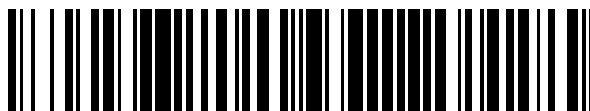


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 957**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2011 E 11176984 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015 EP 2557118**

54 Título: **Preparación de un copolímero de propileno heterofásico blando**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GAHLEITNER, MARKUS;
BERNREITNER, KLAUS;
SANDHOLZER, MARTINA y
HORILL, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 559 957 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

Preparación de un copolímero de propileno heterofásico blando

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la fabricación de copolímeros de propileno heterofásicos blandos.

5 Los polímeros se usan cada vez más en diferentes aplicaciones exigentes. Al mismo tiempo, hay una búsqueda continua de polímeros adaptados que cumplan los requisitos de estas aplicaciones. Las exigencias pueden suponer un reto, puesto que muchas propiedades de polímeros están interrelacionadas directa o indirectamente. Por ejemplo, se conocen sistemas heterofásicos por su buen comportamiento frente a impactos. Tales copolímeros de propileno heterofásicos comprenden una matriz que es o bien un homopolímero de propileno o bien un copolímero de propileno al azar en la que se dispersa un copolímero elastomérico. Por tanto, la matriz de polipropileno contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico. El término inclusión indica que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico, siendo, por ejemplo, dichas inclusiones visibles mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza de barrido.

15 En el documento WO 2008/141934 A1A se describe un copolímero de propileno heterofásico blando específico. Este copolímero de propileno heterofásico tiene una temperatura de fusión bastante baja, que es perjudicial en vista de la esterilización.

El documento EP 1 428 854 da a conocer una composición de polímero de propileno que comprende un copolímero de propileno- α -olefina al azar, siendo la α -olefina etileno y/o una o más α -olefinas C₄-C₁₀, que tiene un contenido en α -olefina total $\geq 12,0\%$ en moles y que presenta una temperatura de transición vítrea de $\leq -8^\circ\text{C}$ con una amplitud de ΔT_g de $\geq 55^\circ\text{C}$, comprendiendo el copolímero de propileno- α -olefina al azar al menos dos fases distintas en donde las al menos dos fases están formando una estructura de red interpenetrante co-continua.

Sin embargo, en el campo del envasado se requieren materiales blandos con buenas propiedades ópticas, que permanezcan en un alto nivel tras la esterilización.

25 Además, según aspectos comerciales, el polímero producido debe tener una fluidez potenciada. Una alta fluidez reduce el riesgo de obstrucción en tuberías de transferencia y también mejora el procedimiento operativo.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de un copolímero de propileno heterofásico blando con buenas propiedades ópticas en particular tras la esterilización. Además, el procedimiento no debe experimentar obstrucción, que normalmente se produce cuando se producen copolímeros de propileno heterofásicos que contienen altas cantidades de compuestos solubles en xileno frío.

El hallazgo de la presente invención es que el copolímero de propileno heterofásico blando debe producirse en un procedimiento de polimerización secuencial, en el que el procedimiento se ejecuta en al menos cuatro reactores y la matriz contiene cantidades bastante altas de comonomeros. Preferiblemente el contenido en propileno de la fracción soluble en xileno frío (XCS, *xylene cold soluble*) es excepcionalmente alto.

35 Por consiguiente la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende un copolímero de propileno al azar (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E), en el que el procedimiento es un procedimiento de polimerización secuencial que comprende las etapas de

40 (a) polimerizar en un primer reactor (R1) propileno y etileno y/o una α -olefina C₄ a C₁₂, preferiblemente etileno, obteniendo una primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1),

(b) transferir la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) a un segundo reactor (R2),

(c) polimerizar en dicho segundo reactor (R2) en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) propileno y etileno y/o una α -olefina C₄ a C₁₂, preferiblemente etileno, obteniendo una segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), formando la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), es decir formando el copolímero de propileno al azar (R-PP), en el que dicha matriz (M), es decir el copolímero de propileno al azar (R-PP), tiene un contenido en comonomero de al menos el 4,0% en peso,

(d) transferir dicha matriz (M), es decir dicho copolímero de propileno al azar (R-PP) a un tercer reactor (R3),

(e) polimerizar en dicho tercer reactor (R3) en presencia de dicha matriz (M), es decir de dicho copolímero de propileno al azar (R-PP), propileno y etileno y/o una α -olefina C4 a C12, preferiblemente etileno, obteniendo una primera fracción (E-1) del copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), formando dicha primera fracción (E-1) y la matriz (M), es decir dicho copolímero de propileno al azar (R-PP), una primera mezcla íntima (IM),

(f) transferir dicha primera mezcla íntima (IM) a un cuarto reactor (R4),

(g) polimerizar en dicho cuarto reactor (R4) en presencia de la primera mezcla íntima (IM) propileno y etileno y/o una α -olefina C4 a C12, preferiblemente etileno, obteniendo una segunda fracción (E-2) del copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), formando la segunda fracción (E-2) y la primera mezcla íntima (IM) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),

(h) retirar el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) del cuarto reactor (R4),

(i) opcionalmente reducir la viscosidad de dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) y/o (i)

(i) tiene un contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) en el intervalo del 35 al 55% en peso,

(ii) tiene un contenido en comonomero en el intervalo del 8,0 al 17,0% en peso, y

(iii) cumple la inecuación (I)

$$\frac{Co (total)}{Co (XCS)} \geq 1.0$$

en la que

Co (total) es el contenido en comonomero [% en peso] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) e (i), respectivamente,

Co (XCS) es el contenido en comonomero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) e (i), respectivamente.

Preferiblemente, el contenido en comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) y/o (i) está en el intervalo del 4,0 al 15,0% en peso.

Se ha encontrado sorprendentemente que un procedimiento de este tipo permite a un experto en la técnica producir un copolímero de propileno heterofásico blando (RAHECO) con alta temperatura de fusión y buenas propiedades ópticas sin provocar la obstrucción de las tuberías de transferencia.

A continuación se describe la invención con más detalle.

El término "copolímero de propileno heterofásico" tal como se usa en la presente solicitud se entiende de una manera conocida. Un copolímero de propileno heterofásico comprende una matriz de polímero, como un polipropileno (semi)cristalino, en el que el material amorfo, como un copolímero de propileno elastomérico, se dispersa. Por tanto el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno al azar (R-PP) y dispersado en la misma, un copolímero de propileno elastomérico (E). Por tanto la matriz (M) contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). El término inclusión indica que la matriz (M) y la inclusión forman diferente fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total. Un polímero adicional que puede estar presente en tales bajas cantidades es un polietileno que es un subproducto de reacción obtenido mediante la preparación de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, se aprecia

en particular que el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contiene sólo el copolímero de propileno al azar (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (E) y opcionalmente polietileno en cantidades mencionadas en este párrafo.

5 El término "mezcla íntima (IM)" indicará que la primera fracción (E-1) está dispersa en la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

El término "al azar" indica que los comonómeros del copolímero de propileno al azar (R-PP), así como de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP 1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), se distribuyen aleatoriamente dentro de los copolímeros de propileno. El término al azar se entiende según la IUPAC (Glossary of basic terms in polymer science; recomendaciones de la IUPAC 1996).

