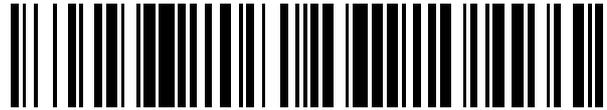


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 428**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2013 E 13190138 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2865713**

54 Título: **Artículo moldeado por soplado basado en copolímero al azar bimodal**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;
KLIMKE, KATJA;
DOSHEV, PETAR y
LESKINEN, PAULI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 574 428 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

Artículo moldeado por soplado basado en copolímero al azar bimodal

5 La presente invención se refiere a un nuevo artículo moldeado por soplado que comprende una composición de copolímero de propileno (P) y al uso de una composición de copolímero de propileno (P) para mejorar el equilibrio de impacto-rigidez y/o el factor de aspecto de botella de un artículo moldeado por soplado.

Se sabe bien en el campo de polímeros que diferentes aplicaciones requieren polímeros adaptados específicamente para lograr las exigentes propiedades individuales. Por ejemplo un polímero usado para moldeado por inyección debe tener necesariamente otras propiedades como polímero usado para moldeado por soplado.

10 El procedimiento de moldeado por soplado, por ejemplo, como el procedimiento de moldeado por extrusión y soplado o el procedimiento de moldeado por inyección, soplado y estirado, es un procedimiento muy especial que permite un modo flexible y económico para la preparación de diferentes clases de botellas con respecto al tamaño y la conformación. La principal desventaja en este procedimiento es que la etapa de solidificación es muy especial en comparación con los procedimientos de moldeado por inyección normales.

15 En el procedimiento de moldeado por extrusión y soplado (EBM), se extruye en primer lugar una masa fundida de polímero a través de una boquilla tubular en aire formando un tubo de polímero, soplando posteriormente dicho tubo de polímero (denominado normalmente "macarrón" en este campo técnico) hasta que el exterior del tubo alcanza los límites del molde. Cubrir la pared del molde completamente con el tubo de polímero soplado es bastante difícil en comparación con el moldeado por inyección porque el aire entre el tubo de polímero y el molde tiene que eliminarse totalmente, lo que es una etapa de procedimiento exigente. Además, el interior del tubo de polímero no está en contacto con el molde y por tanto hay pocas posibilidades de influir sobre la estructura de superficie interna del tubo. Como consecuencia de lo mismo, los artículos moldeados por extrusión y soplado, como las botellas, muestran normalmente propiedades ópticas inferiores en comparación con cualquier artículo moldeado por inyección. Por ejemplo, la propiedad de superficie dentro y/o fuera de las botellas extruidas y sopladas es normalmente no uniforme (líneas de flujo, fractura de la masa fundida) conduciendo a una transparencia y un brillo globales inferiores en comparación con las botellas moldeadas por inyección. Un procedimiento de moldeado por soplado alternativo es el procedimiento de moldeado por inyección, soplado y estirado (ISBM), en donde se produce una preforma mediante moldeado por inyección seguido por estirado y soplado de la preforma hasta que el exterior de la preforma alcanza los límites del molde. Los mismos problemas que para el procedimiento de moldeado por extrusión y soplado (EBM) se producen también en el procedimiento de ISBM. Esto conduce, por ejemplo, a que la propiedad de superficie dentro y/o fuera de las botellas moldeadas por inyección, soplado y estirado sea normalmente no uniforme (líneas de flujo, fractura de la masa fundida) conduciendo a una transparencia y un brillo globales inferiores en comparación con botellas moldeadas por inyección.

35 Además, ha quedado claro mientras tanto que el brillo o la transparencia no deben ser los únicos valores usados para juzgar la calidad de las propiedades ópticas de artículos moldeados por soplado (EBM). Por ejemplo, se ha reconocido que el aspecto visual de artículos moldeados por soplado, como artículos moldeados por extrusión y soplado, es inaceptable aun cuando los valores de brillo sean bastante altos. Por tanto, ha quedado claro que los valores de brillo solos no eran suficientes para juzgar el aspecto óptico de las botellas y por tanto se ha introducido un nuevo parámetro, el denominado factor de aspecto de botella (BAF), que se define como $BAF = (\text{claridad} * \text{brillo}) / \text{opacidad}$. En este contexto, ha de indicarse además que los artículos moldeados por soplado, como artículos moldeados por extrusión y soplado, como botellas, deben satisfacer todas las estrictas regulaciones (Farmacopea y FDA) que determinan las aplicaciones de soplado, llenado y sellado si se consideran para el mercado del cuidado sanitario. Un requisito para artículos moldeados por soplado, como artículos moldeados por extrusión y soplado, es que puedan esterilizarse. Sin embargo, durante la esterilización de artículos moldeados por soplado, como artículos moldeados por extrusión y soplado, el BAF normalmente disminuye de manera que está por debajo del BAF determinado antes de la esterilización.

