(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 546 002**

(51) Int. CI.:

C08L 23/14 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2012 E 12711156 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2015 EP 2691456**

(54) Título: **Composición de polipropileno para botellas moldeadas por extrusión-soplado**

(30) Prioridad:

28.03.2011 EP 11159996

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.09.2015

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KLIMKE, KATJA;
DOSHEV, PETAR;
BERNREITNER, KLAUS;
MATTHIJS, DIRK y
LATVAKANGAS, TIMO

(74) Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polipropileno para botellas moldeadas por extrusión-soplado

[0001] La presente invención se refiere a una nueva composición de polipropileno adecuada para la preparación de artículos, como botellas, así como a artículos, es decir, botellas, realizados a partir de la composición de polipropileno nueva.

[0002] Se sabe ampliamente en el campo de los polímeros que aplicaciones diferentes requieren polímeros personalizados específicamente con el fin de obtener las exigentes propiedades individuales. Por ejemplo, un polímero que se use para moldeo por inyección necesariamente debe tener otras propiedades como polímero usado para moldeo por soplado.

[0003] El proceso de moldeo por extrusión-soplado es, por ejemplo, un proceso muy especial que permite, de una manera flexible y económica, la preparación de tipos diferentes de botellas en relación al tamaño y la forma. El principal inconveniente de este proceso es que la etapa de solidificación es muy especial comparada con el moldeo por inyección normal.

[0004] En el proceso de moldeo por extrusión-soplado (EBM), en primer lugar se extruye al aire una masa fundida polimérica a través de una matriz tubular, formando un tubo polimérico, y posteriormente dicho tubo polimérico (al que se denomina típicamente “parisón” en este campo técnico) se sopla hasta que el exterior del tubo alcanza los límites del molde. La cubrición total de la pared del molde con el tubo polimérico soplado resulta bastante dificultosa en comparación con el moldeo por inyección puesto que el aire entre el tubo polimérico y el molde se debe eliminar totalmente, lo cual constituye una etapa exigente del proceso. Además, el interior del tubo polimérico no está en contacto con el molde y, por ello, solamente existe una pequeña posibilidad de influir en la estructura superficial interna del tubo. Como consecuencia de esto, los artículos moldeados por extrusión-soplado, tales como las botellas, presentan normalmente propiedades ópticas inferiores en comparación con cualquier artículo moldeado por inyección. Por ejemplo, típicamente la propiedad superficial en el interior y/o el exterior de las botellas sopladas con extrusión es no uniforme (líneas de flujo, fractura de la masa fundida) lo cual deriva en un brillo y una transparencia totales menores en comparación con botellas moldeadas por inyección o artículos moldeados por inyección y estirado-soplado (ISBM).

[0005] Por lo tanto, sigue existiendo la demanda de productos de EBM con propiedades ópticas mejoradas.

[0006] Además, los productos de EBM serán bastante blandos, por ejemplo en términos de compresión de la botella, y presentarán un punto de fusión bastante alto lo cual amplía adicionalmente el área de aplicación.

[0007] Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de polipropileno que posibilita, entre otros puntos, la preparación de botellas mediante un proceso de moldeo por extrusión-soplado, en donde las botellas se caracterizan por propiedades ópticas satisfactorias y blandura a una temperatura de fusión elevada.

[0008] El hallazgo de la presente invención es que se debe proporcionar una composición que comprende un copolímero de propileno heterofásico α-nucleado y un polietileno, en donde además la matriz del copolímero de propileno heterofásico debe comprender un copolímero de propileno aleatorio. Para mejorar adicionalmente las propiedades, la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) debe ser bastante baja.

[0009] Por consiguiente, la presente invención se refiere a una composición de polipropileno que comprende

(a) un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende

(a1) una matriz que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP), y
(a2) un copolímero de propileno elastomérico (E) que está dispersado en dicha matriz, y

(b) un polietileno (PE),

en donde además

(i) dicha composición de polipropileno y/o dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está/están α-nucleados, y
(ii) dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un índice de fluidez, medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre igual o superior a 0,5 e igual o inferior a 6,0 g/10 min

y dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una fracción de solubles en xileno en frío (XCS), determinada a 25ºC de acuerdo con la ISO 16 152, de entre el 20 y el 35% en peso.

[0010] Se valora en particular que la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), determinada a 25 ºC de acuerdo con la ISO 16152, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una viscosidad intrínseca (IV) bastante baja, es decir, una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la ISO 1628-1 (a 135 ºC en decalina), inferior o igual a 2,2 dl/g.

[0011] Se ha observado sorprendentemente que una composición de polipropileno del tipo mencionado tiene propiedades superiores en comparación con composiciones de polipropileno conocidas, en particular en comparación con aquellas que se usan normalmente para procesos de moldeo por extrusión-soplado. La composición de polipropileno de la presente invención permite en particular producir botellas moldeadas por extrusión-soplado, con un alto brillo y transparencia y una turbidez baja. Además, el material de la invención es blando y presenta una temperatura de fusión bastante alta (véase la parte experimental).

[0012] En lo sucesivo se describe la invención de forma más detallada.

[0013] Preferentemente, la relación en peso entre el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y el polietileno (PE) dentro de la composición de polipropileno, está en el intervalo de entre 3/1 y 13/1, más preferentemente en el intervalo de entre 3/1 y 10/1, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 3/1 y 8/1.

[0014] Por consiguiente, se prefiere que la composición de polipropileno según esta invención comprenda

(a) una cantidad entre igual o superior al 75,0 e igual o inferior al 94,9999% en peso, más preferentemente entre igual o superior al 80,0 e igual o inferior al 92,995% en peso, todavía más preferentemente entre igual o superior al 85,0 e igual o inferior al 90,995% en peso, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),
(b) una cantidad entre igual o superior al 5,0 e igual o inferior al 24,9999% en peso, más preferentemente entre igual o superior al 7,0% e igual o inferior al 19,995% en peso, todavía más preferentemente entre igual o superior a 9,0 e igual o inferior al 14,995% en peso, del polietileno (PE),
(c) una cantidad entre igual o inferior al 0,0001 e igual o inferior al 5,0% en peso, más preferentemente entre igual o inferior al 0,005 e igual o inferior al 2,0% en peso, del agente α-nucleante (N), y

sobre la base de la composición total (C), más preferentemente sobre la base de la suma total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), el polietileno (PE), y el agente α-nucleante (N).

[0015] Además, se prefiere que la composición de polipropileno según esta invención tenga una temperatura de fusión (T_m), medida de acuerdo con la ISO 3146, de por lo menos 140 ºC, más preferentemente en el intervalo de entre 142 y 155 ºC, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 145 y 153 ºC.

[0016] El término “aleatorio” tal como se usa en la presente invención indica que los comonómeros de los copolímeros de propileno aleatorios están distribuidos aleatoriamente dentro de los copolímeros de propileno. El término aleatorio se entiende en concordancia con la IUPAC (Glosario de términos básicos en la ciencia de los polímeros; Recomendaciones IUPAC 1996).

[0017] La expresión “heterofásico” tal como se usa en la presente invención indica que el copolímero de propileno elastomérico (E) está dispersado (finamente) en la matriz, es decir, en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP). En otras palabras, el copolímero de propileno elastomérico (E) forma inclusiones en la matriz, es decir, en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP). Así, la matriz contiene inclusiones dispersadas (finamente) que no forman parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). El término “inclusión” de acuerdo con esta invención indicará preferentemente que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del sistema heterofásico, siendo dichas inclusiones visibles, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución, por ejemplo microscopía electrónica o microscopía de fuerzas de barrido.

[0018] Además, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprenda, como componentes poliméricos, únicamente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede contener otros aditivos aunque no otro polímero en una cantidad que supere el 5% en peso, más preferentemente que supere el 3% en peso, por ejemplo que supere el 1% en peso, sobre la base del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total, más preferentemente sobre la base de los polímeros presentes en el copolímero de propileno (RAHECO). Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno el cual es un producto de reacción obtenido por la preparación del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, se valora en particular que un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según se define en la presente invención contenga solamente un copolímero de propileno aleatorio (R-PP), un copolímero de propileno elastomérico (E) y opcionalmente un polietileno en cantidades que se mencionan en este párrafo.

[0019] Adicionalmente, se requiere que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230 ºC), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre igual o superior a 0,5 e igual o inferior a 6,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 1,0 y 5,0 g/10 min.

[0020] Preferentemente, se desea que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sea termomecánicamente estable. Por consiguiente, se valora que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una temperatura de fusión (T_m), medida de acuerdo con la ISO 3146, de por lo menos 135 ºC, más preferentemente en el intervalo de entre 135 y 150 ºC.

[0021] Preferentemente, el contenido de propileno en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está entre el 85,0 y el 96,0% en peso, más preferentemente entre el 88,0 y el 94,0% en peso, sobre la base del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total, más preferentemente sobre la base de la cantidad de los componentes poliméricos del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), aún más preferentemente sobre la base de la cantidad del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) juntos. La parte restante constituye los comonómeros según se define para el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E), respectivamente, de manera preferente etileno.

[0022] Tal como se ha mencionado anteriormente, la matriz del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) será un copolímero de propileno aleatorio (R-PP). Por consiguiente, se valora que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tenga un contenido de comonómeros en el intervalo de entre igual o superior al 0,5 e igual o inferior al 7,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior al 1,5 e igual o inferior al 6,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior al 2,5 e igual o inferior al 5,0% en peso.

[0023] Como resulta evidente a partir de la expresión “copolímero de propileno”, dicho polímero debe comprender, además de propileno, otras unidades monoméricas. Por consiguiente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende 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/ó 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/ó 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente.

[0024] El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) según esta invención puede comprender, preferentemente está compuesto por, dos fracciones diferentes. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprenda, más preferentemente esté compuesto por, una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), difiriendo las dos fracciones en el índice de fluidez y/o en el contenido de comonómeros, prefiriéndose este último. En una realización, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) es la fracción pobre en comonómeros mientras que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) es la fracción rica en comonómeros.

