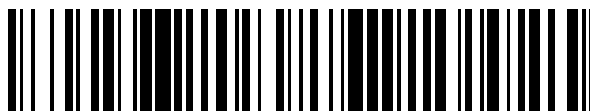


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 078**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

B29C 49/00 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012 E 12809786 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2794690**

54 Título: **Copolímero de propileno para artículos moldeados por soplado**

30 Prioridad:

23.12.2011 EP 11195490

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

06.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KLIMKE, KATJA;
BERNREITNER, KLAUS;
SANDHOLZER, MARTINA y
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 573 078 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímero de propileno para artículos moldeados por soplado

La presente invención está dirigida a un nuevo copolímero de propileno, así como a artículos moldeados que comprenden al nuevo copolímero de propileno.

- 5 Los polímeros se utilizan cada vez más en diferentes aplicaciones exigentes. Al mismo tiempo existe una búsqueda continua de polímeros a la medida que reúnen los requisitos de estas aplicaciones. Las demandas pueden ser retadoras, ya muchas propiedades de los polímeros están directa o indirectamente interrelacionadas. Por ejemplo, los sistemas heterofásicos son conocidos por su buen comportamiento de impacto. Tales copolímeros de propileno heterofásicos comprenden una matriz de ser o bien un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno aleatorio en el que se dispersa un copolímero elastomérico. Por lo tanto, la matriz de polipropileno contiene inclusiones (finamente) dispersas que no hacen parte de la matriz y dichas inclusiones contienen al copolímero elastomérico. El término "inclusión", indica por lo tanto que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del sistema heterofásico, dichas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA).
- 10
- 15 Específicamente en DMTA, se puede identificar la presencia de una estructura de múltiples fases por la presencia de al menos dos temperaturas distintas de transición vítrea.

Se describe un copolímero de propileno heterofásico blando específico en el documento WO 2008/141934 A1. Este copolímero de propileno heterofásico tiene una temperatura de fusión bastante baja y baja rigidez.

Sin embargo, en el campo de los artículos moldeados por soplado, se requieren buenas propiedades ópticas.

- 20 Además de las propiedades ópticas, también es muy importante el impacto para el desempeño de un artículo moldeado por soplado, tal como una botella. Un impacto más alto permite que tales artículos muestren un buen comportamiento en las prueba de caída.

En consecuencia, el objetivo de la presente invención es proporcionar un copolímero de propileno con buenas propiedades ópticas junto con un buen comportamiento en las pruebas de caída.

- 25 El hallazgo de la presente invención es proporcionar un copolímero de propileno con un contenido total de comonómero bastante elevado y un alto contenido de propileno en la fracción soluble en xileno frío.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un copolímero de propileno que tiene

(a) un índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 0,5 a 2,5 g/10 min,

- 30 (b) un contenido soluble en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO 16152 (25°C) en el intervalo de 30,0 a 40,0% en peso,

(c) un contenido de comonómero en el intervalo de más de 7,5 a 12,0% en peso,

en donde además

- 35 el contenido de comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo de 16,0 a 28,0% en peso.

Preferiblemente, la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno tiene un contenido de comonómero en el intervalo de 1,5 a 6,0% en peso y/o la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno es de al menos 2,0 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de más de 2,0 a menos de 3,0 dl/g.

- 40 Se ha encontrado sorprendentemente que tal copolímero de propileno tiene un módulo de flexión bajo, una temperatura de fusión alta, y buenas propiedades ópticas.

A continuación, se define la invención con más detalle.

El copolímero de propileno comprende también comonómeros aparte del propileno. Preferiblemente, el copolímero de propileno comprende, aparte del propileno, etileno y/o α -olefinas de 4 a 12 átomos de carbono. En consecuencia, el

término "copolímero de propileno" de acuerdo con esta invención se entiende como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste en, unidades derivables de

(a) propileno y

(b) etileno y/o α -olefinas de 4 a 12 átomos de carbono.

5 Por lo tanto, el copolímero de propileno de acuerdo con la presente invención comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas de 4 a 12 átomos de carbono, en particular etileno y/o α -olefinas de 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno de entre el grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno de esta invención comprende - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno de acuerdo con esta invención comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

15 Además, se aprecia que el copolímero de propileno tiene preferiblemente un contenido de comonómero en un intervalo muy específico que contribuye a la plasticidad y buenas propiedades ópticas. Por lo tanto, se requiere que el contenido de comonómero del copolímero de propileno esté en el intervalo de 7,5 a 12,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 8,0 a 11,5% en peso, aún más preferiblemente, en el intervalo de igual o más de 8,5 a 11,0% en peso, tal como más de 9,0 a 10,5% en peso.

20 El copolímero de propileno de la presente invención se puede definir aún más por la cantidad de comonómeros dentro de la fracción soluble en xileno frío (XCS). En consecuencia, se prefiere que el contenido de comonómero en la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno sea bastante moderado. Por lo tanto, se apreciará que el contenido de comonómero de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo de 16,0 a 28,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 18,0 a 26,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 19,0 a 25,0% en peso.

25 En cuanto a los monómeros presentes en la fracción soluble en xileno en frío (XCS) se refiere a la información proporcionada por el copolímero de propileno. Por consiguiente, en una realización específica, la fracción soluble en xileno frío (XCS) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la fracción soluble en frío en xileno (XCS) comprende - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, la fracción soluble en xileno en frío (XCS) comprende unidades derivables de etileno y de propileno únicamente.

30 Teniendo en cuenta la información proporcionada anteriormente, se prefiere que el copolímero de propileno satisfaga la inecuación (I), más preferiblemente la inecuación (Ia), incluso más preferiblemente la inecuación (Ib), aún más preferiblemente la inecuación (Ic),

$$\frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \leq 0.70, \quad (I),$$

$$\frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \leq 0.60, \quad (Ia)$$

35
$$0.30 \leq \frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \leq 0.70, \quad (Ib)$$

$$0.35 \leq \frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \leq 0.60, \quad (Ic)$$

en donde

Co (total) es el contenido de comonómero [% en peso] del copolímero de propileno

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

Además, se aprecia que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno se especifica mediante su viscosidad intrínseca. Un valor bajo de viscosidad intrínseca (IV) refleja un bajo peso molecular promedio en peso. Para el presente invención se requiere preferiblemente que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de

propileno tenga una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) igual o por encima de 1,8 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 1,8 hasta menos de 3,5 dl/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,9 a 3,2 dl/g.

5 Otro rasgo característico del presente copolímero de propileno es su fracción soluble en xileno frío (XCS) bastante elevada. Por consiguiente, se apreciará que el copolímero de propileno tiene una fracción soluble en frío en xileno en el intervalo de 30,0 a 40,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 33,0 a 40,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 35,0 a 40,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 36,0 a 40,0% en peso.

10 La parte del copolímero de propileno que no es soluble en xileno en frío es la fracción insoluble en xileno en frío (XCI). Preferiblemente, esta fracción también presenta preferiblemente algunas propiedades específicas.