Además, los artículos moldeados por soplado, como artículos moldeados por extrusión y soplado, deben tener una alta resistencia al impacto así como rigidez ya que evitan daños provocados por caídas desde altitudes bastante altas y permiten ampliar el área de aplicación y usar menos material durante la producción, lo que da como resultado una huella de CO₂ reducida.

50 Por consiguiente, hay todavía una demanda de artículos moldeados por soplado, como artículos moldeados por extrusión y soplado, que tengan un factor de aspecto de botella (BAF) mejorado después de la esterilización y un buen equilibrio de impacto-rigidez.

55 Por tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado por soplado, como un artículo moldeado por extrusión y soplado, que tenga un factor de aspecto de botella (BAF) mejorado después de la esterilización y un buen equilibrio de impacto-rigidez.

El hallazgo de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado por soplado, como un artículo moldeado por extrusión y soplado, que comprende una composición de copolímero de propileno que tiene un contenido en comonomero bastante bajo, los comonomeros son α -olefinas de cadena larga, y dicha composición de copolímero de propileno comprende dos fracciones diferentes de copolímeros de propileno, dichas fracciones difieren en el contenido en comonomero.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un artículo moldeado por extrusión y soplado que comprende una composición de copolímero de propileno (P), la composición de copolímero de propileno (P) comprende

(a) un copolímero de propileno (A) que tiene un contenido en comonomero de 0,1 al 2,5% en moles, los comonomeros son α -olefinas C_5 a C_{12} , y

(b) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido en comonomero del 1,0 al 7,0% en moles, los comonomeros son α -olefinas C_5 a C_{12} ,

en la que además

(i) el contenido en comonomero en el copolímero de propileno (A) es inferior en comparación con el contenido en comonomero en el copolímero de propileno (B),

(ii) la composición de copolímero de propileno (P) tiene un contenido en comonomero del 0,4 al 5,0% en moles, los comonomeros son α -olefinas C_5 a C_{12} .

Se ha encontrado sorprendentemente que un artículo moldeado por soplado de este tipo, como un artículo moldeado por extrusión y soplado, tiene un equilibrio de impacto-rigidez muy bueno así como un factor de aspecto de botella (BAF) mejorado después de la esterilización del artículo de moldeo por soplado, como el artículo moldeado por extrusión y soplado (EBM).

A continuación se define la invención en más detalle.

La composición de copolímero de propileno (P) que es parte del artículo moldeado por soplado de la invención, como el artículo moldeado por extrusión y soplado, se caracteriza por un contenido en comonomero bastante bajo. El contenido en comonomero bastante bajo se logra debido al hecho de que la composición de copolímero de propileno (P) comprende dos fracciones de copolímero de propileno tal como se define en el presente documento. Un "comonomero" según esta invención es una unidad polimerizable diferente de propileno. Por consiguiente, un requisito de la presente invención es que la composición de copolímero de propileno (P) tenga un contenido en comonomero en el intervalo de desde el 0,4 hasta el 5,0% en moles, basándose en el peso total de la composición de copolímero de propileno (P). Se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) tenga un contenido en comonomero en el intervalo del 0,6 al 4,0% en moles, más preferiblemente en el intervalo del 1,0 al 3,5% en moles, todavía más preferiblemente en el intervalo del 1,2 al 3,0% en moles, basándose en la composición de copolímero de propileno (P).