[0025] Por consiguiente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende, preferentemente comprende por lo menos hasta un 90% en peso, más preferentemente comprende por lo menos hasta un 98% en peso, por ejemplo está compuesto por,

(a) una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP 1) y
(b) una segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),

juntos.

[0026] Preferentemente, la relación en peso [(R-PP1)/(R-PP2)] entre la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) está entre 70/30 y 30/70, más preferentemente entre 60/40 y 40/60, todavía más preferentemente entre 55/45 y 45/55, por ejemplo, 50/50.

[0027] La primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden preferentemente 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/ó 1-hexeno. Preferentemente, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden, especialmente están compuestas por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que está compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el primer copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden – además de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/ó 1-buteno. En una realización preferida, el primer copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente. Se prefiere especialmente que la primera

fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) contengan los mismos comonómeros. Así, en una realización específica, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) contienen solamente propileno y etileno como unidades polimerizables.

[0028] Preferentemente, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un contenido de comonómeros en el intervalo de entre igual o superior al 0,5 e igual o inferior al 5,5% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior al 1,0 e igual o inferior al 4,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior al 1,5 e igual o inferior al 3,5% en peso, preferentemente con la condición de que el contenido de comonómeros de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) sea menor, preferentemente por lo menos en un 0,5% en peso menor, que el contenido de comonómeros de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2).

[0029] Por consiguiente, se valora que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tenga un contenido de comonómeros en el intervalo de entre igual o superior al 1,0 e igual o inferior al 8,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior al 2,0 e igual o inferior al 7,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior al 3,5 e igual o inferior al 6,0% en peso.

[0030] Adicionalmente, se prefiere que la matriz del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230 ºC), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre igual o superior a 0,5 e igual o inferior a 8,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior a 1,5 e igual o inferior a 6,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior a 2,5 e igual o inferior a 5,0 g/10 min.

[0031] Otro componente esencial del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es un copolímero de propileno elastomérico (E).

[0032] El copolímero de propileno elastomérico (E) comprende preferentemente 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/ó 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, especialmente está compuesto por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que está compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende – además de propileno - unidades obtenibles a partir de etileno y/ó 1-buteno. De este modo, en una realización especialmente preferida, la fase del copolímero de propileno elastomérico (E) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente.

[0033] Las propiedades de la fase del copolímero de propileno elastomérico (E) influyen principalmente en el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) final. Así, según la presente invención, la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se considera como el copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

[0034] Por consiguiente, la cantidad del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), determinada a 25 ºC de acuerdo con la ISO 16152, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está en el intervalo de entre el 20 y 35% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 20 y el 30% en peso.

[0035] Por consiguiente, un requisito importante de la presente invención es que el copolímero de propileno elastomérico (E) tenga un peso molecular promedio en peso bastante bajo ya que esto fomenta la formación de partículas pequeñas, es decir, inclusiones pequeñas dentro de la matriz del sistema heterofásico. Valores bajos de la viscosidad intrínseca (IV) reflejan un bajo peso molecular promedio en peso. De este modo, se valora que la fase del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), tenga una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la ISO 1628-1 (a 135 ºC en decalina), en el intervalo de entre igual o superior a 0,7 e igual o inferior a 2,0 dl/g, más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior a 0,8 e igual o inferior a 1,8 dl/g, todavía más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior a 0,9 e igual o inferior a 1,4 dl/g.

[0036] El contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, dentro de la fase del copolímero de propileno elastomérico (E) es comparativamente de moderado a bajo, ya que esto apoya adicionalmente la formación de inclusiones dispersadas finamente dentro de la matriz, lo cual a su vez es favorable para las propiedades ópticas. Por consiguiente, en una realización preferida, el contenido de comonómeros, más preferentemente el contenido de etileno, del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), es igual o inferior al 35% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior al 15 e igual o inferior al 35% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior al 20 e igual o inferior al 30% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior al 22 e

igual o inferior al 28% en peso. Por consiguiente, se valora que el contenido de propileno del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), sea igual o superior al 65% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior al 65 e igual o inferior al 85% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior al 70 e igual o inferior al 80% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior al 72 e igual o inferior al 78% en peso.

[0037] Tal como se explica de forma detallada posteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se produce en un proceso de polimerización secuencial que comprende por lo menos tres reactores, preferentemente tres reactores, conectados en serie. Por consiguiente, en caso de un sistema de tres reactores en el primer y el segundo reactores se produce/producen la matriz, es decir, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), mientras que en el tercer reactor se obtiene el copolímero de propileno elastomérico (E). El método exacto se aporta en la sección de ejemplos.

[0038] Además del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), la presente composición de polipropileno debe comprender un polietileno (PE), preferentemente un polietileno de baja densidad (LDPE) y/o un polietileno de baja densidad, lineal (LLDPE).

[0039] Preferentemente, el polietileno (PE) tiene una densidad, medida de acuerdo con la ISO 1183-187, en el intervalo de entre 905 y 925 kg/m^3, más preferentemente en el intervalo de entre 910 y 920 kg/m^3. Por lo tanto, se valora que el primer polietileno sea un polietileno de baja densidad (LDPE).

[0040] Otro rasgo característico del polietileno (PE) es su índice de fluidez. Por consiguiente, se valora que el polietileno (PE) tenga un índice de fluidez MFR_2 (190 ºC) inferior a 30 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 8 y 30 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre 10 y 20 g/10 min.

[0041] El polietileno (PE) se caracteriza preferentemente por una distribución de pesos moleculares bastante amplia. Por tanto, se prefiere que la distribución de pesos moleculares (MWD) del polietileno (PE), determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), sea de por lo menos 10, más preferentemente de por lo menos 20, aún más preferentemente en el intervalo de entre 10 y 45, aún todavía más preferentemente en el intervalo de entre 20 y 40.

[0042] El peso molecular promedio en peso (Mw) del polietileno (PE) es preferentemente igual o superior a 100 kg/mol, más preferentemente en el intervalo de entre 100 y 1.000 kg/mol, aún más preferentemente en el intervalo de entre 300 y 800 kg/mol.

[0043] Adicionalmente, se valora que el polietileno (PE) tenga una temperatura de fusión igual o inferior a 120, más preferentemente en el intervalo de entre 90 y 115 ºC.

[0044] En una realización preferida, el polietileno (PE), es decir, el polietileno de baja densidad (LDPE), es un copolímero de etileno o un homopolímero de etileno, prefiriéndose éste último. Por consiguiente, el contenido de etileno en el polietileno (PE) es por lo menos del 80% en peso, más preferentemente por lo menos del 90% en peso.

[0045] La expresión homopolímero de etileno usada en la presente invención se refiere a un polietileno que está compuesto sustancialmente, es decir, en más del 99,7% en peso, todavía más preferentemente en por lo menos el 99,8% en peso, por unidades de etileno. En una realización preferida en el homopolímero de etileno solamente son detectables unidades de etileno. El contenido de comonómeros se puede determinar con espectroscopia ^{13}C NMR, según se describe posteriormente en los ejemplos.

[0046] En caso de que el polietileno (PE), es decir, el polietileno de baja densidad (LDPE), sea un copolímero de etileno, se prefiere que el mismo contenga, como parte principal, unidades obtenibles a partir de etileno. Por consiguiente, se valora que el polietileno (PE) que es un copolímero de etileno comprenda por lo menos un 80% en peso de unidades obtenibles a partir de etileno, más preferentemente por lo menos un 90% en peso de unidades obtenidas a partir de etileno. Por lo tanto, se valora que el polietileno (PE) que es un copolímero de etileno comprenda entre un 80 y un 99,5% en peso, más preferentemente entre un 90 y un 99% en peso, de unidades obtenibles a partir de etileno. Los comonómeros presentes en dicho polietileno (PE) son α-olefinas C_4 a C_{20}, como 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, prefiriéndose especialmente este último, o dienos, preferentemente α,ω-alcadienos no conjugados, es decir, α,ω-alcadienos C_5 a C_{20}, como 1,7-octadieno. Por consiguiente, en una realización específica, el polietileno (PE) que es un copolímero de etileno, es un polímero de etileno-1,7-octadieno con las cantidades que se ofrecen en este párrafo.

[0047] Adicionalmente, se valora que el polietileno (PE) esté dispersado en la matriz, es decir, en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

[0048] Finalmente, la presente composición de polipropileno comprende preferentemente un agente α-nucleante (N) para iniciar una fase α dentro de la composición de polipropileno y/o dentro del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

[0049] En principio, se puede usar cualquier agente α-nucleante (N). Los ejemplos de agentes α-nucleantes (N) adecuados se seleccionan del grupo compuesto por

(i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, y
(ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol C_1-C_8-alquil-sustituidos, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y
(iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis (4, 6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio o hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, y
(iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, y
(v) mezclas de los mismos.

[0050] No obstante, se prefiere que el agente α-nucleante (N) se seleccione en particular del grupo compuesto por

(i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, y
(ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol C_1-C_8-alquil-sustituidos, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 bis(dimetilbenciliden) sorbitol),
(iii) derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol,
(iv) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis (4, 6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio o hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, como hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-tert-butilfenil)fosfato] de aluminio y miristato de Li (NA21),
(v) derivados de trisamida-benceno, es decir, N-[3,5-bis-(2,2-dimetil-propionilamino)-fenil]-2,2-dimetil-propionamida,
(vi) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, y
(vii) mezclas de los mismos.

[0051] Dichos aditivos están disponibles comercialmente en general y se describen, por ejemplo, en Gachter/Muller, *Plastics Additives Handbook,* 4ª Edición, *Hansa Publishers, Munich,* 1993.

[0052] El contenido del agente α-nucleante (N) de la composición de polipropileno es preferentemente de hasta el 5,0% en peso. En una realización preferida, la composición de polipropileno de la presente invención contiene una cantidad entre igual o inferior al 0,0001 e igual o inferior al 5,0% en peso, más preferentemente entre el 0,0001 y el 1,0% en peso, preferentemente entre el 0,0005 y el 0,50% en peso, de un agente α-nucleante (N), en particular seleccionado del grupo compuesto por dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibenciliden sorbitol), derivado de dibenciliden sorbitol, preferentemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente que la composición de polipropileno contenga un polímero de vinilcicloalcano, como vinilciclohexano (VCH), y/o un polímero de vinilalcano. En una realización preferida, dicho polímero de vinilcicloalcano, por ejemplo vinilciclohexano (VCH), y/o polímero de vinilalcano se proporciona en forma de una mezcla de un homopolímero de propileno y de dicho polímero de vinilcicloalcano y/o dicho polímero de vinilalcano. Se remite en este contexto el documento WO 99/24479.