10 El término "procedimiento de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se produce en al menos cuatro reactores, preferiblemente en cuatro reactores, conectados en serie. Por consiguiente, el presente procedimiento comprende al menos un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), un tercer reactor (R3) y un cuarto reactor (R4). El término "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por tanto, en el caso de que el procedimiento consista en cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el procedimiento global comprenda por ejemplo una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" es sólo una expresión cerrada en vista de los reactores de polimerización principal.

Preferiblemente entre el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) los monómeros se vaporizan.

20 El primer reactor (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de bucle o reactor de tanque discontinuo con agitación simple o continuo que funciona en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60% (p/p) de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (en masa) (LR).

25 El segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3), y el cuarto reactor (R4) son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o con mezclado mecánico. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido con agitación mecánica con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.

30 Por tanto, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), como 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 procedimiento, se usan al menos cuatro, preferiblemente cuatro reactores de polimerización, concretamente un reactor de suspensión (SR), como 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 es necesario, antes del reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de prepolimerización.

Un procedimiento de múltiples fases preferido es un procedimiento de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito por ejemplo en la bibliografía de 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 o en el documento WO 00/68315.

40 Un procedimiento de fase suspensión-gaseosa adecuado adicional es el procedimiento Spheripol® de Basell.

Preferiblemente, en el presente procedimiento para producir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) definido en el presente documento, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir el reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), de la etapa (a) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 40°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, de 68 a 90°C,

45 - la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar y 70 bar,

- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

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 en la etapa (c) son preferiblemente las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 130°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C,
- la presión está dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, preferiblemente entre 15 bar y 35 bar,
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

5 Las condiciones en el tercer reactor (R3), preferiblemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2), y el cuarto reactor (R4), preferiblemente en el tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3), son similares a las del segundo reactor (R2).

El tiempo de residencia puede variar en las tres zonas de reactor.

10 En una realización del procedimiento para producir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), el tiempo de residencia en el primer reactor (R1), es decir el reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), está en el intervalo 0,2 a 4 horas, por ejemplo de 0,3 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en los reactores de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, como de 0,5 a 4,0 horas.

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

15 Preferiblemente, el procedimiento comprende también una prepolimerización con el sistema de catalizador, tal como se describe en detalle a continuación, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donador externo y opcionalmente un cocatalizador.

20 En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como una polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad minoritaria de otros reactantes y opcionalmente componentes inertes disueltos en la misma.

La reacción de prepolimerización se realiza normalmente a una temperatura de 0 a 50°C, preferiblemente desde 10 hasta 45°C, y más preferiblemente desde 15 hasta 40°C.

25 La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero debe ser lo suficientemente alta como para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por tanto, la presión puede ser de desde 20 hasta 100 bar, por ejemplo de 30 a 70 bar.

30 Los componentes de catalizador se introducen preferiblemente todos en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) pueden alimentarse por separado, es posible que sólo una parte del cocatalizador se introduzca en la fase de prepolimerización y la parte restante en las fases de polimerización posteriores. Además, en tales casos, es necesario introducir tanto cocatalizador en la fase de prepolimerización hasta obtener en la misma una reacción de polimerización suficiente.

Es posible añadir otros componentes también en la fase de prepolimerización. Por tanto, puede añadirse hidrógeno a la fase de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero tal como se conoce en la técnica. Además, puede usarse un aditivo antiestático para impedir que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

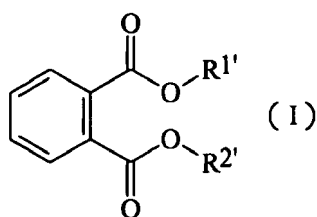
35 El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción está dentro del conocimiento de la técnica.

40 Según la invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene mediante un procedimiento de polimerización secuencial, tal como se describió anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador que comprende como componente (i) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

El procatalizador usado según la invención se prepara

a) haciendo reaccionar un aducto solidificado en emulsión o cristalizado por pulverización de $MgCl_2$ y un alcohol C_1 - C_2 con $TiCl_4$

b) haciendo reaccionar el producto de la fase a) con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



en la que $R^{1'}$ y $R^{2'}$ son independientemente al menos un alquilo C_5 en condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol C_1 a C_2 y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el donador interno

5 c) lavando el producto de la fase b) o

d) haciendo reaccionar opcionalmente el producto de la etapa c) con $TiCl_4$ adicional.

El procatalizador se produce tal como 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 el presente documento como referencia.

10 En primer lugar, se forma un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol C_1 - C_2 de fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6. Se usa preferiblemente etanol como alcohol.

El aducto, que se funde en primer lugar y luego se solidifica en emulsión o se cristaliza por pulverización, se usa como portador de catalizador.

15 En la siguiente etapa, el aducto solidificado en emulsión o cristalizado por pulverización de fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es metilo o etilo, preferiblemente etilo, y n es de 1 a 6, se pone en contacto con $TiCl_4$ para formar un portador titanizado, seguido por las etapas de

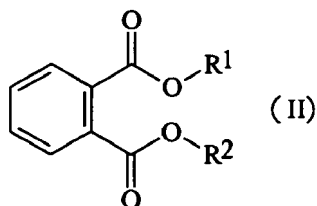
• añadir a dicho portador titanizado

(i) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo $R^{1'}$ y $R^{2'}$ independientemente al menos un alquilo C_5 , como al menos un alquilo C_8 , o preferiblemente

20 (ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo $R^{1'}$ y $R^{2'}$ iguales y siendo al menos un alquilo C_5 , como al menos un alquilo C_8 , o más preferiblemente

(iii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste en ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de di-iso-decilo (DIDP), y ftalato de ditridecilo (DTDP), aún más preferiblemente el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es un ftalato de dioctilo (DOP), como ftalato de di-iso-octilo o ftalato de dietilhexilo, en particular ftalato de dietilhexilo, para formar un primer producto,

25 • someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir a una temperatura por encima de $100^\circ C$, preferiblemente entre 100 y $150^\circ C$, más preferiblemente entre 130 y $150^\circ C$, de manera que dicho metanol o etanol se transesterifica con dichos grupos éster de dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar preferiblemente al menos el 80% en moles, más preferiblemente el 90% en moles, lo más preferiblemente el 95% en moles, de un ftalato de dialquilo de fórmula (II)



siendo con R^1 y R^2 metilo o etilo, preferiblemente etilo, siendo el ftalato de dialquilo de fórmula (II) el donador interno y

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

El aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, se funde en una realización preferida y entonces se inyecta preferiblemente la masa fundida mediante un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, mediante lo cual el aducto se cristaliza para dar una forma morfológicamente ventajosa, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

- 5 Este aducto cristalizado se usa preferiblemente como portador de catalizador y se hace reaccionar con el procatalizador útil en la presente invención tal como se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

A medida que se retira el residuo de catalizador mediante extracción, se obtiene un aducto del portador titanizado y el donador interno, en el que el grupo que se deriva del éster de alcohol ha cambiado.

En el caso de que quede suficiente titanio sobre el portador, actuará como elemento activo del procatalizador.

- 10 De lo contrario se repite la titanización tras el tratamiento anterior con el fin de garantizar una concentración de titanio suficiente y por tanto actividad.

Preferiblemente el procatalizador usado según la invención contiene el 2,5% en peso de titanio como máximo, preferiblemente el 2,2% en peso como máximo y más preferiblemente el 2,0% en peso como máximo. Su contenido donador es preferiblemente de entre el 4 y el 12% en peso y más preferiblemente entre el 6 y el 10% en peso.