Los comonomeros de la composición de copolímero de propileno (P) son α -olefinas C_5 a C_{12} , por ejemplo 1-hexeno y/o 1-octeno. La composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención puede contener más de un tipo de comonomero. Por tanto, la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonomeros diferentes, los comonomeros se seleccionan del grupo de α -olefina C_5 , α -olefina C_6 , α -olefina C_7 , α -olefina C_8 , α -olefina C_9 , α -olefina C_{10} , α -olefina C_{11} y α -olefina C_{12} . Sin embargo, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) contenga sólo un tipo de comonomero. Preferiblemente la composición de copolímero de propileno (P) comprende, además de propileno, sólo 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida el comonomero de la composición de copolímero de propileno (P) es sólo 1-hexeno.

Por consiguiente, la composición de copolímero de propileno (P) es preferiblemente un copolímero de propileno-1-hexeno.

La composición de copolímero de propileno (P) así como el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) según esta invención son preferiblemente copolímeros de propileno al azar. El término "copolímero al azar" tiene que entenderse preferiblemente según la IUPAC (Pure Appl. Chem., vol. n.º 68, 8, págs. 1591 a 1595, 1996). Preferiblemente la concentración molar de díadas de comonomeros, como díadas de 1-hexeno, obedece a la relación

$$[HH] < [H]^2$$

en la que

[HH] es la fracción molar de unidades de comonómeros adyacentes, como de unidades de 1-hexeno adyacentes, y

[H] es la fracción molar de unidades de comonómeros totales, como de unidades de 1-hexeno totales, en el polímero.

- 5 Preferiblemente, la composición de copolímero de propileno (P) así como el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) tal como se definen en detalle a continuación son isotácticas. Por consiguiente se aprecia que la composición de copolímero de propileno (P), el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) tienen una concentración de tríadas isotácticas bastante alta, es decir superior al 90,0%, más preferiblemente superior al 92,0%, todavía más preferiblemente superior al 93,0% y aún más preferiblemente superior al 95,0%, como superior al 97,0%.

15 La distribución de peso molecular (MWD) es la relación entre los números de moléculas en un polímero y la longitud de cadena individual. La distribución de peso molecular (MWD) se expresa como la razón de peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n). El peso molecular promedio en número (M_n) es un peso molecular promedio de un polímero expresado como el primer momento de un gráfico del número de moléculas en cada intervalo de peso molecular frente al peso molecular. En efecto, esto es el peso molecular total de todas las moléculas dividido entre el número de moléculas. A su vez, el peso molecular promedio en peso (M_w) es el primer momento de un gráfico del peso de polímero en cada intervalo de peso molecular frente al peso molecular.

20 El peso molecular promedio en número (M_n) y el peso molecular promedio en peso (M_w) así como la distribución de peso molecular (MWD) se determinan mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC) usando un instrumento GPCV 2000 de Waters Alliance con viscosímetro en línea. La temperatura del horno es de 140°C. Se usa triclorobenceno como disolvente (ISO 16014).

Por consiguiente se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de la invención tenga un peso molecular promedio en peso (M_w) de desde 100 hasta 700 kg/mol, más preferiblemente desde 150 hasta 400 kg/mol.

25 El peso molecular promedio en número (M_n) de la composición de copolímero de propileno (P) está preferiblemente en el intervalo de 25 a 200 kg/mol, más preferiblemente desde 30 hasta 150 kg/mol.

Se aprecia además que la distribución de peso molecular (MWD) medida según la norma ISO 16014 no es de más de 4,0, más preferiblemente no más de 3,5, como no más de 3,0. Por tanto la distribución de peso molecular (MWD) de la composición de copolímero de propileno (P) es preferiblemente de entre 2,0 y 4,0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 3,5, como de 2,0 a 3,0.

30 Además, se prefiere que la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención tenga una velocidad de flujo del fundido (MFR) dada en un intervalo específico. La velocidad de flujo del fundido medida bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (norma ISO 1133) se indica como MFR₂ (230°C). Por consiguiente, se prefiere que en la presente invención la composición de copolímero de propileno (P) tenga una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 15,0 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 10,0 g/10 min, incluso más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 5,0 g/10 min, como en el intervalo de 1,9 a 3,5 g/10 min.

40 La temperatura de fusión (T_f) medida según la norma ISO 11357-3 de la composición de copolímero de propileno (P) es preferiblemente de al menos 125,0°C, más preferiblemente de al menos 128°C. Por tanto, se aprecia en particular que la temperatura de fusión (T_f) medida según la norma ISO 11357-3 de la composición de copolímero de propileno (P) está en el intervalo de 125 a 145°C, más preferiblemente en el intervalo de 128 a 140°C.