Por consiguiente, se prefiere que el contenido de comonomero en la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del propileno copolímero esté en el intervalo de 1,5 a 6,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 5,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 5,0% en peso.

15 En una realización preferida, la distribución de peso molecular (MWD) de la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno está en el intervalo de 3,0 a menos de 6,0, más preferiblemente en el intervalo de 4,0 a 5,7.

Además, se aprecia que la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno tiene una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) de igual o por encima de 2,0 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a menos de 3,0 dl/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 2,2 a 2,8 dl/g.

20 Además, se prefiere que el contenido de comonomero en ambas fracciones esté en una relación específica entre sí. En consecuencia, se prefiere que el copolímero de propileno satisfaga la inecuación (II), más preferiblemente la inecuación (IIa), incluso más preferiblemente la inecuación (IIb),

$$3.8 \leq \frac{Co(XCS)}{Co(XCI)} \leq 6.5 \quad (II)$$

$$4.0 \leq \frac{Co(XCS)}{Co(XCI)} \leq 6.2 \quad (IIa)$$

$$4.2 \leq \frac{Co(XCS)}{Co(XCI)} \leq 6.0 \quad (IIb)$$

25

en donde

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

30 Preferiblemente, se desea que el copolímero de propileno sea termomecánicamente estable, de modo que, por ejemplo, se pueda lograr un proceso de esterilización térmica. Por consiguiente, se apreciará que el copolímero de propileno tiene una temperatura de fusión de al menos 145°C, más preferiblemente en el intervalo de 145-159°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 148 a 158°C, tal como en el intervalo de 148-155°C.

35 El copolímero de propileno de acuerdo con esta invención se caracteriza además por un índice de fusión bastante bajo MFR₂ (230°C). En consecuencia, el copolímero de propileno tiene un índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 0,5 a 2,5 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de más de 0,5 a 2,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 2,0 g /10 min, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 2,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 1,0 a 2,0 g/10 min.

40 El presente copolímero de propileno está caracterizado especialmente además por sus propiedades ópticas y mecánicas específicas.

En consecuencia, se prefiere que el copolímero de propileno tenga un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO 178 de no más de 600 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 300 a 600 MPa, aún más preferiblemente en el intervalo de más de 350 a 550 MPa.

Con respecto a las propiedades ópticas, se prefiere que el copolímero de propileno tenga una turbidez determinada de acuerdo a la norma ASTM D 1003-07 (pieza moldeada por inyección de 1 mm) por debajo del 70%, más preferiblemente por debajo del 65%.

- 5 Como se indicó anteriormente, el presente copolímero de propileno se caracteriza por una cantidad bastante alta de una fracción soluble en xileno frío (XCS). Por otro lado, el copolímero de propileno también se caracteriza preferiblemente por una cantidad bastante alta de una fracción cristalina que funde a alta temperatura. En consecuencia, el presente copolímero de propileno es una mezcla de un polímero cristalino y un material amorfo. Tal tipo de polímero se clasifica como copolímero de propileno heterofásico. Un copolímero de propileno heterofásico comprende una matriz de polímero, tal como un polipropileno (semi)cristalino, en el que se dispersa el material amorfo, tal como un copolímero de propileno elastomérico. Por lo tanto, en una realización preferida, el presente copolímero de propileno es un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Más precisamente, el presente copolímero de propileno es un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y tiene disperso en él un copolímero de propileno elastomérico (E). Por lo tanto, la matriz (M) contiene inclusiones (finamente) dispersas que no hacen parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). El término "inclusión" de acuerdo con esta invención indica preferiblemente que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), dichas inclusiones son por ejemplo visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en el DMTA se puede identificar la presencia de al menos una estructura de múltiples fases por la presencia de al menos dos temperaturas distintas de transición vítrea.
- 20 Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende como componentes del polímero únicamente al copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y al copolímero de propileno elastomérico (E). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede contener aditivos adicionales pero ningún otro polímero en una cantidad que exceda al 5% en peso, más preferiblemente que exceda al 3% en peso, tal como que exceda al 1% en peso, con base en el copolímero de propileno heterofásico total (RAHECO).
- 25 Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno que es un subproducto de reacción obtenido por la preparación del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) (véase en detalle más adelante). En consecuencia, se aprecia en particular que el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contiene sólo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (E) y opcionalmente polietileno en cantidades como se ha mencionado en el presente párrafo.
- 30 Preferiblemente, la relación en peso entre la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), y el copolímero de propileno elastomérico (E) es de 50/50 a 80/20, más preferiblemente de 55/45 a 75/25, incluso más preferiblemente de 60/40 a 70/30.

A continuación, se define más precisamente al copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y al copolímero de propileno elastomérico (E).

- 35 El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas de 4 a 12 átomos de carbono, en particular etileno y/o α -olefinas de 4 a 8 átomos de carbono, es decir, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste de, monómeros copolimerizables con propileno de del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de esta invención comprende - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades derivables de etileno y de propileno únicamente.
- 40

- 45 El contenido de comonómero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) no es mayor a 9,0% en peso, más preferiblemente no mayor a 8,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 9,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 8,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 7,5% en peso, tal como en el intervalo de 2,0 a menos de 7,0% en peso.

Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno satisface la inecuación (III), más preferiblemente la inecuación (IIIa), incluso más preferiblemente la inecuación (IIIb), aún más preferiblemente la inecuación (IIIc), incluso aún más preferiblemente la inecuación (IIId),

50
$$\frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1.1, \quad (III)$$

$$\frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1.2, \quad (IIIa)$$

$$5.0 \geq \frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1.1, (IIIb)$$

$$4.5 \geq \frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1.2, (IIIc)$$

$$4.5 \geq \frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1.5, (IIId)$$

en donde

5 Co (total) es el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero de propileno,

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

10 El término "aleatorio" indica que los comonomeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), así como de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) se distribuyen aleatoriamente dentro de los copolímeros de propileno. El término aleatorio se entiende de acuerdo con IUPAC (Glosario de términos básicos en la ciencia de los polímeros; recomendaciones, IUPAC 1996).

15 El contenido de comonomero de la matriz (M), es decir, del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), también tiene impacto sobre la cantidad de solubles en xileno frío en la matriz (M). Por lo tanto, se prefiere que la cantidad de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la matriz (M), es decir, del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), es igual o inferior a 15,0% en peso, más preferiblemente está en el intervalo de 2,0 a 15,0% en peso, tal como en el intervalo de 2,0 a 12,0% en peso.

20 El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene preferiblemente un índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de más de 0,5 hasta igual o inferior a 3,0 g/10 min, tal como en el intervalo de más de 0,5 hasta inferior a 3,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de más de 0,5 a 2,5 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 2,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 0,7 hasta inferior a 2,0 g/10 min, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 2,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 0,8 hasta inferior a 2,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 2,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 1,0 hasta inferior a 2,0 g/10 min.

25 El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) preferiblemente comprende al menos dos fracciones de polímero, tal como dos o tres fracciones de polímero, todas las cuales son copolímeros de propileno. Incluso más preferiblemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende, preferiblemente consiste de, una primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2). Se prefiere que la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1) sea la fracción pobre en comonomero mientras que la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) es la fracción rica en comonomero.