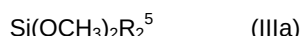
- 15 Más preferiblemente el procatalizador usado según la invención se ha producido usando etanol como alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto de donador interno.

- 20 Todavía más preferiblemente, el catalizador usado según la invención es el catalizador BCF20P de Borealis (preparado según el documento WO 92/19653 tal como se da a conocer en el documento WO 99/24479; especialmente con el uso de ftalato de dioctilo como ftalato de dialquilo de fórmula (I) según el documento WO 92/19658) o el catalizador Politrak 8502, disponible comercialmente de Grace.

Para la producción del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), según la invención el sistema de catalizador usado preferiblemente comprende además del procatalizador de Ziegler-Natta especial un cocatalizador organometálico como componente (ii).

- 25 Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste en trialkilaluminio, como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.

El componente (iii) del sistema de catalizadores usado es un donador externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb). La fórmula (IIIa) se define por



- 30 en la que R^5 representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

Se prefiere en particular que R^5 se seleccione del grupo que consiste en iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

- 35 La fórmula (IIIb) se define por



en la que R^x y R^y pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

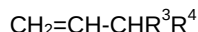
- 40 R^x y R^y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupo hidrocarbonado alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarbonado alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y grupo hidrocarbonado alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R^x y R^y se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

- 45 Más preferiblemente R^x y R^y son ambos iguales, aún más preferiblemente R^x y R^y son ambos un grupo etilo.

Más preferiblemente el donador externo de fórmula (IIIb) es dietilaminotrietoxisilano.

Más preferiblemente el donador externo se selecciona del grupo que consiste en dietilaminotrietoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$, dicitropentildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentil})_2]$, diisopropildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ y mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, el donador externo es dicitropentildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentil})_2]$.

Si se desea, el procatalizador de Ziegler-Natta se modifica polimerizando un compuesto de vinilo en presencia del sistema de catalizador, que comprende el procatalizador de Ziegler-Natta especial (componente (i)), el donador externo (componente (iii)) y opcionalmente el cocatalizador (componente (ii)), en el que el compuesto de vinilo tiene la fórmula:



en la que R^3 y R^4 juntos forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 ó 6 miembros o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. El catalizador así modificado se usa para la preparación del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según esta invención.

A continuación, los polímeros producidos y los productos obtenidos en las etapas individuales se definen en más detalle.

Tal como se estableció anteriormente, en los primeros dos reactores ((R1) y (R2)) se produce la matriz (M), es decir el copolímero de propileno al azar (R-PP). De manera más precisa, en el primer reactor (R1) se produce la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) mientras que en el segundo reactor (R2) la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2).

Los comonómeros preferidos usados en el primer reactor (R1) son comonómeros 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. Preferiblemente los comonómeros usados en el primer reactor (R1) se seleccionan del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente los comonómeros usados en el primer reactor (R1) son etileno y/o 1-buteno. Por tanto en una realización especialmente preferida en el primer reactor (R1) sólo se alimentan propileno y etileno.

Como consecuencia de lo mismo, la fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP 1) comprende comonómeros 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. Preferiblemente, la fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) comprende, consiste especialmente en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP 1) comprende, además de propileno, unidades que pueden derivarse de etileno y/o 1-buteno. Por tanto en una realización especialmente preferida la fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) comprende unidades que pueden derivarse de etileno y propileno sólo.

Por consiguiente, en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP 1) que tiene un contenido en comonómero igual o inferior al 5,0% en peso, más preferiblemente igual o inferior al 4,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 5,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 4,0% en peso, como en el intervalo del 1,0 al 3,5% en peso.

Además la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP 1), es decir el polímero del primer reactor (R1), tiene preferiblemente una fracción soluble en xileno frío (XCS) igual o inferior al 12,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 12,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 4,0 al 11,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 5,0 al 10,0% en peso.

Preferiblemente la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR_2 (230°C) en el intervalo de 0,3 a 1,9 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo 0,7 a 1,5 g/10 min.

En el segundo reactor (R2), se produce la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) obteniendo de ese modo el copolímero de propileno al azar (R-PP). Preferiblemente la razón en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) es de 20/80 a 80/20, más preferiblemente de 30/70 a 70/30.

Los comonómeros preferidos usados en el segundo reactor (R2) son iguales que los indicados anteriormente, para el primer reactor (R1). Por tanto se hace referencia a la información proporcionada para la primera fracción de copolímero de propileno al azar (RPP1). Por consiguiente comonómeros especialmente preferidos usados en el

segundo reactor (R2) son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica el comonómero es etileno sólo. Se prefiere en particular que en el primer reactor (R1) y en el segundo reactor (R2) se alimenten los mismos comonómeros, como etileno.

5 Por consiguiente la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) y/o el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende(n) 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. Preferiblemente la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) y/o el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende(n), consiste(n) especialmente en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que
10 consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) y/o el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende(n), además de propileno, unidades que pueden derivarse de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) y/o el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende(n) unidades que pueden derivarse de etileno y propileno sólo.

15 Se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP 1) sea la fracción pobre en comonómero mientras que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) sea la fracción rica en comonómero. Por consiguiente, la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene preferiblemente un contenido en comonómero de al menos el 7,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 7,0 al 20,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 9,0 al 19,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 10,0 al 18,0% en peso.

20 Por tanto el contenido en comonómero global en el segundo reactor (R2), es decir el contenido en comonómero del copolímero de propileno al azar (R-PP), es de al menos el 4,0% en peso, más preferiblemente al menos el 6,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 4,0 al 15,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 6,0 al 12,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 7,0 al 11,0% en peso, como en el intervalo del 7,8 al 10,0% en peso.

25 Además, la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), es decir el polímero producido en el segundo reactor (R2), tiene preferiblemente una fracción soluble en xileno frío (XCS) igual o superior al 20% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 25 al 95% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 40 al 90% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 50 al 80% en peso.

30 Por consiguiente el contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) global en el segundo reactor, es decir la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno al azar (R-PP), preferiblemente es igual o superior al 20,0% en peso, más preferiblemente está en el intervalo del 20,0 al 45,0% en peso, todavía más preferiblemente está en el intervalo del 25,0 al 43,0% en peso, aún más preferiblemente está en el intervalo del 30,0 al 42,0% en peso.

35 Adicionalmente, se aprecia que la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), es decir el polímero producido en el segundo reactor (R2), tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 0,4 a 1,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 0,9 g/10 min.

Por consiguiente la velocidad de flujo del fundido global MFR₂ (230°C) en el segundo reactor, es decir la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) del copolímero de propileno al azar (R-PP), preferiblemente está en el intervalo de 0,3 a 5,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 1,9 g/10 min, como de 0,5 a 1,5 g/10 min.

40 Por tanto, tras el segundo reactor (R2) se obtiene la matriz (M), es decir el copolímero de propileno al azar (R-PP), del copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Esta matriz (M) se transfiere posteriormente al tercer reactor (R3) en el que se produce la primera fracción (E-1) del copolímero de propileno elastomérico (E) (etapa (e)). De ese modo se obtiene una primera mezcla íntima (IM).

45 Los comonómeros preferidos usados en el tercer reactor (R3) son iguales que los indicados anteriormente, para el primer reactor (R1). Por consiguiente, comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica el comonómero es etileno. Se prefiere especialmente que en los tres reactores (R1) a (R3) se usen los mismos comonómeros, como etileno.