45 Adicionalmente se aprecia que la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención tiene una temperatura de cristalización (T_c) medida según la norma ISO 11357-3 de al menos 88°C, más preferiblemente de al menos 90°C. Por consiguiente la composición de copolímero de propileno (P) de la invención tiene preferiblemente una temperatura de cristalización (T_c) medida según la norma ISO 11357-3 en el intervalo de 88 a 110°C, más preferiblemente en el intervalo de 90 a 105°C.

50 Adicionalmente, la composición de copolímero de propileno (P) puede definirse por el contenido soluble en xileno en frío (XCS) medido según la norma ISO 6427. Por consiguiente la composición de copolímero de propileno (P) se caracteriza preferiblemente por un contenido soluble en xileno en frío (XCS) de $\leq 10,0\%$ en peso, más preferiblemente de $\leq 7,5\%$ en peso, aún más preferiblemente igual o por debajo del 5,0% en peso, todavía más preferiblemente por debajo del 4,0% en peso, como por debajo del 3,0% en peso, basándose en el peso total de la composición de copolímero de propileno (P). Por tanto, se aprecia en particular que la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención tiene un contenido soluble en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 0,3 al

10,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 7,5% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 5,0% en peso, como en el intervalo de desde el 0,7 hasta el 2,5% en peso, basándose en el peso total de la composición de copolímero de propileno (P).

5 La composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención se define además por sus fracciones de polímero presentes. Por consiguiente la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención comprende al menos, preferiblemente consiste en, dos fracciones, concretamente el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B).

Preferiblemente, la composición de copolímero de propileno (P) comprende el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) como únicos componentes de polímero.

10 Se prefiere que la razón en peso entre el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) [(A)/(B)] esté en el intervalo de 20/80 a 80/20, más preferiblemente en el intervalo de 30/70 a 70/30, todavía más preferiblemente en el intervalo de 60/40 a 40/60.

15 Además, el copolímero de propileno (A) es preferiblemente la fracción pobre en comonómeros mientras que el copolímero de propileno (B) es la fracción rica en comonómeros. Por consiguiente, el contenido en comonómero en el copolímero de propileno (A) es inferior en comparación con el contenido en comonómero del copolímero de propileno (B). Preferiblemente, la composición de copolímero de propileno (P) satisface la correlación com (B) / com (A) porque com (B) / com (A) es $\leq 6,0$, más preferiblemente la correlación com (B) / com (A) está en el intervalo de 2,0 a 6,0, incluso más preferiblemente estando en el intervalo de 2,5 a 5,5, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 5,0 y lo más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 4,5 en la que

20 com (A) es el contenido en comonómero del copolímero de propileno (A) dado en tanto por ciento en moles [% en moles],

com (B) es el contenido en comonómero del copolímero de propileno (B) dado en tanto por ciento en moles [% en moles].

25 Adicional o alternativamente, la composición de copolímero de propileno (P) satisface la correlación com (P) / com (A) porque com (P) / com (A) es $\leq 6,0$, más preferiblemente la correlación com (B) / com (A) está en el intervalo de 1,0 a 6,0, más preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 5,0, todavía más preferiblemente estando en el intervalo de 1,5 a 4,0 y lo más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 3,0 en la que

com (A) es el contenido en comonómero del copolímero de propileno (A) dado en tanto por ciento en moles [% en moles],

30 com (P) es el contenido en comonómero de la composición de copolímero de propileno (P) dado en tanto por ciento en moles [% en moles].

35 Adicional o alternativamente, el contenido en comonómero en el copolímero de propileno (B) es superior en comparación con el contenido en comonómero de la composición de copolímero (P). Por tanto, se aprecia que la composición de copolímero de propileno (P) satisface la correlación com (P) / com (B) porque com (P) / com (B) es $< 1,0$, preferiblemente la correlación com (P) / com (B) está en el intervalo de 0,2 a 0,95, más preferiblemente estando en el intervalo de 0,3 a 0,9, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 0,9 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,6 a 0,9 en la que

com (P) es el contenido en comonómero de la composición de copolímero de propileno (P) dado en tanto por ciento en moles [% en moles],

40 com (B) es el contenido en comonómero del copolímero de propileno (B) dado en tanto por ciento en moles [% en moles].