30 Por lo tanto, se prefiere que la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un contenido de comonomero igual o inferior a 5,0% en peso, más preferiblemente igual o inferior a 4,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 5,0%, Aún más preferiblemente en el intervalo 0,5 a 4,0% en peso, tal como en el intervalo de 1,0 a 3,5% en peso.

35 Ya que el comonomero de la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) es preferiblemente bastante baja, también su fracción soluble en xileno frío (XCS) es comparativamente baja. Por lo tanto, se prefiere que la cantidad de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) sea igual o inferior a 12,0% en peso, más preferiblemente está en el intervalo de 3,0 a 12,0% en peso, aún más preferiblemente está en el intervalo de 4,0 a 11,0% en peso, incluso más preferiblemente está en el intervalo de 5,0 a 10,0% en peso.

40 Preferiblemente, la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene preferiblemente un índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 0,3 a 3,5 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 3,0 g/10 min.

Por otro lado, la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene preferiblemente un contenido de comonomero en el intervalo de 0,5 a 15,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,0 hasta 13,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 11,0% en peso.

45 Los comonomeros de la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), respectivamente, copolimerizables con propileno son etileno y/o α-olefinas de 4 a 12 átomos de carbono, en particular etileno y/o α-olefinas de 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, 1-buteno y/o

1-hexeno. Preferiblemente, la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), respectivamente, comprenden, especialmente consisten de, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consisten de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), respectivamente, comprenden - aparte de propileno- unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden los mismos comonómeros, es decir, únicamente etileno.

Preferiblemente, la relación en peso entre la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) es de 20/80 a 80/20, más preferiblemente de 30/70 a 70/30, tal como 40/60 a 60/40.

Como se mencionó anteriormente, un componente adicional del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es el copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en la matriz (M), es decir, en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP). Con respecto a los comonómeros utilizados en el copolímero de propileno elastomérico (E) se hace referencia a la información suministrada por el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), respectivamente. En consecuencia, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas de 4 a 12 átomos de carbono, en particular etileno y/o α -olefinas de 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, especialmente consiste de, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. Por lo tanto, en una realización especialmente preferida, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente. Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) comprendan los mismos comonómeros. Por consiguiente, en una realización específica, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) comprenden propileno y etileno únicamente.

El contenido de comonómero del copolímero de propileno elastomérico (E) preferiblemente no es mayor a 28,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 16,0 a 26,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 18,0 a 25,0% en peso

. El copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), como se define en la presente invención puede contener hasta 5,0% en peso de aditivos, tal como agentes de nucleación y antioxidantes, así como agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo. Preferiblemente, el contenido de aditivo es inferior a 3,0% en peso, tal como inferior a 1,0% en peso.

La presente invención no solamente está dirigida al presente copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), sino también a artículos moldeados, preferiblemente artículos moldeados por soplado (moldeados por soplado por extrusión, moldeados por soplado por inyección, o moldeados por soplado y estiramiento por inyección), tal como un artículo moldeado por soplado por extrusión, elaborado a partir del mismo. Por lo tanto, en una realización adicional, la presente invención está dirigida a un artículo moldeado, preferiblemente a un artículo moldeado por soplado, más preferiblemente a un artículo de extrusión moldeado por soplado, que comprende al menos 70% en peso, preferiblemente que comprende al menos 80% en peso, más preferiblemente que comprende al menos 90% en peso, aún más preferiblemente que comprende al menos 95% en peso, incluso más preferiblemente, que comprende al menos 99% en peso, del presente copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). En una realización preferida, el artículo moldeado, preferiblemente el artículo moldeado por soplado, más preferiblemente el artículo de extrusión moldeado por soplado, consiste del copolímero de propileno, es decir, consiste del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). En una realización específica, el artículo moldeado por soplado es una botella moldeada por soplado, tal como una botella de extrusión moldeada por soplado.

Los procesos aplicados para la fabricación de artículos moldeados están dentro del conocimiento del experto en la materia. Se hace referencia al manual de polipropileno, Nello Pasquini, segunda edición, Hanser. Por ejemplo, en el proceso de extrusión moldeado por soplado (EBM), se extruye primero un polímero fundido a través de una boquilla tubular al aire que forma un tubo de polímero, expandiendo posteriormente dicho tubo de polímero (típicamente llamado "preforma" en este campo técnico) hasta que la parte exterior del tubo alcanza los límites del molde. Cubrir la pared del molde completamente con el tubo de polímero expandido es bastante difícil comparado con el moldeo por inyección ya que el aire entre el tubo de polímero y el molde ha sido eliminado totalmente, que es una etapa demandante del proceso. Además, el interior del tubo de polímero no está en contacto con el molde y por lo tanto sólo hay una pequeña posibilidad de influir en la estructura de la superficie interna del tubo. Como consecuencia de ello, la extrusión de los artículos moldeados por soplado, tal como botellas, normalmente muestran propiedades ópticas inferiores en comparación con cualquiera de los artículos moldeados por inyección. Por ejemplo, las propiedades interiores y/o exteriores de la superficie de las botellas sopladas por extrusión son típicamente no uniformes (líneas de flujo, fractura de fusión) que conduce a un menor brillo y transparencia generales en comparación con botellas moldeadas por inyección o artículos moldeados soplados y estirados por inyección (ISBM).

Típicamente, los artículos moldeados (botellas), preferiblemente los artículos moldeados por soplado (botellas), más preferiblemente los artículos moldeados soplados por extrusión (botellas), tienen un espesor de pared en el intervalo de 0,1 a 1,0 mm.

- 5 El presente copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se obtiene preferiblemente por un proceso específico. En consecuencia, el presente copolímero de propileno, es decir, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), se obtiene preferiblemente por un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de
 - (a) polimerización en un primer reactor (R1) de propileno y
 - 10 etileno y/o una α -olefina de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente etileno, obteniendo una primera fracción de polímero, es decir, una primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),
 - (b) transferencia de la primera fracción de polímero, es decir, la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), en un segundo reactor (R2),
 - 15 (c) polimerización en dicho segundo reactor (R2) en presencia de la primera fracción de polímero, es decir de la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), propileno y etileno y/o una α -olefina de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente etileno, obteniendo una segunda fracción de polímero, es decir una segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), la primera y segunda fracción de polímero forman una primera mezcla, es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
 - 20 (d) transferencia de dicha primera mezcla, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), en un tercer reactor (R3),
 - (e) polimerización en dicho tercer reactor (R3) en presencia de la primera mezcla, es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
 - 25 propileno y etileno y/o una α -olefina de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente etileno, obteniendo una tercera fracción de polímero, dicha tercera fracción de polímero es preferiblemente la primera fracción del copolímero de propileno elastomérico (E); la tercera fracción de polímero y la primera mezcla, es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), forman una segunda mezcla,
 - 30 (f) transferencia de dicha segunda mezcla en un cuarto reactor (R4),
 - (g) polimerización en dicho cuarto reactor (R4) en presencia de la segunda mezcla de propileno y etileno y/o una α -olefina de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente etileno, obteniendo una cuarta fracción de polímero, dicha cuarta fracción de polímero, es preferiblemente, la segunda fracción del copolímero de propileno elastomérico (E); la cuarta fracción de polímero y la segunda mezcla forman el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y
 - 35 (h) remoción del copolímero de propileno del cuarto reactor (R4).
- 40 Preferiblemente, entre el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) los monómeros son sometidos a un destello.
- El término "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se produce en al menos cuatro reactores, preferiblemente en cuatro reactores,

conectados en serie. En consecuencia, 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" indica que tiene lugar la polimerización principal. Por lo tanto, en este caso el proceso consta de cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la posibilidad de que todo el procedimiento comprenda por ejemplo una etapa de polimerización previa en un reactor de polimerización previa. El término "consiste en" es únicamente una formulación aproximada en vista de los reactores de polimerización principales.