[0053] La presente invención se refiere también al uso de la composición de polipropileno anteriormente definida. Por consiguiente, la composición de polipropileno que se define en la presente invención se usa para la preparación de productos moldeados, por ejemplo productos moldeados por extrusión-soplado. Más particularmente, la presente invención se refiere al uso de la composición de polipropileno de la presente invención para mejorar propiedades ópticas manteniendo en un nivel elevado la blandura de los artículos moldeados por extrusión-soplado, por ejemplo botellas moldeadas por extrusión-soplado, realizados a partir de dicha composición de polipropileno, en comparación con botellas moldeadas por extrusión-soplado convencionales, en particular en comparación con botellas moldeadas por extrusión-soplado realizadas a partir de los ejemplos comparativos CE1.

[0054] Además, la presente invención se refiere a artículos moldeados, por ejemplo artículos moldeados por extrusión-soplado, que comprenden, preferentemente que comprenden por lo menos un 90% en peso, más preferentemente que están compuestos por, una composición de polipropileno según esta invención. Más particularmente, la presente invención se refiere a botellas producidas mediante un proceso de extrusión-soplado, que comprenden, preferentemente que comprenden por lo menos un 90% en peso, más preferentemente que están compuestas por, una composición de polipropileno según esta invención.

[0055] A continuación se describe más detalladamente la preparación de la composición de polipropileno de la invención.

[0056] Los componentes individuales usados para la composición de polipropileno de la invención son conocidos por aquellos versados en la materia y por lo tanto se pueden producir fácilmente con la información aportada en la presente.

[0057] Además, la invención define un proceso para la preparación de la composición de polipropileno según esta invención. El proceso comprende las etapas de mezclar una composición que comprende el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) (es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)), el polietileno (PE), y el agente α-nucleante (N) en una extrusora.

[0058] Todos los componentes usados para la preparación de la presente composición son conocidos. Por consiguiente, también es bien conocida su preparación.

[0059] Por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según la presente invención se produce preferentemente en un proceso de múltiples fases conocido en la técnica, en donde el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se produce por lo menos en un reactor de suspensión (*slurry*), preferentemente en un reactor de suspensión y posteriormente en un reactor de fase gaseosa, y posteriormente el copolímero de propileno elastomérico (E) se produce por lo menos en un reactor de fase gaseosa.

[0060] El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que se ha definido anteriormente se produce en particular mediante un proceso de polimerización secuencial que se define a continuación.

[0061] Por consiguiente, la presente invención se refiere a un proceso de polimerización secuencial para producir un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según la presente invención, comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), una segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), y un copolímero elastomérico (E), en donde dicho proceso comprende las etapas de

(a) polimerizar propileno y por lo menos un etileno y/o α-olefina C_4 a C_{12} en un primer reactor (R1) obteniendo la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),
(b) transferir la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) a un segundo reactor (R2),
(c) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicha primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), propileno y por lo menos un etileno y/o α-olefina C_4 a C_{12} obteniendo así la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), de manera que dicha primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) forman la fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
(d) transferir la fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de la etapa (c1) a un tercer reactor (R3),
(e) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia de la mezcla obtenida en la etapa (c1), propileno y por lo menos un etileno y/o α-olefina C_4 a C_{12} obteniendo así un copolímero de propileno elastomérico (E), dispersándose el copolímero de propileno elastomérico (E) en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP).

[0062] Evidentemente, en el primer reactor (R1) se puede producir la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), y en el segundo reactor (R2) se obtiene la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1).

[0063] Preferentemente, entre el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) los monómeros se evaporan (*flashed out*).

[0064] Para realizaciones preferidas del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), y el copolímero de propileno elastomérico (E) se remite a las definiciones aportadas anteriormente.

[0065] La expresión “proceso de polimerización secuencial” indica que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se produce en por lo menos dos, por ejemplo tres, reactores conectados en serie.

[0066] Por consiguiente, el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor (R1) y un segundo reactor (R2), más preferentemente un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), y un tercer reactor (R3). La expresión “reactor de polimerización” indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en 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 pre-polimerización. El término “estar compuesto por” es solamente una formulación cerrada a la vista de los reactores de polimerización principal.

[0067] El primer reactor (R1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor continuo o discontinuo, de tanque agitado, sencillo, o reactor de bucle que trabaje 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 (LR) (en masa).

[0068] El segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualesquiera reactores de lecho fluido o mezclados mecánicamente. 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. Así, se valora que el reactor de fase gaseosa sea un reactor de tipo lecho fluidificado preferentemente con un agitador mecánico.

[0069] Así, 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) y el tercer reactor (R3) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso, se usan por lo menos dos, preferentemente tres, 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) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) conectados en serie. Si fuera necesario, antes del reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de pre-polimerización.

[0070] Un proceso preferido de múltiples fases 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.

[0071] Otro proceso adecuado de suspensión-fase gaseosa es el proceso Spheripol® de Basell.

[0072] Preferentemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) 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 entre 50 ºC y 110 ºC, preferentemente entre 60 ºC y 100 ºC, más preferentemente entre 68 y 95 ºC,
- la presión está dentro del intervalo de entre 20 y 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.

[0073] 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), con lo cual las condiciones en la etapa (c) son preferentemente las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de entre 50 ºC y 130 ºC, preferentemente entre 60 ºC y 100 ºC,
- la presión está dentro del intervalo de entre 5 bares y 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.

[0074] La condición en el tercer reactor (R3), preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2), es similar a la del segundo reactor (R2).

[0075] El tiempo de residencia puede variar en las zonas de los tres reactores.

[0076] En una realización del proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo, bucle, está en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo de 0,15 a 1,5 horas, y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será en general de 0,2 a 6,0 horas, por ejemplo de 0,5 a 4,0 horas.

[0077] Si se desea, la polimerización se puede efectuar según una manera conocida bajo 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 un modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

[0078] Preferentemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador, según se describe de forma detallada posteriormente, que comprende un procatalizador Ziegler-Natta, un dador externo y opcionalmente un cocatalizador.

[0079] En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como 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 ella.

[0080] La reacción de prepolimerización se efectúa típicamente a una temperatura de entre 10 y 60 ºC, preferentemente entre 15 y 50 ºC, y más preferentemente entre 20 y 45 ºC.

[0081] La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica aunque debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede estar entre 20 y 100 bares, por ejemplo entre 30 y 70 bares.

[0082] Los componentes del catalizador preferentemente se introducen todos ellos en la etapa de prepolimerización. No obstante, cuando el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se puedan aportar por separado, es posible que solamente una parte del cocatalizador se introduzca en la fase de prepolimerización y la parte restante en fases de polimerización posteriores. Además, en tales casos, es necesario introducir una cantidad de cocatalizador en la fase de prepolimerización tal que se obtenga en ella una reacción de polimerización suficiente.

[0083] También es posible adicionar otros componentes en la fase de prepolimerización. 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 peguen entre sí o a las paredes del reactor.

[0084] El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de la reacción se sitúan dentro de los conocimientos de la técnica.

[0085] De acuerdo con la invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene por medio de un proceso de polimerización de múltiples fases, según se ha descrito anteriormente, en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas Ziegler-Natta que comprende un componente en forma de partículas que tienen un intervalo de tamaños predeterminado, el cual se ha producido en un proceso que comprende:

a) preparar una solución de un complejo de un metal del Grupo 2 y un dador de electrones haciendo reaccionar un compuesto de dicho metal con dicho dador de electrones o un precursor del mismo en un medio de reacción líquido orgánico,
b) hacer reaccionar dicho complejo en solución con un compuesto de un metal de transición, preferentemente de cualquiera de los grupos 4 a 6, para producir una emulsión cuya fase dispersa contiene más de un 50% molar del metal del Grupo 2 en dicho complejo,
c) mantener las partículas de dicha fase dispersa dentro del intervalo medio de tamaños de entre 5 y 200 micrómetros, preferentemente entre 10 y 100 micrómetros, aún más preferentemente entre 20 y 50 micrómetros mediante agitación en presencia de un estabilizador de emulsiones y
d) solidificar dichas partículas, y recuperar, opcionalmente lavando dichas partículas para obtener dicho componente del catalizador.

[0086] El metal del grupo 2 usado en la preparación del catalizador es preferentemente magnesio, y el medio orgánico líquido para hacer reaccionar el compuesto metálico del grupo 2 comprende preferentemente un hidrocarburo aromático C_6-C_{10}, preferentemente tolueno.

[0087] Un compuesto dador de electrones que se hará reaccionar con el compuesto metálico del grupo 2 es preferentemente un mono- o diéster de un ácido o diácido carboxílico aromático, pudiendo formar este último un complejo estructurado de tipo quelato. Dicho éster o diéster de ácido carboxílico aromático se puede formar in situ mediante reacción de un cloruro de ácido o dicloruro de diácido carboxílico aromático con un alcanol C_2-C_{16} y/o diol, y es preferentemente ftalato de dioctilo o bis-(2-etilhexil) ftalato.

[0088] La reacción para la preparación del complejo metálico del grupo 2 se lleva a cabo generalmente a una temperatura de entre 20 y 80ºC, y en caso de que el metal del grupo 2 sea magnesio, la preparación del complejo de magnesio se puede llevar a cabo de forma ventajosa a una temperatura de entre 50 y 70ºC.

[0089] El compuesto de un metal del grupo 4 a 6 es preferentemente un compuesto de un metal del grupo 4. El metal del grupo 4 es preferentemente titanio, y su compuesto que se hará reaccionar con el complejo de un metal del grupo 2 es preferentemente un haluro.

