileno (PP3),

(d2) transferir la mezcla de la etapa (c2) a un tercer reactor (R3),

(e2) polimerizar en el tercer reactor (R3), y en presencia de la mezcla obtenida en la etapa (c2), propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo así una segunda fracción de polipropileno (PP2), de manera que la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3) forman el polipropileno (PP),

(f2) transferir el polipropileno (PP) a un cuarto reactor (R4), y

(g2) polimerizar en el cuarto reactor (R4), y en presencia del polipropileno (PP), propileno y por lo menos un etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo así un copolímero de propileno elastomérico (EC), de manera que el polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EC) forman el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

16. Uso de un copolímero de propileno heterofásico (HECO) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 14 como material de envasado.

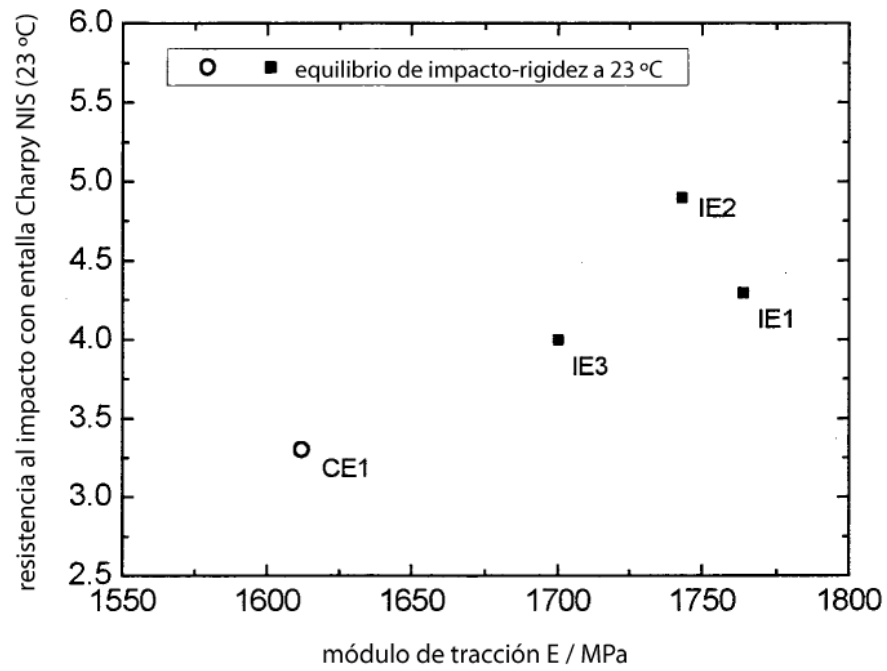


Figura 1: Equilibrio de impacto-rigidez a 23 °C

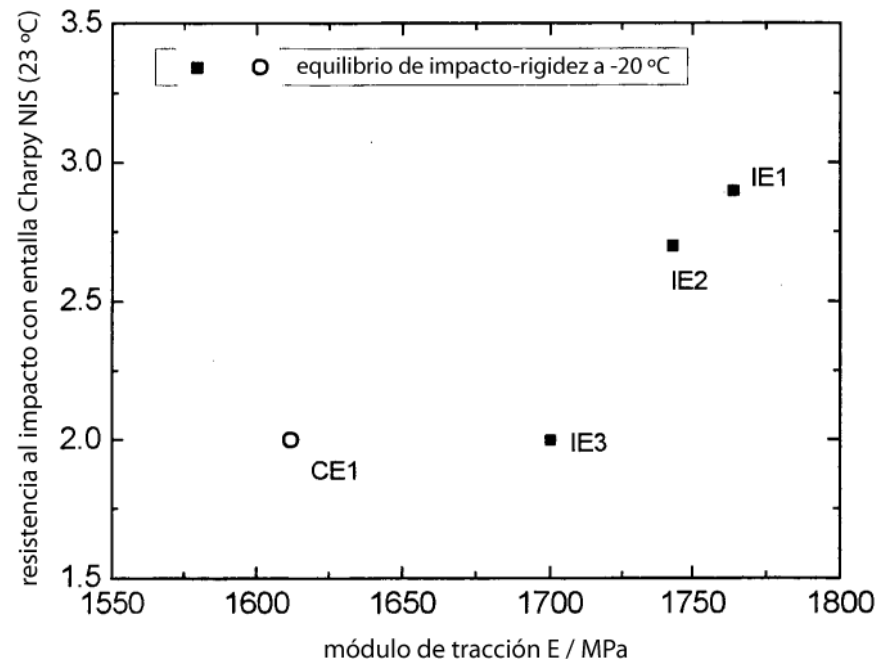


Figura 2: Equilibrio de impacto-rigidez a -20 °C