Como se estableció anteriormente, en los dos primeros reactores se produce la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP). Más precisamente, en el primer reactor (R1) se produce la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) mientras que en el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2).

Los comonómeros preferidos usados en el primer reactor (R1) son los mismos indicados anteriormente, para la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1). En consecuencia, los comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica, el comonómero es etileno.

Preferiblemente, la relación en peso entre la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) es de 20/80 a 80/20, más preferiblemente de 30/70 a 70/30, incluso más preferiblemente de 40/60 a 60/40.

Por consiguiente, en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) que tiene un contenido de comonómero igual o inferior a 5,0% en peso, más preferiblemente igual o inferior a 4,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 5,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 4,0% en peso, tal como en el intervalo de 1,0 a 3,5% en peso.

En el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) obteniendo por lo tanto el copolímero de propileno aleatorio (R-PP).

Los comonómeros preferidos usados en el segundo reactor (R2) son los mismos indicados anteriormente, para el primer reactor (R1). En consecuencia, los comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica, el comonómero es etileno.

La segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene preferiblemente un contenido de comonómero en el intervalo de 0,5 a 15,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,0 hasta 13,0% en peso incluso más preferiblemente en el intervalo de 1,5 hasta 11,0% en peso.

Por lo tanto, el contenido total de comonómero en el segundo reactor (R2), es decir, el contenido de comonómero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) no es superior a 9,0% en peso, más preferiblemente no superior a 8,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 9,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 8,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1/5 a 7/5% en peso, tal como en el intervalo de 2,0 hasta por debajo de 7,0 en peso.

Los comonómeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), de la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y de la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) copolimerizables con propileno son etileno y/o α -olefinas de 4 a 12 átomos de carbono, en particular etileno y/o α -olefinas de 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), y la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden, especialmente consisten de, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden los mismos comonómeros, es decir, etileno únicamente.

Además, la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), es decir el polímero del primer reactor (R1), tiene preferiblemente un fracción soluble en xileno frío (XCS) igual o inferior a 12,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 12,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 4,0 a 11,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 10,0% en peso.

Por otro lado, la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), es decir, el polímero producido en el segundo reactor (R2), tiene preferiblemente una fracción soluble en xileno frío (XCS) igual o inferior a 40% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 35% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 3 a 30% en peso.

- 5 En consecuencia, el contenido total soluble en xileno (XCS) en el segundo reactor, es decir, la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), es preferiblemente igual o inferior a 15,0% en peso, más preferiblemente está en el intervalo de 2,0 a 15,0% en peso, aún más preferiblemente está en el intervalo de 2,0 a 12,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 2 a 11% en peso, tal como en el intervalo de 3,0 a 10,0% en peso.
- Preferiblemente, la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene preferiblemente un índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 0,3 a 3,5 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 3,0 g/10 min.
- 10 Preferiblemente, el índice de fluidez en estado fundido de la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) es muy similar al índice de fluidez en estado fundido de la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1). Por consiguiente, la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), es decir, el polímero producido en el segundo reactor (R2), tiene preferiblemente también un índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 0,3 a 3,5 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 3,0 g/10 min.
- 15 En consecuencia, el índice de fluidez total en estado fundido MFR₂ (230°C) en el segundo reactor, es decir, el índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (230°C) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), está preferiblemente en el intervalo de 0,5 hasta igual o inferior a 3,0 g/10 min, tal como en el intervalo de más de 0,5 hasta inferior de 3,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de más de 0,5 a 2,5 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 2,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 0,7 hasta inferior a 2,0 g/10 min, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 2,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 0,8 hasta inferior a 2,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 2,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 1,0 hasta inferior a 2,0 g/10 min.
- 20 Por lo tanto, después del segundo reactor (R2), se obtiene la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), del copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Esta matriz (M) es transferida posteriormente al tercer reactor (R3) en el cual se produce la primera fracción del copolímero de propileno elastomérico (E) (etapa (e)).
- 25 Los comonómeros preferidos usados en el tercer reactor (R3) son los mismos indicados anteriormente, para el primer reactor (R1). En consecuencia, los comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica, el comonómero es etileno.
- 30 La segunda mezcla obtenida comprende la matriz (M) en la cual se dispersa la primera fracción del copolímero de propileno elastomérico (E). Dicha segunda mezcla tiene preferiblemente un contenido de comonómero que es mayor al contenido de comonómero del segundo reactor (R2). Por lo tanto, se prefiere que el contenido de comonómero de la segunda mezcla, es decir, después de la etapa (e)), es al menos de 6,0% en peso, preferiblemente en el intervalo de 6,0 a 15,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 7,0 a 12,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 7,5 a 11,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 8,0 a 10,5 en peso.
- 35 Otro rasgo característico de la segunda mezcla es su contenido soluble en xileno frío (XCS). En consecuencia, se aprecia que la segunda mezcla tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) de al menos 25% en peso, más preferiblemente de al menos 30% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 25 a 45% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 28 a 40% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 30 a 38% en peso.
- El contenido de comonómero en la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la segunda mezcla está preferiblemente en el intervalo de 16,0 a 27,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 18,0 a 25,0% en peso.
- 40 En la etapa (f) se transfiere la segunda mezcla al cuarto reactor (R4). En el cuarto reactor (R4) se produce la segunda fracción del copolímero de propileno elastomérico (E) (etapa (g)).
- Los comonómeros preferidos usados en el cuarto reactor (R4) son los mismos indicados anteriormente para el primer reactor (R1). En consecuencia, los comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica, el comonómero es etileno.
- 45 El polímero así obtenido es el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), de la presente invención.
- 50 Preferiblemente, el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), después de la etapa (g) y/o de la etapa (h) tiene un índice de flujo MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 0,5 hasta igual o inferior a 2,5 g/10 min, tal como en el intervalo de más de 0,5 hasta inferior a 2,5 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de más de 0,5 a 2,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 2,0 g/10 min, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 2,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 1,0 a 2,0 g/10 min.