50 La primera mezcla íntima (IM) obtenida comprende la matriz (M) en la que se dispersa la primera fracción (E-1) del copolímero de propileno elastomérico (E). Dicha mezcla íntima (IM) tiene preferiblemente un contenido en comonómero que es superior al contenido en comonómero del segundo reactor (R2). Por tanto se prefiere que el contenido en comonómero de la segunda mezcla, es decir tras la etapa (e), sea de al menos el 8,0% en peso, preferiblemente en el intervalo del 8,0 al 18,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 8,0 al 15,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 9,0 al 14,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 9,5 al 13,5% en peso.

Otro rasgo característico de la mezcla íntima (IM) es su contenido en compuestos solubles en xileno (XCS). Por consiguiente se aprecia que la mezcla íntima (IM) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) de al menos el 30% en peso, más preferiblemente de al menos el 35% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 30 al 55% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 35 al 50% en peso, todavía aún más preferiblemente en el intervalo del 38 al 50% en peso.

El contenido en comonomero en la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la mezcla íntima (IM) es preferiblemente igual o inferior al 8,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 1,0 al 8,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 2,0 al 7,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 6,0% en peso.

La fracción soluble en xileno frío (XCS) de la mezcla íntima (IM) puede especificarse adicionalmente por su viscosidad intrínseca. Por consiguiente la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la segunda mezcla tiene preferiblemente una viscosidad intrínseca (IV) medida según la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) igual o inferior a 2,8 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 hasta por debajo de 2,8 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,8 hasta por debajo de 2,6 dl/g, aún más preferiblemente como en el intervalo de 2,0 a 2,5 dl/g.

En la etapa (f) la mezcla íntima (IM) se transfiere al cuarto reactor (R4). En el cuarto reactor (R4) se produce la segunda fracción (E-2) del copolímero de propileno elastomérico (E) (etapa (g)). Por consiguiente en los reactores (R3) y (R4) se produce el copolímero de propileno elastomérico (E) y la mezcla de polímeros así obtenida es el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de la presente invención.

El contenido en comonomero del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir el polímero producido en (R3) y (R4) juntos, preferiblemente no es más del 25,0% en peso, más preferiblemente no más del 20% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 10,0 al 20,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 12,0 al 18,0% en peso.

Los comonomeros preferidos usados en el cuarto reactor (R4) son iguales que los indicados anteriormente para el primer reactor (R1). Por consiguiente el copolímero de propileno elastomérico (E) obtenido en los reactores (R3) y (R4) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonomeros 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. Preferiblemente el copolímero de propileno elastomérico (E) obtenido en los reactores (R3) y (R4) comprende, consiste especialmente en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno elastomérico (E) obtenido en los reactores (R3) y (R4) comprende, además de propileno, unidades que pueden derivarse de etileno y/o 1-buteno. Por tanto en una realización especialmente preferida el copolímero de propileno elastomérico (E) obtenido en los reactores (R3) y (R4) comprende unidades que pueden derivarse de etileno y propileno sólo. Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno al azar (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) comprendan los mismos comonomeros. Por consiguiente en una realización específica el copolímero de propileno al azar (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) comprenden propileno y etileno sólo. Por consiguiente se prefiere especialmente que en los cuatro reactores (R1) a (R4) se usen los mismos comonomeros, como etileno.

La principal diferencia entre la mezcla íntima (IM) y el producto del cuarto reactor (R4), es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), es el contenido en comonomero en la fracción soluble en xileno frío (XCS). Por consiguiente el contenido en comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) en la mezcla íntima (IM) es inferior en comparación con la fracción soluble en xileno frío (XCS) en el producto final (tras la etapa (g)). Por tanto se prefiere que se cumpla la inecuación (I), más preferiblemente la inecuación (Ia), aún más preferiblemente la inecuación (Ib), todavía más preferiblemente la inecuación (Ic), todavía aún más preferiblemente la inecuación (Id), en las que

$$Co (total) - Co (IM) \geq 1.0, (I)$$

$$Co (total) - Co (IM) \geq 1.5 \quad (Ia)$$

$$5.0 \geq Co (total) - Co (IM) \geq 1.0 \quad (Ib)$$

$$4.0 \geq Co (total) - Co (IM) \geq 1.5 \quad (Ic)$$

$$3.5 \geq Co (total) - Co (IM) \geq 1.8 \quad (Id)$$

en la que adicionalmente

Co (total) es el contenido en comonomero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) y/o (i),

Co (IM) es el contenido en comonomero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la mezcla íntima (IM), es decir tras la etapa (e).

- 5 El contenido en comonomero total tras la etapa (g), es decir del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), es de al menos el 8,0% en peso, preferiblemente en el intervalo del 8,0 al 17,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 8,0 al 15,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 9,0 al 14,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 9,5 al 13,5% en peso.

- 10 Además la razón de comonomeros del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total tras la etapa (g) y de la matriz (M), es decir del copolímero de propileno al azar (R-PP), son características para esta invención. Por tanto se aprecia que se cumple la inecuación (II), más preferiblemente la inecuación (IIa), aún más preferiblemente la inecuación (IIb), todavía más preferiblemente la inecuación (IIc), todavía aún más preferiblemente la inecuación (IIId), en las que

$$\frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 0.9, \quad (II)$$

15
$$\frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1.0, \quad (IIa)$$

$$2.0 \geq \frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 0.9, \quad (IIb)$$

$$1.9 \geq \frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1.0, \quad (IIc)$$

$$1.7 \geq \frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1.1, \quad (IIId)$$

en la que adicionalmente

- 20 Co (total) es el contenido en comonomero [% en peso] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) y/o (i),

Co (RPP) es el contenido en comonomero [% en peso] del copolímero de propileno al azar (R-PP).

- 25 El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) se define adicionalmente por la cantidad de comonomeros de la fracción soluble en xileno frío (XCS) frente al contenido en comonomero del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total. La fracción soluble en xileno frío (XCS) de la presente invención se determina según la norma ISO 16152 (25°C). Por consiguiente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) cumple la inecuación (III), preferiblemente la inecuación (IIIa), más preferiblemente la inecuación (IIIb), todavía más preferiblemente la inecuación (IIIc), todavía aún más preferiblemente la inecuación (IIId),

$$\frac{Co (total)}{Co (XCS)} \geq 1.0, \quad (III),$$

30
$$\frac{Co (total)}{Co (XCS)} \geq 1.3, \quad (IIIa)$$

$$2.0 \geq \frac{Co (total)}{Co (XCS)} \geq 1.2, \quad (IIIb)$$

$$1.9 \geq \frac{Co (total)}{Co (XCS)} \geq 1.3, \quad (IIIc)$$

$$1.8 \geq \frac{Co (total)}{Co (XCS)} \geq 1.4, \quad (IIId)$$

en las que

Co (total) es el contenido en comonomero [% en peso] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) y/o (i),

5 Co (XCS) es el contenido en comonomero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero propileno.

10 Por consiguiente se prefiere que el contenido en comonomero en la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) sea bastante moderado. Por tanto se aprecia que el contenido en comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras etapa (g) es igual o inferior al 15,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 4,0 al 15,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 5,0 al 13,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 5,5 al 10,0% en peso, todavía aún más preferiblemente en el intervalo del 6,0 al 9,0% en peso.