45 Por tanto, un requisito de la presente invención es que el copolímero de propileno (A) tenga un contenido en comonómero del 0,1 al 2,5% en moles, basándose en el peso total del copolímero de propileno (A). Se aprecia que el copolímero de propileno (A) tiene un contenido en comonómero en el intervalo del 0,1 al 1,5% en moles, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 1,0% en moles, basándose en el copolímero de propileno (A).

Los comonómeros del copolímero de propileno (A) son α -olefinas C₅ a C₁₂, más preferiblemente los comonómeros del copolímero de propileno (A) se seleccionan del grupo de α -olefina C₅, α -olefina C₆, α -olefina C₇, α -olefina C₈, α -olefina C₉, α -olefina C₁₀, α -olefina C₁₁ y α -olefina C₁₂, todavía más preferiblemente los comonómeros del copolímero de propileno (A) son 1-hexeno y/o 1-octeno. El copolímero de propileno (A) puede contener más de un tipo de

comonómero. Por tanto, el copolímero de propileno (A) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonómeros diferentes. Sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno (A) contenga sólo un tipo de comonómero. Preferiblemente, el copolímero de propileno (A) comprende, además de propileno, sólo 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida el comonómero del copolímero de propileno (A) es sólo 1-hexeno

Por consiguiente, el copolímero de propileno (A) es preferiblemente un copolímero de propileno-1-hexeno.

Por tanto, el copolímero de propileno (A) es en una realización preferida un copolímero de propileno de propileno y 1-hexeno sólo, en el que el contenido en 1-hexeno está en el intervalo de más del 0,1 al 2,5% en moles, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 1,5% en moles, basándose en el copolímero de propileno (A).

Tal como se estableció anteriormente, el copolímero de propileno (B) tiene un contenido en comonómero mayor que el copolímero de propileno (A). Por consiguiente, el copolímero de propileno (B) tiene un contenido en comonómero del 1,0 al 7,0% en moles, preferiblemente del 1,5 al 5,0% en moles, más preferiblemente del 2,0 al 4,0% en moles, basándose en el copolímero de propileno (B).

Los comonómeros del copolímero de propileno (B) son α -olefinas C₅ a C₁₂, más preferiblemente los comonómeros del copolímero de propileno (B) se seleccionan del grupo de α -olefina C₅, α -olefina C₆, α -olefina C₇, α -olefina C₈, α -olefina C₉, α -olefina C₁₀, α -olefina C₁₁ y α -olefina C₁₂, todavía más preferiblemente los comonómeros del copolímero de propileno (B) son 1-hexeno y/o 1-octeno. El copolímero de propileno (B) puede contener más de un tipo de comonómero. Por tanto, el copolímero de propileno (B) de la presente invención puede contener uno, dos o tres comonómeros diferentes. Sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno (B) contenga sólo un tipo de comonómero. Preferiblemente, el copolímero de propileno (B) comprende, además de propileno, sólo 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida el comonómero del copolímero de propileno (B) es sólo 1-hexeno.

Por consiguiente, el copolímero de propileno (B) es preferiblemente un copolímero de propileno-1-hexeno.

Por tanto, el copolímero de propileno (B) es en una realización preferida un copolímero de propileno de propileno y 1-hexeno sólo, en el que el contenido en 1-hexeno está en el intervalo del 1,0 al 7,0% en moles, preferiblemente del 1,5 al 5,0% en moles, más preferiblemente del 2,0 al 4,0% en moles, basándose en el copolímero de propileno (B).

En una realización de la presente invención, los comonómeros del copolímero de propileno (A) y del copolímero de propileno (B) se seleccionan independientemente del grupo de α -olefina C₅, α -olefina C₆, α -olefina C₇, α -olefina C₈, α -olefina C₉, α -olefina C₁₀, α -olefina C₁₁ y α -olefina C₁₂. Alternativamente, los comonómeros del copolímero de propileno (A) y del copolímero de propileno (B) son iguales y se seleccionan del grupo de α -olefina C₅, α -olefina C₆, α -olefina C₇, α -olefina C₈, α -olefina C₉, α -olefina C₁₀, α -olefina C₁₁ y α -olefina C₁₂.