- 5 Se prefiere que el contenido de comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) después de la etapa (g) y/o la etapa (h), es decir, el contenido de comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno, es decir, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), está en el intervalo de 16,0 a 28,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 18,0 a 26,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 19,0 a 25,0% en peso.
- El contenido total de comonómero después de la etapa (g) y/o después de la etapa (h), es decir, del copolímero de propileno (el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)), está en el intervalo de 7,5 a 12,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de igual o superior a 8,0 a 11,5% en peso, tal como superior a 8,5 a 11,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 9,0 a 10,5% en peso.
- 10 Además, se aprecia que el polímero después de la etapa (g) y/o después de la etapa (h), es decir, el copolímero de propileno (el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)), tiene una fracción soluble xileno frío en el intervalo de 30 a 40% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 33 a 40% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 35 a 40% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de igual o superior a 36 a 40% en peso.
- 15 Además, se aprecia que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del polímero después de la etapa (g) o y/o después de la etapa (h), es decir, del copolímero de propileno (del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)), tiene una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) igual o superior a 1,8 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 1,8 hasta inferior a 3,5 dl/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 1.9 a 3.2 dl/g.
- 20 En cuanto a la temperatura de fusión del polímero después de la etapa (g) y/o después de la etapa (h), es decir, del copolímero de propileno (del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)), se hace referencia a la información proporcionada anteriormente.
- Preferiblemente, la relación en peso entre la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), después de la etapa (c) y el copolímero de propileno elastomérico (E) producida en las etapas (e) hasta (g) es de 50/50 a 80/20, más preferiblemente de 55/45 a 75/25, incluso más preferiblemente de 60/40 a 70/30.
- 25 El primer reactor (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque por lotes agitado simple o continuo o reactor de bucle que opera a granel o en suspensión. A granel significa una polimerización en un medio de reacción que comprende de al menos 60% (p/p) de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (a granel) (LR).
- 30 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 cualquiera de los reactores de lecho fluido o mezclados mecánicamente. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluidizado agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por lo tanto es apreciará que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluidizado preferiblemente con agitación mecánica.
- 35 Por lo tanto, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), tal 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 proceso se usan al menos cuatro, preferiblemente cuatro reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gas (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, se coloca antes del reactor de suspensión (SR) un reactor de polimerización previa.
- 40 Un proceso preferido de múltiples etapas es un proceso de "fase gaseosa de bucle", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAL®) descrito, por ejemplo, en la literatura 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 WO 00/68315.
- Un procedimiento adecuado adicional en fase gas - suspensión es el proceso Spheripol® de Basell.
- 45 Preferiblemente, en el presente procedimiento para producir el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), como se definió anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), de la etapa (a) puede ser como sigue:
- la temperatura está dentro del intervalo de 40°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, tal como 68 a 95°C,
 - la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar a 70 bar,

- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera ya conocida.

Posteriormente, se transfiere la mezcla de reacción de la etapa (a) al segundo reactor (R2), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir a la etapa (c), por lo que 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,

5 - la presión está dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, preferiblemente entre 15 bar a 35 bar,

- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera ya conocida.

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).

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

En una realización del proceso para producir el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), el tiempo de residencia del primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), está en el intervalo de 0,2 a 4 horas, por ejemplo, 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, tal como 0,5 a 4,0 horas.

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

20 Preferiblemente, el procedimiento comprende también una polimerización previa con el sistema catalizador, como se describe en detalle a continuación, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donante externo y, opcionalmente, un cocatalizador.

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

25 La reacción de polimerización previa se lleva a cabo típicamente a una temperatura de 0 a 50°C, preferiblemente de 10 a 45°C, y más preferiblemente de 15 a 40°C.

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

30 Los componentes del catalizador se introducen todos preferiblemente en la etapa de polimerización previa. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) pueden ser alimentados por separado, es posible que sólo se introduzca una parte del cocatalizador en la etapa de polimerización previa y la porción restante en etapas de polimerización posteriores. También, en tales casos es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de polimerización previa para que se obtenga allí una polimerización suficiente.

35 Es posible añadir otros componentes también en la etapa de polimerización previa. Por lo tanto, se puede añadir hidrógeno en la etapa de polimerización previa para controlar el peso molecular del prepolímero como se conoce en la técnica. Además, se puede usar aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de polimerización previa y de los parámetros de reacción está dentro del conocimiento de alguien experto de la técnica.

40 De acuerdo con la invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene mediante un proceso de polimerización secuencial, como se describió anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador de Ziegler-Natta y opcionalmente, un donante externo, preferiblemente un sistema catalizador que comprende tres componentes, a saber, como componente (i) un procatalizador de Ziegler-Natta y, opcionalmente, como componente (ii) un cocatalizador organometálico y como componente (iii) un donante externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb), preferiblemente representado por la fórmula (IIIa).

45 El proceso actúa en forma especialmente eficiente mediante el uso de un sistema catalizador de Ziegler-Natta, preferiblemente mediante el uso de un sistema catalizador de Ziegler-Natta tal como se define aquí y se detalla a

continuación, y una relación específica de comonómero/propileno en el segundo reactor (R2) y/o en el tercero (R3) y cuarto reactor (R4), respectivamente. En consecuencia, se prefiere que

5 (a) la relación de comonómero/propileno [Co/C3], tal como la relación de etileno/propileno [C2/C3], en el segundo reactor (R2), es decir, en la etapa (c), está en el intervalo de 5 a 60 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 40 mol/kmol,

y/o (b) la relación de comonómero/propileno [Co/C3], tal como la relación de etileno/propileno [C2/C3], en el tercer reactor (R3), es decir, en la etapa (e), está en el intervalo de 160 a 200 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 170 a 190 mol/kmol,

y/o

10 (c) la relación de comonómero/propileno [Co/C3], tal como la relación de etileno/propileno [C2/C3], en el cuarto reactor (R4), es decir, en la etapa (g), está en el intervalo de 160 a 200 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 170 a 190 mol/kmol.

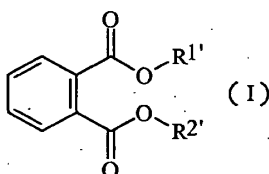
A continuación, se define con más detalle el catalizador utilizado.

15 Preferiblemente, el componente (i) es un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

El procatalizador usado de acuerdo con la invención se prepara mediante

a) la reacción de un aducto cristalizado por aspersión o solidificado en emulsión de $MgCl_2$ y un alcohol de 1 a 2 átomos de carbono con $TiCl_4$

b) la reacción del producto de la etapa a) con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



20

en donde $R^{1'}$ y $R^{2'}$ son independientemente al menos un alquilo de 5 átomos de carbono bajo condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol de 1 a 2 átomos de carbono y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el donante interno

25 c) el lavado del producto de la etapa b) o

d) opcionalmente hacer reaccionar 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 por referencia.

30 En primer lugar se forma un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol de 1 a 2 átomos de carbono de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es de 1 a 6. Se utiliza preferiblemente etanol como alcohol.

El aducto, que se funde primero y luego se cristaliza por aspersión o se solidifica en emulsión, se utiliza como soporte de catalizador.