15 Con respecto a los comonomeros presentes en la fracción soluble en xileno frío (XCS) se hace referencia a la información proporcionada para la fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1). Por consiguiente en una realización específica la fracción soluble en xileno frío (XCS) comprende, consiste especialmente en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente la fracción soluble en xileno frío (XCS) comprende, además de propileno, unidades que pueden derivarse de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida la fracción soluble en xileno frío (XCS) comprende unidades que pueden derivarse de etileno y propileno sólo.

20 La cantidad de compuestos solubles en xileno frío (XCS) en la mezcla íntima (IM) y en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) es más o menos igual. Lo mismo es cierto para las viscosidades intrínsecas de las respectivas fracciones solubles en xileno frío (XCS).

25 Por consiguiente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) de al menos el 30% en peso, más preferiblemente de al menos el 35% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 35 al 55% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 35 al 50% en peso, todavía aún más preferiblemente en el intervalo del 38 al 50% en peso.

30 Además la viscosidad intrínseca (IV) medida según la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) preferiblemente es igual o inferior a 2,8 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 hasta por debajo de 2,8 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,8 hasta por debajo de 2,6 dl/g, aún más preferiblemente como en el intervalo de 2,0 a 2,5 dl/g.

Adicionalmente se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 0,5 a 1,9 g/10 min, como de 0,5 a 1,5 g/10 min.

35 Preferiblemente se desea que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) sea termomecánicamente estable, de modo que por ejemplo pueda realizarse un proceso de esterilización térmica. Por consiguiente se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) tiene una temperatura de fusión de al menos 145°C, más preferiblemente en el intervalo de 145 a 160°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 150 a 159°C, como en el intervalo de 151 a 159°C.

40 La técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST) proporciona la posibilidad de determinar el intervalo de temperatura de fusión y reblandecimiento. El método de medición preciso se especifica en la sección de ejemplos. De ese modo cantidades bastante altas (entalpía de fusión bastante alta [J/g]) de fracciones de polímero que cristalizan a altas temperaturas indican una cantidad bastante alta de material de alto punto de fusión. Por tanto se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) comprende al menos el 20,0% en peso, más preferiblemente al menos el 25,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 20,0 al 40,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 25,0 al 38,0% en peso, todavía aún más preferiblemente en el intervalo del 28,0 al 35,0% en peso, de una fracción cristalina que se funde en un análisis mediante la técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST) a igual o por encima de 150°C, preferiblemente en el intervalo igual o por encima de 150 a 160°C.

50 Adicionalmente se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) comprende no más del 25,0% en peso, más preferiblemente no más del 22,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 12,0 al 25,0% en peso, como en el intervalo del 15,0 al 22,0% en peso, de una fracción cristalina que se funde en un análisis mediante SIST en el intervalo de desde 140 hasta por debajo de 150°C.

Preferiblemente la razón en peso entre la matriz (M), es decir el copolímero de propileno al azar (R-PP), tras la etapa

(c) y el copolímero de propileno elastomérico (E) producido en las etapas de (e) a (g) es de 50/50 a 80/20, más preferiblemente de 60/40 a 77/23, aún más preferiblemente de 62/38 a 75/25.

Tras la etapa (g) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede someterse opcionalmente a una etapa de reducción de la viscosidad (etapa (i)) obteniendo de ese modo un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) con velocidad de flujo del fundido potenciada. La reducción de la viscosidad puede llevarse a cabo de cualquier manera conocida, pero normalmente la presente invención prevé una reducción de la viscosidad química usando un agente de reducción de la viscosidad de peróxido. Agentes de reducción de la viscosidad típicos son 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butil-peroxi)hexano (DHBP) (por ejemplo comercializado con los nombres comerciales Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butil-peroxi)hexano-3 (DYBP) (por ejemplo comercializado con los nombres comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), peróxido de dicumilo (DCUP) (por ejemplo comercializado con los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), peróxido de di-terc-butilo (DTBP) (por ejemplo comercializado con los nombres comerciales Trigonox B y Luperox Di), peróxido de terc-butil-cumilo (BCUP) (por ejemplo comercializado con los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis(terc-butilperoxi-isopropil)benceno (DIPP) (por ejemplo comercializado con los nombres comerciales Perkadox 14S y Lupperox DC). El experto en la técnica conoce en principio cantidades de peróxido adecuadas que van a emplearse según la presente invención y pueden calcularse fácilmente basándose en la cantidad del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) que va a someterse a reducción de la viscosidad, el valor de MFR_2 (230°C) del copolímero de propileno de la etapa (g) que va a someterse a reducción de la viscosidad y la MFR_2 objetivo deseada (230°C) del producto que va a obtenerse. Por consiguiente, cantidades típicas de agente de reducción de la viscosidad de peróxido son de desde el 0,005 hasta el 0,5% en peso, más preferiblemente desde el 0,01 hasta el 0,2% en peso, basándose en la cantidad de copolímero de propileno empleado.

Normalmente, la reducción de la viscosidad según la presente invención se lleva a cabo en una prensa extrusora, de modo que en las condiciones adecuadas, se obtiene un aumento de la velocidad de flujo del fundido. Durante la reducción de la viscosidad, cadenas de masa molar superior de producto de partida se rompen de manera estadísticamente más frecuente que moléculas de masa molar inferior, dando como resultado una disminución global del peso molecular promedio y un aumento en la velocidad de flujo del fundido.

Debido a la reducción de la viscosidad, se ven afectadas la velocidad de flujo del fundido, la cantidad de compuestos solubles en xileno frío (XCS) y la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por otro lado, no se ven afectados la temperatura de fusión, la fracción cristalina obtenida mediante la técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST), el contenido en comonomero total y el contenido en comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por tanto el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) no sometido a reducción de la viscosidad (tras la etapa (g)) y el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sometido a reducción de la viscosidad (tras la etapa (i)) tienen la misma temperatura de fusión, la misma fracción cristalina obtenida mediante la técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST), el mismo contenido en comonomero total y el mismo contenido en comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS). Por tanto, con respecto a estas realizaciones, se hace referencia a la información proporcionada anteriormente, incluyendo las inecuaciones (II) y (III).

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sometido a reducción de la viscosidad tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido mayor que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) no sometido a reducción de la viscosidad. Por consiguiente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (i) tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR_2 (230°C) en el intervalo de 2,0 a 15,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 12,0 g/10 min.

Además se prefiere que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (i) sea de al menos el 30% en peso, más preferiblemente esté en el intervalo del 35 al 55% en peso, aún más preferiblemente esté en el intervalo del 35 al 50% en peso, todavía aún más preferiblemente esté en el intervalo del 36 al 49% en peso.

Preferiblemente la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (i) tiene una viscosidad intrínseca (IV) medida según la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) igual o inferior a 2,5 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 2,3 dl/g, todavía aún más preferiblemente como en el intervalo de 1,5 hasta por debajo de 2,0 dl/g.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) y/o la etapa (i) se caracteriza especialmente además por sus propiedades mecánicas y ópticas específicas. Las siguientes propiedades se aplican en particular para el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (i).

Por consiguiente se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) y/o la etapa (i) tenga un módulo de flexión medido según la norma ISO 178 de no más de 350 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 100 a 350 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 200 a 310 MPa.

Con respecto a las propiedades ópticas se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) y/o la etapa (i) tenga

(a) una turbidez antes de la esterilización determinada según la norma ASTM D 1003-07 de menos del 35%, más preferiblemente del 15 a menos del 35%, aún más preferiblemente del 20 a menos del 33%, y/o

- 5 (b) una turbidez tras la esterilización determinada según la norma ASTM D 1003-07 de menos del 55%, más preferiblemente del 25 hasta menos del 55%, aún más preferiblemente del 35 al 50%.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tal como se define en la presente invención puede contener hasta el 1,0% en peso de aditivos, como agentes de nucleación y antioxidantes, así como agentes de deslizamiento y agentes antibloqueantes.