Se prefiere que los comonómeros del copolímero de propileno (A) y del copolímero de propileno (B) y por tanto también de la composición de copolímero de propileno (P) sean iguales. Por consiguiente, en una realización preferida la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención comprende, preferiblemente comprende sólo, un copolímero de propileno (A) y un copolímero de propileno (B), en ambos polímeros el comonómero es sólo 1-hexeno.

Un aspecto importante de la presente invención es que el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) difieren en el contenido en comonómero. Adicionalmente, el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) pueden diferir también en la velocidad de flujo del fundido. Por consiguiente, la razón MFR (A)/MFR (B) está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 1,5, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,0, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 0,5, en la que

MFR (A) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] medida según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (A),

MFR (B) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] medida según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (B).

En una realización de la presente invención, la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (A) es menor que la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (B).

En una realización de la presente invención, la razón MFR (A)/MFR (P) está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,5, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,0, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 0,7, en la que

ES 2 574 428 T3

MFR (A) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] medida según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (A),

MFR (P) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] medida según la norma ISO 1133 de la composición de copolímero de propileno (P).

- 5 En una realización de la presente invención, la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (A) es menor que la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 de la composición de copolímero de propileno (P).

Adicional o alternativamente, la razón MFR (B)/MFR (P) está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 5,0, más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 4,0, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 3,5, en la que

- 10 MFR (B) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] medida según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (B),

MFR (P) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] medida según la norma ISO 1133 de la composición de copolímero de propileno (P).

- 15 En una realización de la presente invención, la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (B) es mayor que la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 de la composición de copolímero de propileno (P).

- 20 Además, se aprecia que el copolímero de propileno (A) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,1 a 10,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 8,0 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 5,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 2,5 g/10 min, como de 0,4 a 1,5 g/10 min.

Tal como se mencionó anteriormente, se aprecia que el copolímero de propileno (A) tiene una MFR₂ (230°C) menor medida según la norma ISO 1133 que el copolímero de propileno (B).

- 25 Se prefiere por tanto que el copolímero de propileno (B) tenga una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 15,0 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 10,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 2,2 a 7,5 g/10 min, como de 3,0 a 6,0 g/10 min.

- 30 Puesto que una alta velocidad de flujo del fundido indica un bajo peso molecular, se aprecia que el copolímero de propileno (A) tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de por debajo de 450 kg/mol, todavía más preferiblemente de por debajo de 400 kg/mol, aún más preferiblemente en el intervalo de 150 a por debajo de 450 kg/mol, como en el intervalo de 180 a 400 kg/mol.

Además, el copolímero de propileno (A) tiene preferiblemente un contenido soluble en xileno en frío (XCS) de ≤ 10,0% en peso, más preferiblemente de ≤ 7,5% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 10,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 1,0 al 7,5% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 1,5 al 5,0% en peso, como en el intervalo del 2,0 al 4,0% en peso.

- 35 Adicional o alternativamente, el copolímero de propileno (B) tiene preferiblemente un contenido soluble en xileno en frío (XCS) de ≤ 10,0% en peso, más preferiblemente de ≤ 7,5% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 10,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 1,0 al 7,5% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 1,5 al 5,0% en peso, como en el intervalo del 2,0 al 4,0% en peso.

- 40 Se prefiere que el copolímero de propileno (A) tenga un contenido soluble en xileno en frío (XCS) mayor que el copolímero de propileno (B).

- 45 La composición de copolímero de propileno (P) puede contener aditivos conocidos en la técnica, como antioxidantes, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento y agentes antiestáticos. La fracción de polímero, preferiblemente la suma de las fracciones de copolímero de propileno (A) y copolímero de propileno (B), es al menos el 90% en peso, más preferiblemente al menos el 95% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 98% en peso, como al menos el 99% en peso basándose en el peso total de la composición de copolímero de propileno (P).

La composición de copolímero de propileno (P) puede obtenerse en particular, preferiblemente se obtiene, mediante un procedimiento tal como se define en detalle a continuación.