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

- la adición a dicho soporte con titanio

(i) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo R^1 y R^2 independientemente al menos un alquilo de 5 átomos de carbono, tal como al menos un alquilo de 8 átomos de carbono,

o preferible

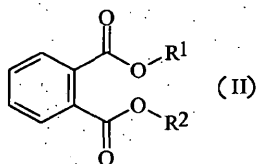
(ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo R^1 y R^2 iguales y siendo al menos un alquilo de 5 átomos de carbono, tal como al menos un alquilo de 8 átomos de carbono,

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 ditrídecilo (DTDP), incluso más preferiblemente el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es un ftalato de dioctilo (DOP), tal como ftalato de di-isooctilo o el ftalato de dietilhexilo, en particular ftalato de dietilhexilo,

para formar un primer producto,

• someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, a una temperatura superior a 100°C , preferiblemente entre 100 y 150°C , más preferiblemente entre 130 y 150°C , de manera que dichos metanol o etanol se transesterifiquen con dichos grupos éster de dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar preferiblemente al menos 80% en moles, más preferiblemente 90% en moles, más preferiblemente 95% en moles, de un ftalato de dialquilo de fórmula (II)



siendo R^1 y R^2 metilo o etilo, preferiblemente de etilo,

siendo el ftalato de dialquilo de fórmula (II) el donante interno y

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

El aducto de la fórmula $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$, en donde R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, es en una realización preferida, fundido y luego se inyecta preferiblemente la masa fundida mediante un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, por lo que el aducto es cristalizado en una forma morfológicamente ventajosa, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

Este aducto cristalizado se usa preferiblemente como soporte del catalizador y se hace reaccionar con el procatalizador útil en la presente invención como se describe en el documento WO 92/19658 y WO 92/19653,

A medida que se elimina el residuo del catalizador mediante extracción, se obtienen un aducto del soporte con titanio y el donante interno, en donde el grupo que se deriva del alcohol del éster ha cambiado.

En el caso en que quede suficiente titanio sobre el soporte, actuará como un elemento activo del procatalizador.

De lo contrario, se repite la inclusión de titanio después del tratamiento anterior con el fin de garantizar una concentración de titanio suficiente y por lo tanto la actividad.

Preferiblemente, el procatalizador usado de acuerdo con la invención contiene como máximo 2,5% en peso de titanio, preferiblemente como máximo 2,2% en peso y más preferiblemente como máximo 2,0% en peso. Su contenido de donante está preferiblemente entre 4 a 12% en peso y más preferiblemente entre 6 y 10% en peso.

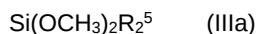
Más preferiblemente, el procatalizador utilizado de acuerdo con la invención ha sido producido mediante el uso de etanol como el alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como el ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciendo el ftalato de dietilo (DEP) como el compuesto donador interno.

Aún más preferiblemente, el catalizador utilizado de acuerdo con la invención es el catalizador como se describe en la sección de ejemplos; especialmente con el uso de ftalato de dioctilo tal como el ftalato de dialquilo de fórmula (I).

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

5 Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste de trialquilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

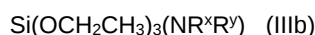
El componente (iii) del sistema de catalizadores utilizado es un donante externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb). La fórmula (IIIa) se define por



10 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 tienen de 5 a 8 átomos de carbono.

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

15 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.

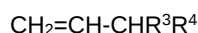
20 R^x y R^y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alifático ramificados que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. En particular, se prefiere que R^x y R^y se seleccionen independientemente de entre el 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, metil ciclopentilo y cicloheptilo.

25 Más preferiblemente, tanto R^x como R^y son iguales, incluso más preferiblemente tanto R^x como R^y son un grupo etilo.

Más preferiblemente, el donante externo de fórmula (IIIb) es dimetilaminotrietoxisilano.

30 Más preferiblemente, el donante externo se selecciona del grupo que consiste en dietilaminotrietoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$, dicitopentil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentilo})_2]$, diisopropil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el donador externo es dicitopentil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentilo})_2]$.

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



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

40 Los aditivos, como se ha indicado anteriormente, se añaden al copolímero de propileno, es decir, al copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) preferiblemente mediante extrusión. Para la mezcla/extrusión, se puede usar una aparato convencional de mezcla o combinación, por ejemplo un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una coamasadora Buss o una extrusora de doble tornillo. Los materiales polímeros recuperados de la máquina extrusora son por lo general en forma de pellas. Estas pellas se procesan luego adicionalmente, por ejemplo, mediante un proceso de formación de moldes como se describió anteriormente.

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

Ejemplos

1. Métodos de medición

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 especifique lo contrario. Cálculo del contenido de comonomero de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2):

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

en donde

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

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

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

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

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

Cálculo del contenido soluble en xileno frío (XCS) de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2):

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

en donde

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

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

XS(PP1) es el contenido soluble en xileno frío (XCS) [% en peso] de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1),

XS(PP) es el contenido soluble en xileno frío (XCS) [% en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),

XS(PP2) es el contenido calculado soluble en xileno frío [% en peso] de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente.

Cálculo del índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (230°C) de la segunda fracción del 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 donde

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

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

MFR(PP1) es el índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1),

MFR(PP) es el índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),

MFR(PP2) es el índice de fluidez en estado fundido MFR₂ calculado (230°C) [en g/10 min] de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2).

Cálculo del contenido de comonómero del copolímero de propileno elastomérico (E), respectivamente:

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

5 en donde

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

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

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

C(RAECO) es el contenido de comonómero [% en peso] del copolímero de propileno, es decir, es el contenido de comonómero [en % en peso] del polímero obtenido después de la polimerización en el cuarto reactor (R4),

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

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

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

25 Módulo de flexión: El módulo de flexión se determinó en 3 puntos de flexión a 23°C de acuerdo con la norma ISO 178 en barras de prueba de 80 x 10 x 4 mm³ moldeadas por inyección de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2.

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

Los solubles en xileno (XCS, % en peso): El contenido de solubles en xileno frío (XCS) se determina a 25°C de acuerdo con la norma ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

Solubles en hexano

30 Se colocó 1 g de la muestra en un matraz Erlenmeyer de 300 ml y se añadieron 100 ml de hexano. Se calentó la mezcla con agitación en un condensador de reflujo durante 4 h. Se filtró inmediatamente la solución caliente a través de un papel filtro plegado No. 41 y se secó (en un horno de vacío a 90°C) y se pesó (0,0001 g exactamente) en un matraz Schlenk redondo. Se lavaron el Erlenmeyer y el filtro con n-hexano. A continuación, se evaporó el hexano bajo una corriente de nitrógeno en un evaporador rotatorio. Se secó el matraz Schlenk redondo en un horno de vacío a 90°C durante la noche y se lo colocó en un desecador durante al menos 2 horas hasta que se enfrió. Se pesó de nuevo el Schlenk y se calculó a partir de allí los solubles en hexano.

40 Temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): se midieron con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 son muestras de 5 a 10 mg. La DSC se realiza de acuerdo con 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. La temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) se determinan a partir de la segunda 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.

El peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y la distribución de peso molecular (MWD) se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

5 El peso molecular promedio en peso M_w y la distribución del peso molecular ($MWD = M_w / M_n$ en donde M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se miden mediante un método basado en la norma ISO 16014-1: 2003 e ISO 16014-4: 2003. Se usó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con un detector de índice de refracción y un viscosímetro en línea con columnas 3 x TSK-gel (GMHXL-T) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L de 2,6-Di terc-butil-4-metilfenol) como disolvente a 145°C y a una velocidad de flujo constante de 1 mL/min. Se inyectaron 216,5 µL de solución de la muestra por análisis. Se calibró el juego de columnas calibración usando una calibración relativa con 19 estándares restringidos de poliestireno (PS) MWD en el intervalo de 0,5 kg/mol hasta 11.500 kg/mol y un conjunto de estándares de polipropileno amplios bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5 - 10 mg de polímero en 10 mL (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas agitación continua antes del muestreo en el instrumento GPC.

15 La transparencia, claridad y turbidez se determinaron de acuerdo con la norma ASTM D1003-00 en placas de 60 x 60 x 1 mm³ moldeadas por inyección de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2 usando una temperatura de fusión de 200°C.

Descripción/Dimensión de las botellas

Once botellas, que tiene un diámetro exterior de 90 mm, espesor de pared: 0,6 mm; altura total de 204 mm, altura del cuerpo cilíndrico de 185 mm.

20 Ensayo de caída con botellas (progresivo)

Durante el ensayo de caída progresivo, se deja caer cada recipiente varias veces en una fila desde alturas crecientes. La prueba se detiene para cada contenedor cuando se produce una fractura.

25 El ensayo de caída se realiza sobre 11 botellas moldeadas por soplado durante la extrusión, que tienen un diámetro exterior de 90 mm, un espesor de pared de 0,6 mm, una altura total de 204 mm y una altura del cuerpo cilíndrico de 185 mm. Las botellas se llenan hasta la altura de sus hombros con agua. Para cada serie de ensayos se requieren al menos 12 recipientes. Se dejan caer simultáneamente 4 contenedores desde una altura inicial que se elige de acuerdo con la siguiente tabla, donde se ha determinado la altura de caída esperada de fractura en ensayos preliminares o se han elegido por experiencia:

altura de caída esperada de fractura [m]	0,3-1,0	1,0-2,5	2,5-5,0
altura de caída de partida [m]	0,2	0,5	2,0

30 Aquellas botellas que muestran fractura se descartan y se continúa el ensayo con las botellas restantes a alturas cada vez mayores. El tamaño de las etapas en que se hace incremento de la altura depende de la altura de partida. Por debajo de una altura inicial de 0,5 m, el tamaño de la etapa es de 0,1 m, mientras que si es igual o superior a 0,5 m el tamaño de la etapa es de 0,25 m. Se anota la altura de la caída para fractura de cada botella y a partir de los valores individuales se calcula la altura de caída promedio de fractura de acuerdo con la siguiente fórmula:

35
$$h_p = \sum (h_i) / n_g$$

en donde

h_p = altura de caída promedio de fractura

h_i = altura de caída individual de fractura

n_g = número total de recipientes caídos

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

Instrumento: Haze-gard plus de BYK-Gardner

Ensayos: de acuerdo con la norma ASTM D1003 (como para las placas moldeadas por inyección)

Método: La medición se realiza en la pared externa de las botellas. Se cortan la parte superior e inferior de las botellas. La pared redonda resultante se divide a continuación en dos, en forma horizontal. Luego, a partir de esta pared, se cortan seis muestras iguales de aproximadamente 60 x 60 mm cerca de la mitad. Se colocan las muestras en el instrumento con su lado convexo hacia el puerto de turbidez. Luego se miden la transparencia, turbidez y claridad para cada una de las seis muestras y se reporta el valor de turbidez como el promedio de estos seis paralelos.

Ensayo de tracción en las botellas

Se corta la parte superior e inferior de las botellas. 12 muestras de acuerdo con la norma ISO 527/1 B se perforan a lo largo del resto del cilindro. Se determinan luego el módulo de tracción y el esfuerzo de tracción de acuerdo con la norma ISO 527-2, aplicando una velocidad de tracción de 1 mm/min para el módulo y de 100 mm/min para el límite de elasticidad.

Ensayo de compresión en las botellas

El objetivo de esta medición es determinar la rigidez de botellas redondas de 1 litro.

Por este método se determina la fuerza de deformación hasta una deformación de 1 mm, 2 mm y 3 mm de la botella redonda. Adicionalmente, se determinan la fuerza máxima $F_{m\acute{a}x}$ y la deformación en mm con $F_{m\acute{a}x}$.

Las botellas tienen una altura de 203 mm. Las botellas se producen de acuerdo a la descripción dada a continuación.

Antes del ensayo, se acondicionaron las botellas durante 7 días a una temperatura de 23°C y durante 10 días con una humedad relativa del 50% (+/- 5%). Se elimina la rebaba del orificio de la botella.

Se ensaya la carga superior con la máquina universal de ensayos de clase 1 de acuerdo con la norma DIN 51221. Las botellas a ensayar se colocan entre dos placas paralelas pulidas de acero endurecido, una placa está fija y la otra placa está en movimiento. Se registra la fuerza y se presentan 15 resultados como $F_{m\acute{a}x}$ (N) y la deformación con fuerza máxima (mm).

Se ensayan ocho botellas con una velocidad de 10 mm/min mediante el uso de una célula de carga de 2,5 kN. Los resultados del ensayo de las ocho botellas analizadas producen el valor promedio.

2. Ejemplos

El catalizador utilizado en el proceso de polimerización para los ejemplos E1, E2, CE1 y CE2 ha sido producido de la siguiente forma: En primer lugar, se suspendieron 0,1 mol de $MgCl_2 \times 3 EtOH$ en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. Se enfrió la solución a una temperatura de -15°C y se añadieron 300 ml de $TiCl_4$ frío manteniendo la temperatura en dicho nivel. A continuación, se aumentó la temperatura de la suspensión lentamente hasta 20°C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, se elevó la temperatura a 135°C durante 90 minutos y se dejó reposar la suspensión durante 60 minutos. Luego, se añadieron otros 300 ml de $TiCl_4$ y se mantuvo la temperatura a 135°C durante 120 minutos. Después de esto, se filtró el catalizador del líquido y se lo lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80°C. Luego, se filtró y secó el componente catalizador sólido. El catalizador y su concepto de preparación se describen, por ejemplo, en general en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390. Se usaron como cocatalizador trietil-aluminio (TEAL) y como donante dicitlopentil dimetoxisilano (donante D). La relación de aluminio a donante se indica en la tabla 1. Como aditivos, se añadieron 0,04% en peso de hidrotalcita sintética (DHT-4A suministrada por Kisuma Chemicals, Países Bajos) y 0,15% en peso de Irganox B 215 (mezcla en proporción 1:2 de Irganox 1070 (pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxitoluil)-propionato y tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato)fosfito) de BASF AG, Alemania, a los polímeros en la misma etapa.