- 10 Los aditivos tal como se estableció anteriormente se añaden antes o después de la reducción de la viscosidad (antes o después de la etapa (i)) al copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Preferiblemente, estos aditivos se mezclan en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) antes de la reducción de la viscosidad. En otra realización preferida los aditivos y el agente degradante (peróxido) se añaden en la etapa (i), es decir en el procedimiento de extrusión / mezclado, preferiblemente en una prensa extrusora de doble husillo corrotatoria tal como se menciona a continuación.
- 15

Para el mezclado, puede usarse un aparato de composición o combinación convencional, por ejemplo una mezcladora Banbury, un molino de caucho de 2 cilindros, una amasadora Bussco o una prensa extrusora de doble husillo. Los materiales de polímero recuperados de la prensa extrusora están habitualmente en forma de gránulos. Estos gránulos se procesan entonces adicionalmente, por ejemplo mediante un procedimiento de formación de película tal como se describe a continuación.

20

- 25 Tras la etapa (g) o (i) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede convertirse en una película, preferiblemente una película no orientada. La película obtenida, preferiblemente la película no orientada, comprende al menos el 70% en peso, preferiblemente comprende al menos el 80% en peso, más preferiblemente comprende al menos el 90% en peso, todavía más preferiblemente comprende al menos el 95% en peso, aún más preferiblemente comprende al menos el 99% en peso, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). En una realización preferida el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es el único polímero usado para la fabricación de la película, preferiblemente de la película no orientada.

- 30 En el caso de que se produzca una película, puede lograrse mediante la tecnología de película soplada o película colada. En el caso de la tecnología de película colada, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) fundido se extruye a través de una hilera de extrusión en forma de ranura sobre un cilindro de enfriamiento para enfriar el polímero para formar una película sólida. Normalmente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se comprime en primer lugar y se licúa en una prensa extrusora, siendo posible que cualquier aditivo ya se haya añadido al polímero o se haya introducido en esta fase por medio de una mezcla madre. Entonces se fuerza la masa fundida a través de una hilera de película plana (hilera en forma de ranura), y la película extruida se acumula sobre uno o más cilindros de acumulación, durante lo cual se enfría y solidifica. Se ha demostrado que es particularmente favorable mantener el cilindro o cilindros de acumulación, por medio de los cuales la película extruida se enfría y solidifica, a una temperatura de desde 10 hasta 50°C, preferiblemente desde 15 hasta 40°C. El producto obtenido es una película no estirada que puede estirarse biaxialmente si se desea.
- 35

- 40 En el procedimiento de película soplada, la masa fundida de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se extruye a través de una hilera anular y se sopla para dar una película tubular formando una burbuja que colapsa entre rodillos de presión tras la solidificación. La extrusión por soplado puede efectuarse preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 160 a 240°C, y enfriarse mediante agua o preferiblemente soplando gas (generalmente aire) a una temperatura de 10 a 50°C para proporcionar una altura de línea de congelación de 0,5 a 8 veces el diámetro de la hilera. La razón de soplado debe estar generalmente en el intervalo de desde 1,5 hasta 4,0, tal como desde 2,0 hasta 4,0, preferiblemente de 2,5 a 3,5.
- 45

Preferiblemente la película, es decir la película no orientada, tiene un grosor de 5 a 2.000 µm, preferiblemente de 10 a 1.000 µm, más preferiblemente de 20 a 700 µm, como de 40 a 500 µm.

- 50 Con respecto a la definición de películas orientadas y no orientadas, véase por ejemplo el manual de polipropileno, Nello Pasquini, 2ª edición, Hanser. Las películas orientadas son normalmente películas orientadas biaxialmente, mientras que las películas no orientadas son películas coladas o sopladas. Por consiguiente una película no orientada no está extendida de manera intensa en la dirección de la máquina y transversal como las películas orientadas. Por tanto la película no orientada según esta invención no es una película orientada biaxialmente. Preferiblemente la película no orientada según la presente invención es una película soplada o película colada, prefiriéndose esta última.

A continuación la presente invención se ilustra adicionalmente por medio de ejemplos.

Ejemplos

1. Métodos de medición

5 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la descripción general anterior de la invención así como a los ejemplos a continuación a menos que se defina otra cosa.

Calculo del contenido en comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

$$\frac{C(PP) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2) \quad (I)$$

en la que w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),

10 C(PP1) es el contenido en comonomero [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

C(PP) es el contenido en comonomero [en % en peso] del copolímero de propileno al azar (R-PP),

C(PP2) es el contenido en comonomero calculado [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

15 Cálculo del contenido en compuestos solubles en xileno (XCS) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

$$\frac{XS(PP) - w(PP1) \times XS(PP1)}{w(PP2)} = XS(PP2) \quad (II)$$

en la que

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),

20 XS(PP1) es el contenido en compuestos solubles en xileno (XCS) [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

XS(PP) es el contenido en compuestos solubles en xileno (XCS) [en % en peso] del copolímero de propileno al azar (R-PP),

25 XS(PP2) es el contenido en comuestos solubles en xileno (XCS) calculado [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente.

Cálculo de la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

$$MFR(PP2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]} \quad (III)$$

en la que

30 w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),

MFR(PP1) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] de la primera fracción de copolímero de

propileno (R-PP1),

MFR(PP) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] del copolímero de propileno al azar (R-PP),

MFR(PP2) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ calculada (230°C) [en g/10 min] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

- 5 Cálculo del contenido en comonomero del copolímero de propileno elastomérico (E), respectivamente:

$$\frac{C(RAHECO) - w(PP) \times C(PP)}{w(E)} = C(E) \quad (IV)$$

en la que

w(PP) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno al azar (R-PP), es decir polímero producido en el reactor primero y segundo (R1 + R2),

- 10 w(E) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir polímero producido en el reactor tercero y cuarto (R3 + R4),

C(PP) es el contenido en comonomero [en % en peso] del copolímero de propileno al azar (R-PP), es decir contenido en comonomero [en % en peso] del polímero producido en el reactor primero y segundo (R1 + R2),

- 15 C(RAHECO) es el contenido en comonomero [en % en peso] del copolímero de propileno, es decir es el contenido en comonomero [en % en peso] del polímero obtenido tras la polimerización en el cuarto reactor (R4),

C(E) es el contenido en comonomero calculado [en % en peso] del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir del polímero producido en el reactor tercero y cuarto (R3 + R4).

MFR₂ (230°C) se mide según la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg).

- 20 El contenido en comonomero, especialmente el contenido en etileno, se mide con espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-RMN. Cuando se mide el contenido de etileno en polipropileno, se preparó una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 μm) mediante prensado en caliente. Se midió el área de los picos de absorción a 720 y 733 cm⁻¹ para copolímeros de propileno-etileno con un espectrómetro FTIR 1600 de Perkin Elmer. Se evaluaron copolímeros de propileno-1-buteno a 767 cm⁻¹. Se calibró el método mediante datos de contenido en etileno medidos mediante ¹³C-RMN. Véase también "IR-Spektroskopie für Anwender"; WILEY-VCH, 1997 y "Validierung in der Analytik", WILEY-VCH, 1997.