La presente invención se refiere especialmente a un artículo moldeado por soplado, como un artículo moldeado por extrusión y soplado (EBM) o un artículo moldeado por inyección, soplado y estirado (ISBM), que comprende la composición de copolímero de propileno (P).

5 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un artículo moldeado por soplado, como un artículo moldeado por extrusión y soplado (EBM) o un artículo moldeado por inyección, soplado y estirado (EBM), preferiblemente que comprende la composición de copolímero de propileno (P) tal como se definió anteriormente en una cantidad de al menos el 75,0% en peso, más preferiblemente al menos el 80,0% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 90,0% en peso, aún más preferiblemente al menos el 95,0% en peso, todavía aún más preferiblemente que comprende al menos el 99,0% en peso, basándose en el peso total del artículo moldeado por soplado, como del artículo moldeado por extrusión y soplado (EBM) o del artículo moldeado por inyección, soplado y estirado (EBM).
10 En una realización de la presente invención, el artículo moldeado por soplado, como el artículo moldeado por extrusión y soplado (EBM) o el artículo moldeado por inyección, soplado y estirado (EBM), consiste preferiblemente en la composición de copolímero de propileno (P) tal como se definió anteriormente.

El artículo moldeado por soplado es preferiblemente un artículo moldeado por extrusión y soplado (EBM).

15 Por consiguiente, puesto que la composición de copolímero de propileno (P) es el componente principal en el artículo moldeado por soplado, el artículo moldeado por soplado, como el artículo moldeado por extrusión y soplado (EBM) o el artículo moldeado por inyección, soplado y estirado (EBM), tienen preferiblemente las mismas propiedades que la composición de copolímero de propileno (P). Por consiguiente, todas las propiedades mencionadas para la composición de copolímero de propileno (P) son igualmente aplicables para el artículo moldeado por soplado, como para el artículo moldeado por extrusión y soplado (EBM) o para el artículo moldeado por inyección, soplado y estirado (EBM). Esto se aplica en particular, pero no sólo, para la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C), el contenido en comonomero, las propiedades de DSC, como temperatura de fusión, y el contenido soluble en xileno en frío (XCS).
20

Preferiblemente, los artículos moldeados por extrusión y soplado son botellas o recipientes, preferiblemente botellas para productos químicos domésticos o industriales, para cosméticos, para envasado farmacéutico, para aplicaciones de cuidado sanitario o para alimentos y bebidas. En una realización de la presente invención, los artículos moldeados por extrusión y soplado son botellas adecuadas para aplicaciones de cuidado sanitario, como aplicaciones de soplado, llenado y sellado. Se prefiere que las botellas tengan dimensiones de hasta 10 l, preferiblemente de 100 ml a 5 l, como de 200 ml a 2 l, y/o un grosor de pared de 0,1 a 1,2 mm, como de 0,2 a 0,8 mm.
25
30

En una realización de la presente invención, el artículo moldeado por soplado (extrusión) tiene un factor de aspecto de botella (BAF) antes de la esterilización de inecuación (I), más preferiblemente de inecuación (Ia), aún más preferiblemente de inecuación (Ib),

$$BAF > 65 \quad (I),$$

35
$$65 < BAF \leq 200 \quad (Ia),$$

$$68 < BAF \leq 160 \quad (Ib)$$

en las que

BAF se define como:

$$BAF = \frac{C \times G}{H}$$

40 en la que

H es el valor de opacidad

C es el valor de claridad,

G es el valor de brillo,

en la que además la opacidad, la claridad y el brillo se determinan según la norma ASTM D 1003-07 sobre una muestra de prueba cortada de una botella que tiene un grosor de pared de 0,3 mm preparada a partir de una composición de copolímero de propileno (P).

- 5 Adicional o alternativamente, el artículo moldeado por soplado (extrusión) tiene un factor de aspecto de botella (BAF) después de la esterilización de inecuación (II), más preferiblemente de inecuación (IIa), aún más preferiblemente de inecuación (IIb),

$$BAF > 125 \quad (II),$$

$$125 < BAF \leq 450 \quad (IIa),$$

$$200 < BAF \leq 400 \quad (IIb)$$

- 10 en las que

BAF se define como:

$$BAF = \frac{C \times G}{H}$$

en la que

H es el valor de opacidad

- 15 C es el valor de claridad,

G es el valor de brillo,

en la que además la opacidad, la claridad y el brillo se determinan según la norma ASTM D 1003-07 sobre una muestra de prueba cortada de una botella que tiene un grosor de pared de 0,3 mm preparada a partir de la composición de copolímero de propileno (P).