[0090] Todavía en otra realización de la invención, el compuesto de un metal del grupo 4 a 6 también se puede seleccionar de entre metales del grupo 5 y el grupo 6, tales como compuestos de Cu, Fe, Co, Ni y/o Pd. En una realización preferida del proceso de producción del catalizador, a la mezcla de reacción se le adiciona un agente minimizador de turbulencias (TMA) antes de solidificar dichas partículas de la fase dispersa, de manera que el TMA es inerte y soluble en la mezcla de reacción bajo las condiciones de esta.

[0091] El agente minimizador de turbulencias (TMA) o sus mezclas son preferentemente polímeros que tienen cadenas del esqueleto estructural de carbonos alifáticos lineales, las cuales pueden estar ramificadas únicamente con cadenas

laterales cortas para apoyar a las condiciones de flujo uniforme cuando se realiza una agitación. Dicho TMA se selecciona preferentemente en particular de entre polímeros de alfa-olefina que tienen un alto peso molecular Mw (según se mide por cromatografía de permeación en gel) de aproximadamente entre 1 y 40 x 10^6, o mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente polímeros de monómeros de alfa-olefina con entre 6 y 20 átomos de carbono, y más preferentemente poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o polidodeceno o mezclas de los mismos, que presenten el peso molecular y la estructura de esqueleto general que se han definido anteriormente. Con la mayor preferencia el TMA es polideceno.

[0092] Habitualmente, dicho agente minimizador de turbulencias se puede adicionar en cualquier etapa del proceso antes de que dé comienzo la formación de las partículas, es decir, como muy tarde antes de la solidificación de la emulsión, y el mismo se adiciona a la emulsión en una cantidad de entre 1 y 1.000 ppm, preferentemente entre 5 y 100 ppm y más preferentemente entre 5 y 50 ppm, basándose en el peso total de la mezcla de la reacción.

[0093] Una realización preferida del proceso para producir catalizadores con el fin de preparar el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de la presente invención comprende: preparar una solución de un complejo de magnesio haciendo reaccionar compuesto de alcoxi magnesio y un dador de electrones o precursor del mismo en un medio de reacción líquido aromático C_6-C_{10} que comprende hidrocarburo aromático C_6-C_{10} ó una mezcla de hidrocarburo aromático C_6-C_{10} e hidrocarburo alifático C_5-C_9; hacer reaccionar dicho complejo de magnesio con un compuesto de por lo menos un metal tetravalente del grupo 4 a una temperatura superior a 10ºC e inferior a 60ºC, para producir una emulsión de una fase dispersa de aceite más denso, insoluble en $TiCl_4$/tolueno, que presenta una relación molar de metal del grupo 4/Mg de 0,1 a 10 en una fase de dispersión de aceite que presenta una relación molar de metal del grupo 4/Mg de 10 a 100; mantener las gotitas de dicha fase dispersa dentro del intervalo de tamaños de entre 5 y 200 micrómetros mediante agitación en presencia de un estabilizador de emulsiones mientras se calienta la emulsión para solidificar dichas gotitas, y adicionar agente minimizador de turbulencias a la mezcla de la reacción antes de solidificar dichas gotitas de la fase dispersa, siendo dicho agente minimizador de turbulencias inerte y soluble en la mezcla de la reacción bajo las condiciones de la misma; y solidificar dichas partículas de la fase dispersa calentando y recuperando las partículas de catalizador obtenidas.

[0094] Así, dichas fases de dispersión y dispersa son distinguibles entre sí por el hecho de que el aceite más denso, si se hace entrar en contacto con una solución de tetracloruro de titanio en tolueno, no se disolverá en la misma. Una solución adecuada de $TiCl_4$/tolueno para establecer este criterio sería aquella que presentase una relación molar de $TiCl_4$/tolueno de 0,1 a 0,3. Las fases de dispersión y dispersa son también distinguibles por el hecho de que, en la fase dispersa, existe una gran preponderancia de Mg proporcionado (como complejo) para la reacción con el compuesto de metal del grupo 4, según se revela mediante comparación de las relaciones molares respectivas del metal del grupo 4/Mg.

[0095] Por lo tanto, en efecto, prácticamente la totalidad del producto de reacción del complejo de Mg con el metal del grupo 4, que es el precursor del catalizador final, se convierte en la fase dispersa, y avanza a través de etapas adicionales de procesado hasta la forma final en partículas secas. La fase de dispersión, que sigue conteniendo una cantidad útil de metal del grupo 4, se puede volver a procesar para la recuperación de ese metal.

[0096] La producción de un producto de reacción bifásico, en lugar de monofásico, se fomenta al llevar a cabo la reacción del complejo de Mg/compuesto de metal del grupo 4 a baja temperatura, específicamente por encima de 10ºC aunque por debajo de 60ºC, preferentemente entre 20 y 50ºC. Puesto que las dos fases naturalmente tenderán a separarse en una fase más densa, inferior, y una fase más ligera, sobrenadante, es necesario mantener el producto de la reacción en forma de una emulsión mediante agitación, preferentemente en presencia de un estabilizador de emulsiones.

[0097] Las partículas resultantes de la fase dispersa de la emulsión tienen un tamaño, una forma (esférica) y una uniformidad que consiguen que el catalizador final sea extremadamente eficaz en la polimerización de olefinas. Esta morfología se conserva durante el calentamiento para solidificar las partículas, y, evidentemente, durante la totalidad de las etapas finales de lavado y secado. Por el contrario, resulta difícil, hasta el punto de ser imposible, lograr dicha morfología a través de la precipitación, debido a la incontrolabilidad fundamental de la nucleación y el crecimiento, y al elevado número de variables que afectan a estos eventos.

[0098] El dador de electrones es preferentemente un éster de ácido carboxílico aromático, siendo los ésteres particularmente preferidos ftalato de dioctilo y bis-(2-etilhexil) ftalato. El dador se puede formar de manera conveniente in situ mediante reacción de un precursor de cloruro de ácido carboxílico aromático con un alcanol C_2-C_{16} y/o diol. El medio líquido comprende preferentemente tolueno.

[0099] Además, se pueden usar adicionalmente agentes emulsionantes/estabilizadores de emulsiones según una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o la estabilidad de la emulsión. Para dicha finalidad, se pueden usar por ejemplo, surfactantes, por ejemplo, de una clase basada en polímeros acrílicos o metacrílicos. Preferentemente, dichos estabilizadores de emulsiones son polímeros acrílicos o metacrílicos, en particular aquellos con

cadenas laterales de ésteres de tamaño medio con más de 10, preferentemente más de 12, átomos de carbono, y preferentemente menos de 30, y preferentemente entre 12 y 20, átomos de carbono en la cadena lateral del éster. Son particularmente preferidos los acrilatos C_{12} a C_{20} sin ramificaciones, tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato.

[0100] Se ha observado que los mejores resultados se obtienen cuando la relación molar del metal del grupo 4/Mg del aceite más denso es de 1 a 5, preferentemente de 2 a 4, y la correspondiente del aceite de la fase de dispersión es de 55 a 65. En general, la proporción de la relación molar del metal del grupo 4/Mg en el aceite de la fase de dispersión con respecto a la del aceite más denso es por lo menos de 10.

[0101] La solidificación de las gotitas de la fase dispersa mediante calentamiento se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura de entre 70 y 150ºC, habitualmente entre 90 y 110ºC.

[0102] El catalizador finalmente obtenido se presenta, de forma deseable, en forma de partículas que tienen intervalos de tamaños medios de entre 5 y 200 micrómetros, preferentemente entre 10 y 100 micrómetros, más preferentemente entre 20 y 50 micrómetros.

[0103] Los reactivos se pueden adicionar al medio de reacción aromático en cualquier orden. No obstante, se prefiere que, en una primera etapa, el compuesto de alcoxi magnesio se haga reaccionar con un precursor de haluro de ácido carboxílico del dador de electrones para formar un intermedio; y, en una segunda etapa, el producto obtenido se hace reaccionar además con el metal del grupo 4. El compuesto de magnesio contiene preferentemente entre 1 y 20 átomos de carbono por cada grupo alcoxi, y el ácido carboxilo debería contener por lo menos 8 átomos de carbono.

[0104] La reacción del compuesto de magnesio, el haluro de ácido carboxílico y alcohol se desarrolla satisfactoriamente a temperaturas en el intervalo de entre 20 y 80ºC, preferentemente entre 50 y 70ºC. El producto de esa reacción, el "complejo de Mg", se hace reaccionar con el compuesto del metal del grupo 4 a una temperatura inferior, para ocasionar la formación de un producto bifásico, de aceite-en-aceite.

[0105] El medio de reacción usado como disolvente puede ser aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, conteniendo este último preferentemente entre 5 y 9 átomos de carbono, más preferentemente entre 5 y 7 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Preferentemente, el medio de reacción líquido usado como disolvente en la reacción es aromático y, más preferentemente, se selecciona de entre hidrocarburos, tales como bencenos sustituidos y no sustituidos, preferentemente de entre bencenos alquilados, aún más preferentemente de entre tolueno y los xilenos, y, con la mayor preferencia, es tolueno. La relación molar de dicho medio aromático con respecto al magnesio es preferentemente menor de 10, por ejemplo entre 4 y 10, preferentemente entre 5 y 9.

[0106] El grupo del compuesto de alcoxi magnesio se selecciona preferentemente del grupo compuesto por dialcóxidos de magnesio, complejos de dihaluro de magnesio y un alcohol, y complejos de un dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio. El mismo puede ser un producto de reacción de un alcohol y un compuesto de magnesio seleccionado del grupo compuesto por dialquil magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, haluros de alquil magnesio y dihaluros de magnesio. Se puede seleccionar además del grupo compuesto por dialquiloxi magnesios, diariloxi magnesios, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio, y arilóxidos de alquil magnesio.