Para la producción de botellas redondas de 1 litro como las usadas para las pruebas en el trabajo de la invención, se usó una máquina de moldeado por soplado "Fischer Muller". Los principales parámetros de procesamiento para la producción son los siguientes:

- Perfil de temperatura: 180 a 200°C aplicada en la extrusora, el adaptador y la cabeza

- Temperatura de fusión medida: 190 a 200°C

- Velocidad de la extrusora (revoluciones por minuto; rpm): 13 a 16 rpm

- Abertura de la boquilla: se ajustó la abertura de la boquilla para obtener una botella con un peso de 40 g con grado Borealis RB307MO (copolímero de propileno aleatorio con una densidad de 902 kg/m³ y un MFR₂ de 1,5 g/10 min) -
Tiempo del ciclo: 12 a 16 segundos

Tabla 1: Condiciones de polimerización

		CE1	CE2	E1	E2
TEAL/D	[mol/mol]	15	15	15	15
Bucle					
MFR ₂	[g/10min]	2,7	0,9	1,5	2,3
Contenido de C2	[% en peso]	1,7	2,1	2,4	2,4
XCS	[% en peso]	5,3	5,0	6,8	6,8
Relación de H ₂ /C3	[mol/kmol]	1,70	0,66	0,64	1,55
Relación de C2/C3	[mol/kmol]	3,51	3,40	3,74	3,20
1 GPR					
MFR ₂	[g/10min]	3,7	1,0	1,5	1,7
Contenido de C2	[% en peso]	2,1	4,9	2,4	3,2
XCS	[% en peso]	4,7	4,7	4,9	7,5
1 GPR					
Relación de H ₂ /C3	[mol/kmol]	28,9	11,2	11,2	17,7
Relación de C2/C3	[mol/kmol]	15,5	19,8	16,0	15,6
2 GPR					
MFR ₂	[g/10min]	1,8	1,0	1,6	1,2
Contenido de C2	[% en peso]	10,5	12,3	8,9	10,0
XCS	[% en peso]	29,1	34,7	33,9	35,6
C2 de XCS	[% en peso]	28,0	29,0	19,0	22,0
Relación de H ₂ /C3	[mol/kmol]	177	352	455	222
Relación de C2/C3	[mol/kmol]	306	319	188	177
3 GPR					
MFR ₂	[g/10min]	1,2	1,2	1,4	1,4
Contenido de C2	[% en peso]	13,9	13,9	9,4	9,7
XCS	[% en peso]	40,6	40,9	38,9	35,5
C2 de XCS	[% en peso]	30,0	30,0	20,0	22,0

N de XCS	[dl/g]	2,6	2,2	2,4	3,0
Tm	[°C]	152	152	151	150
Relación de H ₂ /C3	[mol/kmol]	179	344	454	223
Relación de C2/C3	[mol/kmol]	309	314	189	178
División					
Bucle	[% en peso]	28,4	23,8	27,5	26,6
1GPR	[% en peso]	36,6	35,2	35,6	36,3
(2GPR+3GPR)	[% en peso]	35,0	40,9	36,9	37,1

Tabla 2: Propiedades

		CE1	CE2	IE1	IE2
C2 de XCI	[% en peso]	-	5,1	-	4,1
IV de XCI	[dl/g]	-	2,7	-	2,4
MWD de XCI	[-]	-	-	-	4,9
Módulo de flexión	[MPa]	439	403	400	442
C6 Solubles	[% en peso]	11,9	18,5	14,1	7,9
Transparencia	[%]	73	73	79	77
Turbidez	[%]	87	50	36	59
Claridad	[%]	90	94	96	95

Tabla 3: Propiedades de las botellas

		IE1	IE2	CE1	CE2	CE3	CE4
Promedio de la altura de caída (23°C)	[m]	5,5	5,5	5,5	5,5	3,5	5,5
		IE1	IE2	CE1	CE2	CE3	CE4
Promedio de la altura de caída (0°C)	[ml]	5,5	5,5	5,5	5,5	3,5	3,0
Transparencia	[%]	80	80	76	72	92	87
Turbidez	[%]	49	65	88	61	47	34
Claridad	[%]	56	30	9	54	67	89
Módulo de tracción	[MPa]	380	442	447	395	515	279

ES 2 573 078 T3

Ensayo de compresión - fuerza M X.	[N]	131	-	-	-	405	131
CE3 es el copolímero aleatorio comercial de etileno propileno RB801CF de Borealis AG CE4 es el LDPE comercial LE6609PH de Borealis AG							

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de propileno que tiene

(a) un índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 0,5 hasta menos de 2,5 g/10 min,

5 (b) un contenido soluble en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO 16152 (25°C) en el intervalo de 30,0 a 40,0% en peso,

(c) un contenido de comonómero en el intervalo de más de 7,5 a 12,0% en peso,

en donde además

10 el contenido de comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo de 16,0 a 28,0% en peso.

2. Copolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el copolímero de propileno satisface la inecuación (I)

$$\frac{Co (total)}{Co (XCS)} \leq 0.7$$

en donde

15 Co (total) es el contenido de comonómero [% en peso] del copolímero de propileno,

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

20 3. Copolímero de propileno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno tiene una temperatura de fusión T_m determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el intervalo de 145 a 159°C.

4. Copolímero de propileno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno tiene una viscosidad intrínseca (N) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) determina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1, (en decalina a 135°C) en el intervalo de más de 1,8 a menos de 3,5 dl/g.

25 5. Copolímero de propileno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno tiene un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO 178 de no más de 600 MPa.

6. Copolímero de propileno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno es un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) y un copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en dicha matriz (M), en donde dicha matriz (M) es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP).

30 7. Copolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la relación en peso entre la matriz (M) y el copolímero de propileno elastomérico (E) es de 50/50 a 80/20.

8. Copolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en donde el contenido de comonómero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) está en el intervalo de 1,0 a 9,0% en peso.

35 9. Copolímero de propileno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 6 a 8, en donde el copolímero de propileno satisface la inecuación (II)

$$\frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1.1$$

en donde

Co (total) es el contenido de comonómero [% en peso] del copolímero de propileno,

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

10. Copolímero de propileno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 6 a 9, en donde el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de 2,0 a 15,0% en peso.

5 11. Copolímero de propileno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 6 a 10, en donde el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende al menos dos fracciones diferentes, una primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y una segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2).

12. Copolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 11, en donde

(a) la relación en peso entre la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) es de 20/80 a 80/20,

10 y/o

(b) la primera fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el intervalo de 0,5 a 5,0% en peso,

y/o

15 (c) la segunda fracción del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene un contenido de comonomero en el intervalo de 0,5 a 15,0% en peso.

13. Copolímero de propileno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 6 a 12, en donde el copolímero de propileno elastomérico (E) tiene un contenido de comonomero en el intervalo de 16,0 a 26,0% en peso.

14. Artículo moldeado por soplado que comprende un copolímero de propileno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.

20 15. Artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el artículo es una botella.