Módulo de flexión: Se determinó el módulo de flexión con doblado en 3 puntos a 23°C según la norma ISO 178 sobre barras de ensayo de 80x10x4 mm³ moldeadas por inyección según la norma EN ISO 1873-2.

- 30 Los módulos de tracción se determinaron en la dirección de la máquina y transversal según la norma ISO 527-3 a 23°C sobre películas coladas de 130 μm producidas en una línea de película colada monocapa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura del cilindro de enfriamiento de 20°C. Se realizaron las pruebas a una velocidad de cruceta de 1 mm/min. Se realizó la esterilización con vapor en una máquina de la serie Systec D (Systec Inc., EE.UU.). Se calentaron las muestras a una velocidad de calentamiento de 5°C/min partiendo de 23°C. Tras haberse mantenido durante 30 min a 121°C, se retiraron inmediatamente del esterilizador con vapor y se almacenaron a temperatura ambiente hasta que se procesaron adicionalmente.

- 35 La viscosidad intrínseca se mide según la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135°C).

Los compuestos solubles en xileno (XCS, % en peso): Se determina el contenido en compuestos solubles en xileno (XCS) a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 01-07-2005.

- 40 Temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): Medidos con un aparato de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. Se realiza la DSC según la norma ISO 3146 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor / frío / calor con una velocidad de barrido de 10°C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210°C. Se determinan la temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) 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.

Técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST)

Se realizó la cristalización isotérmica para el análisis mediante SIST en un aparato de DSC Mettler TA820 en muestras de 360,5 mg a temperaturas decrecientes entre 200°C y 105°C.

- (i) se fundieron las muestras a 225°C durante 5 min,
- 5 (ii) luego se enfriaron con 80°C/min hasta 145°C,
- (iii) se mantuvieron durante 2 horas a 145°C,
- (iv) luego se enfriaron con 80°C/min hasta 135°C,
- (v) se mantuvieron durante 2 horas a 135°C,
- (vi) luego se enfriaron con 80°C/min hasta 125°C
- 10 (vii) se mantuvieron durante 2 horas a 125°C,
- (viii) luego se enfriaron con 80°C/min hasta 115°C,
- (ix) se mantuvieron durante 2 horas a 115°C,
- (x) luego se enfriaron con 80°C/min hasta 105°C,
- (xi) se mantuvieron durante 2 horas a 105°C.
- 15 Tras la última etapa se enfrió la muestra con 80°C/min hasta -10°C y se obtuvo la curva de fusión calentando la muestra enfriada a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 200°C. Se realizaron todas las mediciones en una atmósfera de nitrógeno. Se registra la entalpía de fusión en función de la temperatura y se evalúa a través de la medición de la entalpía de fusión de fracciones que se funden dentro de intervalos de temperatura de 50 a 60°C; de 60 a 70°C; de 70 a 80°C; de 80 a 90°C; de 90 a 100°C; de 100 a 110°C; de 110 a 120°C; de 120 a 130°C; de 130 a 140°C; de 140 a 150°C; de 150 a 160°C; de 160 a 170°C; de 170 a 180°C; de 180 a 190°C; de 190 a 200°C.
- 20

La turbidez se determinó según la norma ASTM D 1003-07 en placas de 60x60x1 mm³ moldeadas por inyección según la norma EN ISO 1873-2 usando una temperatura de fusión de 200°C. Se realizó la esterilización por vapor tal como se describió anteriormente.

- 25 Se determinaron la transparencia y claridad según la norma ASTM D1003-00 en películas coladas de 50 µm de grosor producidas en una línea de película colada monocapa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura del cilindro de enfriamiento de 20°C.

La fluidez se determinó en los polvos del reactor según la norma ISO 6186:1998 a una temperatura de 23°C; el diámetro de la boquilla era de 15 mm y la cantidad de polvo sometido a prueba era de 150 g.

2. Ejemplos

- 30 El catalizador usado en el procedimiento de polimerización para los ejemplos de la invención 1 y 2 fue el catalizador BCF20P comercial (catalizador de Ti-Ziegler-Natta al 1,9% en peso tal como se describe en el documento EP 591 224) de Borealis AG con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y diciclopentildimetoxisilano (donador D) como donador. La razón de aluminio con respecto a donador se indica en la tabla 1. Se sometieron los polímeros resultantes a reducción de la viscosidad en una prensa extrusora de doble husillo corrotatoria (tipo: Coperion ZSK
- 35 57) con cantidades adecuadas de 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101 suministrado por AKZO Nobel, Países Bajos) se añadió a la prensa extrusora como un concentrado del 1% en peso en polvo de polipropileno. Como aditivos, se añadieron a los polímeros en la misma etapa hidrotalcita sintética al 0,04% en peso (DHT-4A suministrada por Kisuma Chemicals, Países Bajos) e Irganox B 215 al 0,15% en peso (combinación 1:2 de Irganox 1010 (tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxitoluilo)propionato de pentaeritritilo) y tris(2,4-di-t-butilfenilfosfato)fosfita) de BASF AG, Alemania. El ejemplo comparativo 2 es Bormed SC820CF de calidad comercial
- 40 producido por Borealis, que es un copolímero heterofásico al azar de etileno-propileno para aplicaciones de película colada.

Tabla 1(a): Condiciones de polimerización

		CE1	CE2	E1	E2
TEAL/D	[mol/mol]	15		15	15
Bucle					
Bucle de división de matriz	[% en peso]	38	40	36	35
MFR ₂	[g/10 min]	1,4	3,9	1,1	1,1
Contenido en C2	[% en peso]	1,9	2,5	2,2	2,5
XCS	[% en peso]	7		6	9,3
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	1,09		1,08	1,06
Razón C2/C3	[mol/kmol]	3,09		3,03	2,88
1 GPR					
GPR1 de división de matriz	[% en peso]	62	60	64	65
MFR ₂	[g/10 min]	0,7	3,9	0,7	0,7
Contenido en C2	[% en peso]	9,2	4,0	8,7	8,46
XCS	[% en peso]	21,6		36	39,5
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	18,1		20,8	21,0
Razón C2/C3	[mol/kmol]	87,6		89,5	90,0
2 GPR					
MFR ₂	[g/10 min]	1,0	3,9	0,9	0,8
Contenido en C2	[% en peso]	13,3	8,0	11,2	10,3
XCS	[% en peso]	37,6	23,0	48,6	43,8
2 GPR					
C2 de XCS	[% en peso]	17,4	25,0	4,5	4,8
IV de XCS	[dl/g]	2,1	2,0	2,2	2,3
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	381		381	442
Razón C2/C3	[mol/kmol]	298		150	126
3 GPR					
MFR ₂	[g/10 min]	0,9		0,9	0,8
Contenido en C2	[% en peso]	14,1		11,8	10,2
XCS	[% en peso]	43,8		48,4	42,1
C2 de XCS	[% en peso]	14,2		7,4	6,8
IV de XCS	[dl/g]	2,2		2,4	2,3
Tm	[°C]	154	141	152	153
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	405		407	459
Razón C2/C3	[mol/kmol]	302		144	120