[0107] El dialcóxido de magnesio puede ser el producto de reacción de un dihaluro de magnesio, tal como dicloruro de magnesio o un dialquil magnesio de la fórmula $R'_xR''_yMg$, en donde x + y = 2, y x e y se encuentran en el intervalo de entre 0,3 y 1,7, y cada uno de R' y R'' es un alquilo C_1-C_{20} similar o diferente, preferentemente un alquilo C_4-C_{10} similar o diferente. Los alquilos de magnesio típicos son etilbutil magnesio, dibutil magnesio, dipropil magnesio, propilbutil magnesio, dipentil magnesio, butilpentil magnesio, butiloctil magnesio y dioctil magnesio. Preferentemente R' es un grupo butilo y R'' es un grupo octilo, es decir, el compuesto de dialquil magnesio es butiloctil magnesio, de la forma más preferente el compuesto de dialquil magnesio es $Mg[(Bu)_{1,5}(Oct)_{0,5}]$.

[0108] El dialquil magnesio, el alcóxido de alquil magnesio o el dihaluro de magnesio pueden reaccionar con un alcohol polihídrico $R(OH)_m$, encontrándose m en el intervalo de entre 2 y 4, o un alcohol monohídrico ROH o mezclas de los mismos.

[0109] El alcohol polihídrico C_2 a C_6 típico puede ser de cadena lineal o ramificado, e incluye etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, y trioles tales como glicerol, metilol propano y pentaeritritol.

[0110] El medio de reacción aromático también puede contener un alcohol monohídrico, el cual puede ser de cadena lineal o ramificada. Son alcoholes monohídricos C_1-C_5 típicos metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec.butanol, tert.butanol, alcohol n-amílico, alcohol iso-amílico, alcohol sec. amílico, alcohol tert.amílico, dietil carbinol, alcohol akt. amílico, alcohol sec.isoamílico, tert.butil carbinol. Son alcoholes monohídricos C_6-C_{10} típicos

hexanol, 2-etil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 4-heptanol, 2,4-dimetil-3-pentanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol, 5-nonanol, diisobutil carbinol, 1-decanol y 2,7-dimetil-2-octanol. Son alcoholes monohídricos >C_{10} típicos n-1-undecanol, n-1-dodecanol, n-1-tridecanol, n-1-tetradecanol, n-1-pentadecanol, n-1-hexadecanol, n-1-heptadecanol y n-1-octadecanol. Los alcoholes monohídricos pueden ser insaturados, siempre que no actúen como venenos para catalizadores.

[0111] Los alcoholes monohídricos preferibles son aquellos de fórmula ROH en la cual R es un grupo alquilo C_2-C_{16}, de la forma más preferente un grupo alquilo C_4-C_{12}, particularmente 2-etil-1-hexanol ó 1-octanol. De forma preferente, esencialmente la totalidad del éster de ácido carboxílico aromático es un producto de reacción de un haluro de ácido carboxílico, preferentemente un dihaluro de ácido dicarboxílico, más preferentemente un dihaluro de ácido dicarboxílico insaturado, de la forma más preferente dicloruro de ácido ftálico, con el alcohol monohídrico.

[0112] El compuesto de un metal del grupo 4 tetravalente que contiene un halógeno es preferentemente un tetrahaluro de titanio. La combinación de un haluro de alcoxi titanio y un agente de halogenación, que pueden formar un tetrahaluro de titanio *in situ*, es equivalente al tetrahaluro de titanio. El haluro más preferido es el cloruro.

[0113] Tal como es sabido, la adición del por lo menos un hidrocarburo halogenado durante el proceso de preparación del catalizador puede conducir a una actividad catalítica mejorada adicional. Los hidrocarburos halogenados reactivos tienen preferentemente la fórmula R'''X'''_n, en donde R''' es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{20}, particularmente un grupo hidrocarbilo alifático C_1-C_{10}, X''' es un halógeno, preferentemente cloro, y n es un entero de 1 a 4.

[0114] Dichos hidrocarburos clorados incluyen monoclorometano, diclorometano, triclorometano (cloroformo), tetraclorometano, monocloroetano, (1,1)-dicloroetano, (1,1,1)-tricloroetano, (1,1,2)-tricloroetano, (1,1,1,2)-tetracloroetano, (1,1,2,2)-tetracloroetano, pentacloroetano, hexacloroetano, 1-cloropropano, 2-cloropropano, (1,2)-dicloropropano, (1,3)-dicloropropano, (1,2,3)-tricloropropano, 1-clorobutano, 2-clorobutano, cloruro de isobutilo, cloruro de tert.butilo,

[0115] (1,4)-diclorobutano, 1-cloropentano, y (1,5)-dicloropentano. Los hidrocarburos clorados también pueden ser insaturados, siempre que la insaturación no actúe como veneno para catalizadores en el catalizador final.

[0116] En la anterior fórmula, R''' es preferentemente un grupo alquilo C_1-C_{10}, X''' es preferentemente cloro y n es preferentemente 1 ó 2. Los compuestos preferidos incluyen cloruro de butilo (BuCl), dicloroalcanos tales como (1,4)-diclorobutano, y cloruro de butilo terciario.

[0117] La preparación del catalizador según se describe en la presente se puede llevar a cabo por lotes, de manera semicontinua o continua. En dicho proceso semicontinuo o continuo, la solución del complejo del metal de grupo 2 y dicho dador de electrones, que se prepara haciendo reaccionar el compuesto de dicho metal con dicho dador de electrones en un medio de reacción líquido orgánico, se mezcla con por lo menos un compuesto de un metal de transición, el cual se podría disolver en el mismo medio de reacción líquido orgánico o uno diferente. A continuación, la solución así obtenida se agita, posiblemente en presencia de un estabilizante de emulsiones, y a continuación la emulsión agitada se alimenta hacia un reactor con gradiente térmico, en el cual la emulsión se somete a un gradiente de temperatura, conduciendo así a la solidificación de las gotitas de una fase dispersa de la emulsión. El TMA está contenido preferentemente en la solución del complejo o se adiciona a la solución antes de alimentar la solución agitada al reactor con gradiente térmico.

[0118] Cuando se alimenta dicha emulsión agitada al reactor con gradiente térmico, en dicho reactor de gradiente se puede alimentar adicionalmente un disolvente inerte, en el cual las gotitas no son solubles, con el fin de mejorar esa formación de gotitas y lo cual conduce por lo tanto a un tamaño de grano uniforme de las partículas del catalizador, las cuales se forman en el reactor con gradiente térmico cuando pasan a través de dicha línea. Dicho disolvente adicional podría ser el mismo que el medio de reacción líquido orgánico, el cual se usa para preparar la solución del complejo del metal del grupo 2 tal como se ha explicado anteriormente de forma más detallada.

[0119] Posteriormente, las partículas solidificadas del catalizador se pueden recuperar por medio de una unidad de filtración dentro del flujo y se someten preferentemente a un lavado con el fin de eliminar componentes de partida que no han reaccionado.

[0120] El producto en partículas recuperado se lava por lo menos una vez, preferentemente por lo menos dos veces, de la forma más preferente por lo menos tres veces con un hidrocarburo, el cual se selecciona preferentemente de entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferentemente con tolueno, particularmente con tolueno caliente (por ejemplo, 90ºC), el cual puede incluir una pequeña cantidad, de forma preferente aproximadamente entre el 0,01 y el 10% en volumen de $TiCl_4$ o un cloruro de alquil aluminio, tal como cloruro de dietil aluminio (DEAC), en el mismo. Una etapa adicional de lavado se realiza de manera ventajosa con heptano, de la forma más preferente con heptano caliente (por ejemplo, 90ºC), y todavía otra etapa de lavado con pentano. Una etapa de lavado incluye típicamente varias subetapas.

Una secuencia de lavado preferida es, por ejemplo, una etapa de lavado con tolueno a 90ºC, dos etapas de lavado con heptano a 90ºC y una o dos etapas de lavado con pentano a temperatura ambiente.

[0121] Finalmente, el catalizador lavado se seca, por ejemplo, mediante evaporación o sometiéndolo a corriente de nitrógeno.

[0122] Después del lavado y el secado, el catalizador se puede almacenar para su uso posterior o se puede someter a etapas adicionales de tratamiento o se puede alimentar inmediatamente a un reactor de polimerización.

[0123] El sistema de catalizador que se usa según la presente invención comprende también un compuesto alquílico de aluminio, preferentemente de la fórmula general $AlR_{3-n}X_n$, en donde R significa grupo alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene entre 1 y 20, preferentemente entre 1 y 10 y, más preferentemente, entre 1 y 6 átomos de carbono, X significa halógeno y n significa 0, 1, 2 ó 3, adicionándose dicho compuesto alquílico de aluminio, y poniéndose en contacto con las gotitas de la fase dispersa de la emulsión agitada, antes de recuperar las partículas solidificadas del catalizador.

[0124] Se prefiere además que por lo menos una parte del compuesto de aluminio se adicione, en forma pura o en forma de una solución, desde poco antes del comienzo de la formación de la emulsión hasta su adición al líquido de lavado, por ejemplo, tolueno, en una cantidad tal que el contenido final de Al de las partículas esté entre el 0,05 y el 1% en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 0,8% en peso, y, de la forma más preferente, entre el 0,2 y el 0,7% en peso de las partículas finales del catalizador. El contenido más preferido de Al puede variar en función del tipo del compuesto de Al y de la etapa de adición. Por ejemplo, en algunos casos, la cantidad más preferida puede estar entre el 0,1 y el 0,4% en peso.

[0125] Todavía adicionalmente, se usan preferentemente compuestos de tri-(C_1-C_6)-alquil aluminio, siendo el más preferido el trietilaluminio.

[0126] En catalizadores Ziegler-Natta, como cocatalizadores, es decir, para activar el catalizador, se usan compuestos de alquilo de aluminio. Durante la activación de catalizadores de polipropileno, el alquil aluminio no solamente reduce y alquila el metal activo, sino que también tiene influencia sobre la composición del dador. Es bien sabido que los compuestos de alquil aluminio pueden eliminar ésteres de ácido carboxílico, los cuales se usan como dadores internos. Simultáneamente, los dadores externos pueden estar fijos en el catalizador. Típicamente, se usa tri-etil aluminio (TEAl) como cocatalizador y silanos como dadores externos tal como se da a conocer, por ejemplo, en artículos de Sacci, M. C.; Forlini, E.; Tritto, I y Locatelli, P., *Macromolecules*, 1996, 29, 3341 a 3345, y de Sacci, M. C.; Tritto, I.; Shan, C. y Mendichi, R., *Macromolecules*, 1991, 24, 6823 a 6826.

[0127] En los catalizadores usados en la presente invención, el dador interno, preferentemente bis-(2-etilhexil) ftalato (DOP), se puede extraer significativamente del catalizador con el uso del compuesto de alquil aluminio. El nivel de extracción depende de la concentración del alquilo de aluminio. Cuanto mayor sea la concentración, más dador interno se podrá extraer. Además, la adición del dador externo junto con alquilo de aluminio hace que mejore el intercambio de dadores. Cuanto mayor sea el tiempo de reacción, más dador externo se unirá en el catalizador.

[0128] Los dadores externos particularmente preferidos son cualquiera de los siguientes: ciclohexil metil dimetiloxisilano, diciclopentil dimetoxisilano, diisopropil dimetoxisilano, di-isobutil dimetoxisilano y di-tert.-butil dimetoxisilano. Los más preferidos son ciclohexil metil dimetoxisilano y diciclopentil dimetoxisilano, prefiriéndose particularmente ciclohexil metil dimetoxisilano. Son especialmente preferidos diciclopentil dimetoxi silano [$Si(OCH_3)_2(ciclo\text{-}pentil)_2$], ciclohexil metil dimetoxisilano [$Si(OCH_3)_2(CH_3)(ciclo\text{-}hexil)_2$] y diisopropil dimetoxi silano [$Si(OCH_3)_2(CH(CH_3)_2)_2$].

[0129] Se prefiere que al catalizador, después de la solidificación de las partículas de catalizador, se adicionen una solución que contenga alquil aluminio y dador externo en un disolvente orgánico, por ejemplo, pentano.

[0130] El catalizador que se obtiene con el proceso antes descrito es un catalizador Ziegler-Natta no soportado. Los catalizadores no soportados no usan ningún soporte externo, por contraposición a los catalizadores convencionales, por ejemplo, catalizadores Ziegler-Natta convencionales, los cuales se sustentan, por ejemplo, sobre sílice o $MgCl_2$.

[0131] Otras realizaciones preferidas de la producción del sistema de catalizador incluyen todas las realizaciones preferidas según se describe en el documento WO 03/000754.

[0132] Después de esto se pueden añadir aditivos al copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), que se recoge 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 (RAHECO) se mezcla primero con solamente algunos de los aditivos.

[0133] Además, la composición polimérica según la presente invención se puede preparar mediante composición de los componentes dentro de dispositivos de mezclado en fusión adecuados para preparar compuestos poliméricos, incluyendo en particular extrusoras, extrusoras de un solo husillo así como extrusoras de doble husillo. Otros dispositivos de mezclado en fusión adecuados incluyen extrusoras planetarias y co-amasadoras de un solo husillo. Se prefieren especialmente las extrusoras de doble husillo que incluyen secciones de mezclado y amasamiento de alta intensidad. Las temperaturas de fusión adecuadas para preparar las composiciones están en el intervalo de entre 170 y 300 ºC, preferentemente en el intervalo de entre 200 y 260 ºC.

[0134] Para la preparación de artículos moldeados por extrusión, se aplica un proceso de extrusión-soplado según es conocido en la técnica.

[0135] En lo sucesivo se ilustra de manera adicional la presente invención por medio de ejemplos.

Ejemplos

A. Métodos de medición

[0136] 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 de copolímero de polipropileno aleatorio (R-PP2):

$$\frac{C(RPP) - w(RPP1)x\,C(RPP1)}{w(RPP2)} = C(RPP2)$$

en donde

w(RPP1) es la fracción en peso de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), es decir, el producto del primer reactor (R1),

w(RPP2) es la fracción en peso de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),

C(RPP1) es el contenido de comonómeros [en % en peso], medido mediante espectroscopia de ^{13}C NMR de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), es decir, del producto del primer reactor (R1),

C(RPP) es el contenido de comonómeros [en % en peso], medido mediante espectroscopia de ^{13}C NMR del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2),

C(RPP2) es el contenido de comonómeros calculado [en % en peso] del segundo copolímero de propileno aleatorio (R-PP2).

[0137] El **contenido de comonómeros**, especialmente el contenido de etileno, se mide con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ^{13}C-NMR. Cuando se midió el contenido de etileno en polipropileno, se preparó por prensado en caliente una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 µm). Se midió el área de los picos de absorción a 720 y 733 cm^{-1} para copolímeros de propileno-etileno con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. Se evaluaron copolímeros de propileno-1-buteno a 767 cm^{-1}. El método se calibró con datos de contenido de etileno medidos por ^{13}C-NMR. Véase también “IR-Spektroskopie für Anwender”; WILEY-VCH, 1997 y “Validierung in der Analytik”, WILEY-VCH, 1997.

[0138] El peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio 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:

El peso molecular promedio en peso Mw y la distribución de pesos moleculares (MWD = Mw/Mn, en donde Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio 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 ºC 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 ºC) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniéndolos durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento GPC.

[0139] La **densidad** se mide de acuerdo con la ISO 1183-187. La preparación de las muestras se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con la ISO 1872-2:2007.

[0140] El **MFR_2 (230 ºC)** se mide de acuerdo con la ISO 1133 (230 ºC, 2,16 kg de carga).

[0141] El **MFR_2 (190 ºC)** se mide de acuerdo con la ISO 1133 (190 ºC, 2,16 kg de carga).

[0142] Solubles en xileno en frío (XCS, % en peso): el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) se determina a 25 ºC de acuerdo con la ISO 16152; primera versión; 1-7-2005.

[0143] La **viscosidad intrínseca** se mide de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 ºC).

[0144] Temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): medidos con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de entre 5 y 10 mg. La DSC se lleva a cabo de acuerdo con la ISO 3146 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor / enfriamiento / calor con una velocidad de barrido de 10 ºC/min en el intervalo de temperaturas de +23 a +210 ºC. La temperatura de cristalización y el **calor de cristalización** (H_c) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el **calor de fusión** (H_f) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

[0145] Módulo de tracción; la tensión de tracción en la rotura se miden de acuerdo con la ISO 527-2 (velocidad del travesaño = 1 mm/min; 23 ºC) usando muestras moldeadas por inyección tal como se describe en la EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, grosor de 4 mm).

Descripción/dimensión de las botellas

[0146] 11 botellas, con un diámetro exterior de 90 mm, grosor de la pared: 0,6 mm; altura total de 204 mm, altura de la camisa cilíndrica de 185 mm

Ensayo de caída sobre las botellas (progresivo)

[0147] Durante el ensayo progresivo de caída, cada recipiente se deja caer varias veces consecutivamente desde alturas cada vez mayores. El ensayo se interrumpe para cada recipiente cuando se produce una fractura.

[0148] El ensayo de caída se lleva a cabo sobre 11 botellas moldeadas por extrusión-soplado, que tienen un diámetro exterior de 90 mm, un grosor de la pared de 0,6 mm, una altura total de 204 mm y una altura de la camisa cilíndrica de 185 mm. Las botellas se llenan con agua hasta el hombro.

[0149] Para cada serie de ensayo se requieren por lo menos 12 recipientes. 4 recipientes se dejan caer simultáneamente desde una altura inicial la cual se selecciona de acuerdo con la siguiente tabla, donde la altura esperada de caída con fractura se ha determinado en ensayos previos o se ha escogido a partir de la experimentación:

Altura esperada de caída con fractura [m]	0,3 – 1,0	1,0 – 2,5	2,5 – 5,0
Altura inicial de caída [m]	0,2	0,5	2,0

[0150] Aquellas botellas que presentan fracturas se descartan y se continúa el ensayo con las botellas restantes a alturas cada vez mayores. La magnitud de los pasos con los que se incrementa la altura depende de la altura inicial. Por debajo de una altura inicial de 0,5 m, la magnitud del paso es 0,1 m, mientras que con una altura inicial igual o superior a 0,5 m la magnitud del paso es 0,25 m. Se anota la altura de caída con fractura para cada botella, y se calcula la altura promedio de caída con fractura a partir de los valores individuales de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$h_p = \sum (h_i) / n_g$$

en donde

h_p = altura promedio de caída con fractura
h_i = altura individual de caída con fractura
n_g = número total de recipientes que se dejan caer

Medición de la transparencia, la claridad y la turbidez en las botellas

[0151] Instrumento: Haze-gard plus de BYK-Gardner

[0152] Ensayo: de acuerdo con la ASTM D1003 (como para placas moldeadas por inyección)

[0153] Método: la medición se efectúa en la pared exterior de las botellas. La pared superior e inferior de las botellas se corta. A continuación, la pared redonda resultante se divide en dos, horizontalmente. Seguidamente, de esta pared se

cortan cerca de la parte central seis muestras iguales de aproximadamente 60x60 mm. Las muestras se colocan en el instrumento con su cara convexa encarada al puerto de turbidez. A continuación se miden la transparencia, la turbidez y la claridad para cada una de las seis muestras, y se notifica el valor de turbidez como el promedio de estas seis muestras paralelas.

Ensayo de tracción sobre las botellas

[0154] Las partes superior e inferior de las botellas se cortan. 12 muestras de acuerdo con la ISO527/1B se troquelan a lo largo del cilindro restante. A continuación se determinan el módulo de tracción y el límite elástico de acuerdo con la ISO 527-2, aplicando una velocidad de tracción de 1 mm/min para el módulo y 100 mm/min para el límite elástico.

Medición del brillo sobre las botellas

[0155] Instrumento: Sceen TRI-MICROGLOSS 20-60-80 de BYK-Gardner

[0156] Ensayo: ISO 2813 (como para placas moldeadas por inyección)

[0157] Método: las partes superior e inferior de las botellas se recortan. A continuación, la pared redonda resultante se divide en dos, horizontalmente. Seguidamente, de esta pared se cortan cerca de la parte central seis muestras iguales de aproximadamente 60x60 mm. Sobre estas seis muestras se mide el brillo con un ángulo de 20º en la dirección de la máquina, y el valor promedio se notifica como brillo a 20º.