Tabla 1(b): Condiciones de polimerización

		CE1	CE2	E1	E2
Reducción de la viscosidad					
POX al 1% en peso en polipropileno	[% en peso]	1,3	0	1,5	1,5
MFR ₂	[g/10 min]	3,75		3,7	3,5
XCS	[% en peso]	40		44	38
IV de XCS	[dl/g]	1,8		1,9	1,9
Bucle de división	[% en peso]	25	34	23	25
GPR1 de división	[% en peso]	40	51	42	47
División (GPR2+GPR3)	[% en peso]	35	15	35	28
Contenido en C2 producido en el bucle	[% en peso]	1,9	2,5	2,2	2,5
Contenido en C2 producido en GPR1	[% en peso]	13,7	5,0	12,4	11,7
Contenido en C2 producido en GPR2 y GPR3	[% en peso]	23,3	30,7	17,4	14,6
C2, etileno IV, viscosidad intrínseca Razón H ₂ /C3, razón hidrógeno / propileno Razón C2/C3, razón etileno / propileno POX, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano 1/2/3 GPR, reactor de fase gaseosa 1/2/3 Bucle, reactor de bucle					

Tabla 2: SIST

Intervalo [°C]	CE1	CE2	E1	E2
Fracción [% en peso]				
50 - 60	0,64	0,31	0,95	0,84
60 - 70	1,99	1,03	2,96	2,75
70 - 80	3,48	1,95	5,09	4,95
80 - 90	5,10	2,95	6,99	7,12
90 - 100	5,73	3,65	6,82	7,33
100 - 110	3,81	3,20	3,09	3,36
110 - 120	7,09	7,47	5,37	5,71
120 - 130	7,51	15,57	5,53	5,81
130 - 140	12,63	24,63	9,77	9,71
140 - 150	21,12	30,71	19,39	18,45
150 - 160	29,48	8,54	31,30	31,32
160 - 170	1,43	0,00	2,75	2,66
170 - 180	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 3: Propiedades

		CE1	CE2	E1	E2
Fluidez	[s]	15	n.d.	12	11
Módulo de flexión	[MPa]	273	560	232	296
Turbidez 60x60x1. B.S.	[%]	32	61	24	32
Turbidez 60x60x1. A.S.	[%]	57	77	43	49
Variación de la turbidez	[%]	26	16	19	18
Transparencia de película de 50 µm 30 (b.s.)	[%]	94,3		94,6	94,7
Claridad de película de 50 µm 30 (b.s.)	[%]	81,6		87,7	87,7
Módulo de tracción (MD). 23°C (b.s.)	[MPa]	162	350	142	169
Módulo de tracción (TD). 23°C (b.s.)	[MPa]	126	315	130	169
Módulo de tracción (MD). 23°C(a.s.)	[MPa]	282	580	202	245
Módulo de tracción (TD). 23°C (a.s.)	[MPa]a	194	500	174	227

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende un copolímero de propileno al azar (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E), en el que el procedimiento es un procedimiento de polimerización secuencial que comprende las etapas de

- 5 (a) polimerizar en un primer reactor (R1) propileno y etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} obteniendo una primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1),
- (b) transferir la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) a un segundo reactor (R2),
- (c) polimerizar en dicho segundo reactor (R2), en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1), propileno y etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo una segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), formando la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), es decir formando el copolímero de propileno al azar (R-PP), en el que dicha matriz (M), es decir el copolímero de propileno al azar (R-PP), tiene un contenido en comonomero de al menos el 4,0% en peso,
- (d) transferir dicha matriz (M), es decir dicho copolímero de propileno al azar (R-PP) a un tercer reactor (R3),
- 15 (e) polimerizar en dicho tercer reactor (R3) en presencia de dicha matriz (M), es decir de dicho copolímero de propileno al azar (R-PP), propileno y etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo una primera fracción (E-1) del copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), formando dicha primera fracción (E-1) y la matriz (M), es decir dicho copolímero de propileno al azar (R-PP), una primera mezcla íntima (IM),
- 20 (f) transferir dicha primera mezcla íntima (IM) a un cuarto reactor (R4),
- (g) polimerizar en dicho cuarto reactor (R4) en presencia de la primera mezcla íntima (IM) propileno y etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo una segunda fracción (E-2) del copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), formando la segunda fracción (E-2) y la primera mezcla íntima (IM) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),
- 25 (h) retirar el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) del cuarto reactor (R4),
- (i) opcionalmente reducir la viscosidad de dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) y/o (i)
 - (i) tiene un contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) en el intervalo del 35 al 55% en peso,
 - 30 (ii) tiene un contenido en comonomero en el intervalo del 8,0 al 17,0% en peso, y cumple la inequación (I)

$$\frac{Co (total)}{Co (XCS)} \geq 1.0$$

en la que

Co (total) es el contenido en comonomero [% en peso] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) e (i), respectivamente,

- 35 Co (XCS) es el contenido en comonomero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) e (i), respectivamente.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) tiene

- (a) un contenido en comonomero del 0,5 al 5,0% en peso, y/o
- 40 (b) una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 3,0 al 12,0% en peso, y/o

- (c) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 0,3 a 1,9 g/10 min.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene
- (a) un contenido en comonomero del 7,0 al 20,0% en peso, y/o
- 5 (b) una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 25 al 95% en peso.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la matriz (M), es decir el copolímero de propileno al azar (RPP), tiene
- (a) un contenido en comonomero del 4,0 al 15,0% en peso, y/o
- (b) una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 20,0 al 45,0% en peso, y/o
- 10 (c) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 0,3 a 5,0 g/10 min.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera mezcla íntima (IM) tiene
- (a) un contenido en comonomero del 8,0 al 18,0% en peso, y/o
- (b) la primera mezcla íntima (IM) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 30 al 55% en peso.
- 15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la primera mezcla íntima (IM) tiene
- (a) un contenido en comonomero del 1,0 al 8,0% en peso, y/o
- (b) la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la primera mezcla íntima (IM) está en el intervalo de 1,5 hasta por debajo de 2,8 dl/g.
- 20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), es decir los polímeros producidos en los reactores (R3) y (R4) juntos, tiene(n) un contenido en comonomero en el intervalo del 10,0 al 20,0% en peso.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que
- (a) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 0,5 a 1,9 g/10 min, y/o
- 25 (b) la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) está en el intervalo de 1,5 hasta por debajo de 2,8 dl/g.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido en comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) y/o (i) está en el intervalo del 4,0 al 15,0% en peso.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la razón en peso entre
- (a) la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) (producido en la etapa (a)) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) (producido en la etapa (c)) es de 20/80 a 80/20, y/o
- (b) la matriz (M), es decir el copolímero de propileno al azar (R-PP), tras la etapa (c) y el copolímero de propileno elastomérico (E) producido en las etapas (e) a (g) es de 50/50 a 80/20.
- 35 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (g) y/o (i) tiene
- (a) más del 20,0% en peso de una fracción cristalina que se funde en un análisis mediante la técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST) a igual o por encima de 150°C, y/o

(b) una temperatura de fusión T_m determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el intervalo de 145 a 160°C.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (i) tiene

5 (a) una velocidad de flujo del fundido MFR_2 (230°C) en el intervalo de 2,0 a 15,0 g/10 min, y/o

(b) una viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) determinada según la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135°C) en el intervalo de 1,2 hasta por debajo de 2,3 dl/g.

13. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tras la etapa (i) tiene

10 (a) un módulo de flexión medido según la norma ISO 178 de no más de 350 MPa, y/o

(b) una turbidez antes de la esterilización determinada según la norma ASTM D 1003-07 de menos del 35%, y/o

(c) una turbidez tras la esterilización determinada según la norma ASTM D 1003-07 de menos del 55%.