2. Preparación de los Ejemplos

[0158]

RAHECO 1 es el copolímero de propileno heterofásico comercial SA233CF de Borealis AG (propiedades véase la tabla 1)
RAHECO 2 es el copolímero de propileno heterofásico comercial SC820CF de Borealis AG (propiedades véase la tabla 1)
LDPE 1 es el polietileno de baja densidad, comercial, LE6607 PH de Borealis AG
LDPE 2 es el polietileno comercial de baja densidad CA9150 de Borealis AG
R-PP es el copolímero de propileno aleatorio, comercial RB501BF de Borealis AG
BNT es un homopolímero de propileno con un MFR2 (230 ºC) de 1,9 g/10 min que contiene 27 ppm de vinilciclohexano (VCH)

Tabla 1: Propiedades de los copolímeros de propileno heterofásicos (RAHECO)

		RAHECO 1	**RAHECO 2**
C2	[% peso]	9,9	9,7
XCS	[% peso]	24,4	23,7
C3 de XCS	[% peso]	27,7	30,3
Viscosidad de XCS	[dl/g]	2,5	1,5
MFR_2	[g/10 min]	1,0	3,9
Tm	[ºC]	140	141

[0159] Para la producción de botellas redondas de 1 litro como las utilizadas para los ensayos en el trabajo de la invención se usó una Máquina de Moldeo por Soplado “Fischer Müller”. Los parámetros del procesado principales para la producción son los siguientes:

- Perfil de temperatura: de 180 a 200 ºC aplicados en extrusora, adaptador y cabezal
- Temperatura de fusión medida: de 190 a 200ºC
- Velocidad de la extrusora (revolución por minuto; rpm): de 13 a 16 rpm
- Abertura de la matriz: la abertura de la matriz se ajustó para obtener una botella con un peso 40 g con calidad Borealis RB307MO (copolímero de propileno aleatorio con una densidad de 902 kg/m^3 y un MFR_2 de 1,5 g/10 min)
- Tiempo del ciclo: de 12 a 16 segundos

Tabla 2: botellas de EBM – Propiedades

		CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	IE1
LDPE 1	[% peso]	100	-	-	-	-	-
R-PP	[% peso]	-	100	-	-	-	-
RAHECO 1	[% peso]	-	-	100		-	-
RAHECO 2	[% peso]	-	-	-	100	97	85
BNT	[% peso]	-	-	-	-	3	3
LDPE2	[% peso]	-	-	-	-	-	12
Ensayo de compresión de las botellas							
fuerza máxima	[N]	168	333	259	249	258	186
Ensayo de tracción sobre muestras cortadas de las botellas							
módulo de tracción (MD)	[MPa]	244	629	464	507	617	528
módulo de tracción (TD)	[MPa]	238	625	426	505	551	469
Ensayo de caída de las botellas - progresivo							
altura promedio de caída 23ºC	[m]	5,5	3,3	5,4	3,7	5,1	4,8
altura promedio de caída 0ºC	[m]	4,4	1,4	5,3	3,3	4,7	3,7
Propiedades ópticas							
transparencia	[%]	90	94	86	85	81	86
turbidez	[%]	35	4	68	51	47	34
claridad	[%]	75	70	20	56	75	81
brillo 20º	[%]	21	19	3	13	20	16
Tm	[ºC]			139	142	148	148
ΔH	[J/g]			75	70	76	50
MFR	[g/10 min]					4,0	5,0

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno que comprende

(a) copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende

(a1) una matriz que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
(a2) un copolímero de propileno elastomérico (E) que está dispersado en dicha matriz,

y
(b) un polietileno (PE),
en donde además

(i) dicha composición de polipropileno y/o dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está/están α-nucleados,
y
(ii) dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un índice de fluidez, medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre igual o superior a 0,5 e igual o inferior a 6,0 g/10 min,
y
(iii) dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una fracción de solubles en xileno en frío (XCS), determinada a 25ºC de acuerdo con la ISO 16 152, de entre el 20 y el 35% en peso.

2. Composición de polipropileno según la reivindicación 1, en la que la relación en peso entre el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y el polietileno (PE) está en el intervalo de entre 3/1 y 13/1.

3. Composición de polipropileno según la reivindicación 1 ó 2, en la que la composición de polipropileno tiene una temperatura de fusión (T_m), medida de acuerdo con la ISO 3146, de por lo menos 140 ºC.

4. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene

(a) un contenido de comonómeros de entre igual o superior al 0,5 e igual o inferior al 7,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o por lo menos una α-olefina C_4 a C_{12},
y/o
(b) un índice de fluidez, medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre igual o superior a 0,5 e igual o inferior a 8,0 g/10 min.

5. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), determinada a 25 ºC de acuerdo con la ISO 16152, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la ISO 1628-1 (a 135 ºC en decalina), en el intervalo de entre más de 0,7 y menos de o igual a 2,0 dl/g.

6. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), determinada a 25 ºC de acuerdo con la ISO 16152, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un contenido de propileno de entre igual o superior al 65,0 e igual o inferior al 85,0% en peso.

7. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polietileno (PE) está dispersado en la matriz del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

8. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polietileno (PE) tiene

(a) un contenido de etileno de por lo menos el 80,0% en peso,
y/o
(b) una distribución de pesos moleculares determinada por cromatografía de permeación en gel (GPC) de por lo menos 10,
y/o
(c) una densidad, medida de acuerdo con la ISO 1183-187, en el intervalo de entre 905 y 925 kg/m^3.

9. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polipropileno comprende adicionalmente un agente α-nucleante (NA).

10. Composición de polipropileno según la reivindicación 9, en la que el agente α-nucleante (N) se selecciona del grupo que está compuesto por

(i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos,
(ii) dibencilidensorbitol y derivados de dibencilidensorbitol C_1-C_8-alquil-sustituidos,
(iii) sales de diésteres de ácido fosfórico,
(iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, y
(v) mezclas de los mismos.

11. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polipropileno comprende

(a) una cantidad entre igual o superior al 75,0 e igual o inferior al 94,9999% en peso, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),
(b) una cantidad entre igual o inferior al 5,0 e igual o inferior al 24,9999% en peso, del polietileno (PE), y
(c) una cantidad entre igual o inferior al 0,0001 e igual o inferior al 5,0% en peso del agente α-nucleante (N),

sobre la base de la composición de polipropileno total.

12. Uso de una composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para la preparación de un artículo moldeado, preferentemente un artículo moldeado por extrusión-soplado.

13. Artículo moldeado, preferentemente artículo moldeado por extrusión-soplado, que comprende una composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11.

14. Artículo según la reivindicación 13, en el que el artículo es una botella.

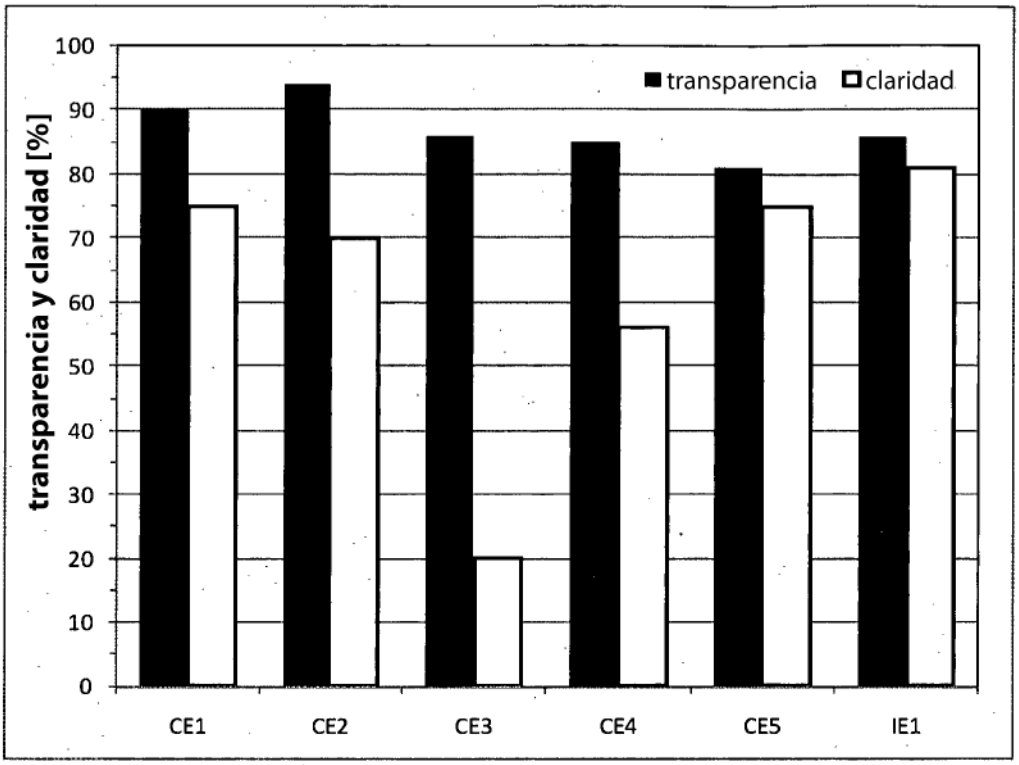

Figura 1: Comparación de transparencia y claridad de las botellas no esterilizadas

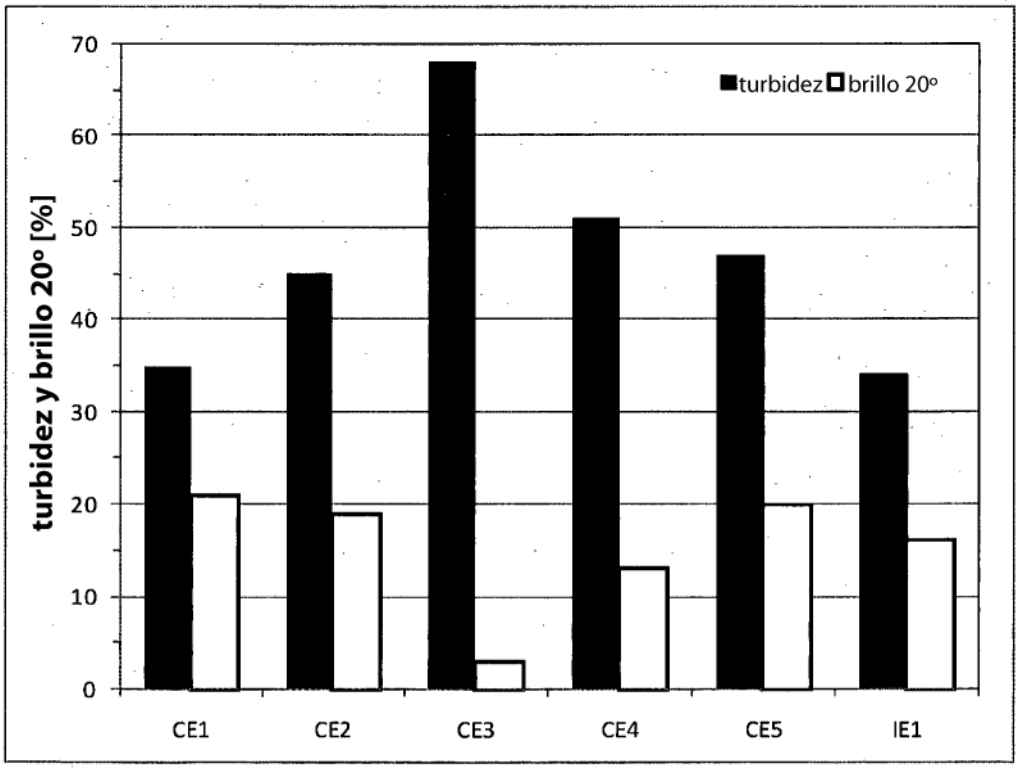

Figura 2: Comparación de turbidez y brillo 20º de las botellas no esterilizadas

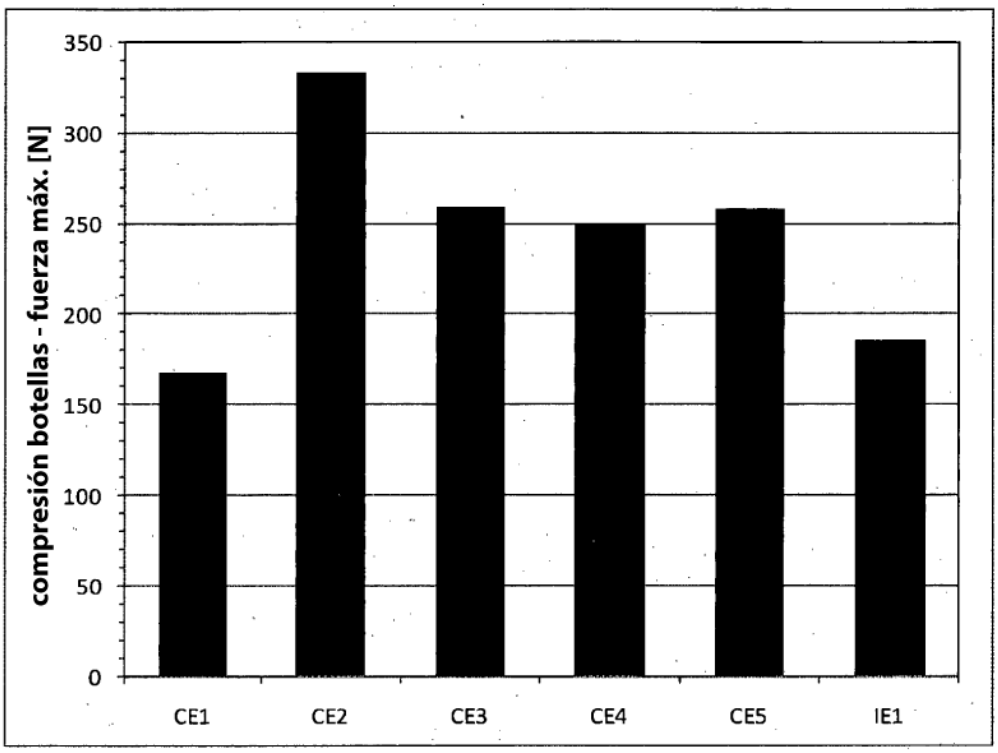

Figura 3: Comparación de la fuerza máxima obtenida por el ensayo de compresión de botellas sobre botellas no esterilizadas

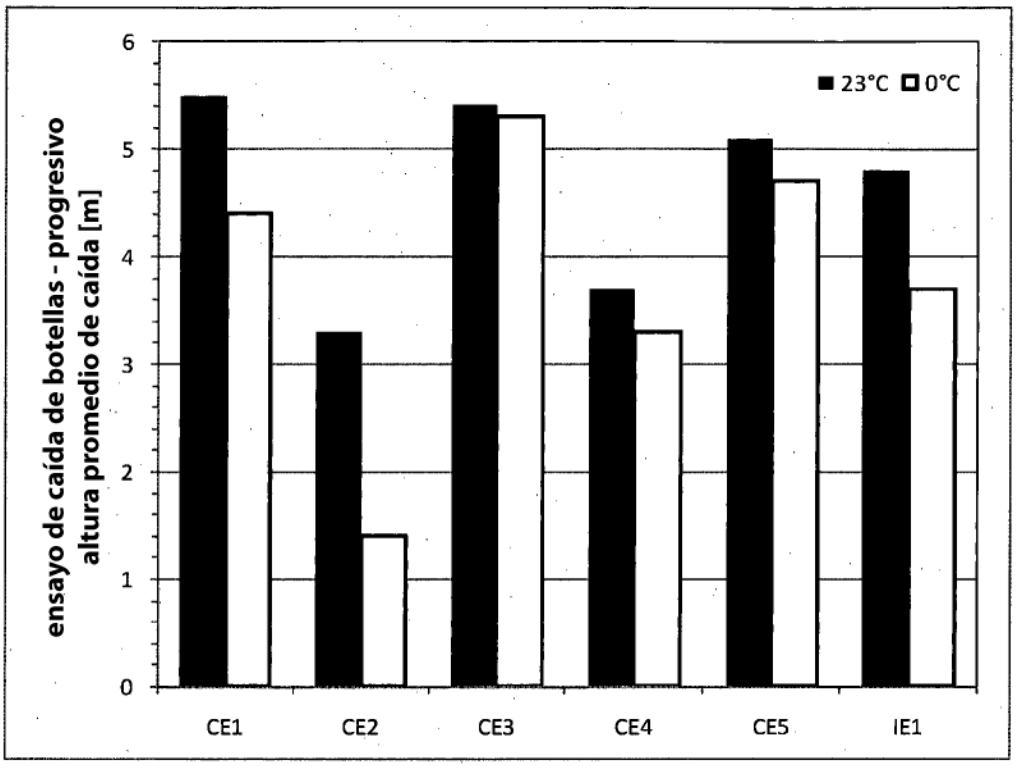

Figura 4: Comparación de la altura promedio de caída a la que se llega en el ensayo progresivo de caída de botellas sobre botellas no esterilizadas

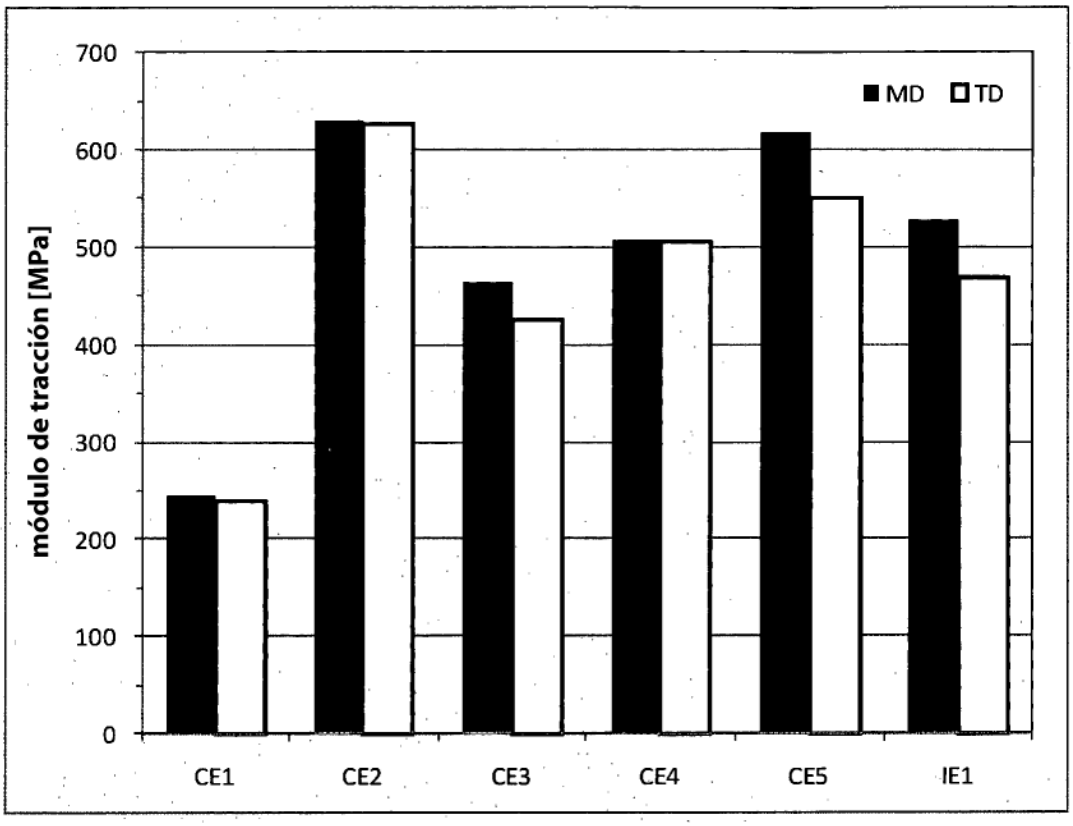

Figura 5: Comparación del módulo de tracción medido sobre muestras cortadas de botellas no esterilizadas