- 20 La preparación de artículos moldeados por extrusión y soplado (EBM) así como del artículo moldeado por inyección, soplado y estirado (EBM) se conocen bien en la técnica y se describe por ejemplo en "Propylene handbook", Nello Pasquinin (Ed.), 2ª edición (2005), página 445, Hanser.

- 25 En el moldeo por extrusión y soplado (EBM), el polímero se funde y se extruye para dar un tubo hueco (un macarrón). Este macarrón se captura entonces encerrándolo en un molde de formación enfriado. Entonces se sopla aire comprimido dentro del macarrón, inflándolo para dar la conformación de la botella, el recipiente o la parte hueca. Tras haberse enfriado el polímero suficientemente, se abre el molde y se expulsa la parte.

- 30 La presente invención también se refiere al uso de la composición de copolímero de propileno (P) para la fabricación de un artículo moldeado por soplado, como un artículo moldeado por extrusión y soplado (EBM) o un artículo moldeado por inyección, soplado y estirado (EBM). La presente invención se refiere en particular al uso de la composición de copolímero de propileno (P) tal como se definió anteriormente para mejorar el equilibrio de impacto-rigidez y/o el factor de aspecto de botella después de la esterilización de un artículo moldeado por soplado, preferiblemente de un artículo moldeado por extrusión y soplado (EBM) o de un artículo moldeado por inyección, soplado y estirado (EBM), como una botella moldeada por extrusión y soplado o un recipiente moldeado por extrusión y soplado, que comprende, preferiblemente que comprende al menos el 75,0% en peso, más preferiblemente que comprende al menos el 80,0% en peso, todavía más preferiblemente que comprende al menos el 90,0% en peso, aún más preferiblemente que comprende al menos el 95,0% en peso, todavía aún más preferiblemente que comprende al menos el 99,0% en peso, como que consiste en, dicha composición de copolímero de propileno (P).

- 40 La mejora se logra especialmente cuando el artículo moldeado por soplado (extrusión), como la botella moldeada por extrusión y soplado o recipiente moldeado por extrusión y soplado que comprende preferiblemente al menos el 75,0% en peso, más preferiblemente al menos el 80,0% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 90,0% en peso, aún más preferiblemente al menos el 95,0% en peso, todavía aún más preferiblemente al menos el 99,0% en peso, como que consiste en, dicha composición de copolímero de propileno (P) tiene

(a) un factor de aspecto de botella (BAF) antes de la esterilización de inecuación (I), más preferiblemente de inecuación (Ia), aún más preferiblemente de inecuación (Ib),

$$BAF > 65 \quad (I),$$

$$65 < BAF \leq 200 \quad (Ia),$$

$$68 < BAF \leq 160 \quad (Ib)$$

5

y/o

(b) un factor de aspecto de botella (BAF) después de la esterilización de inecuación (II), más preferiblemente de inecuación (IIa), aún más preferiblemente de inecuación (IIb),

$$BAF > 125 \quad (II),$$

$$125 < BAF \leq 450 \quad (IIa),$$

$$200 < BAF \leq 400 \quad (IIb)$$

10

en la que

BAF se define como:

$$BAF = \frac{C \times G}{H}$$

15 en la que

H es el valor de opacidad

C es el valor de claridad,

G es el valor de brillo,

en la que además

20 la opacidad, la claridad y el brillo se determinan según la norma ASTM D 1003-07 sobre una muestra de prueba cortada de una botella que tiene un grosor de pared de 0,3 mm prepara a partir de la composición de copolímero de propileno (P).

25 Adicional o alternativamente, la mejora se logra cuando el artículo moldeado por soplado (extrusión), como la botella moldeada por extrusión y soplado o recipiente moldeado por extrusión y soplado preferiblemente que comprende al menos el 70,0% en peso, más preferiblemente al menos el 80,0% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 90,0% en peso, aún más preferiblemente al menos el 95,0% en peso, todavía aún más preferiblemente al menos el 99,0% en peso, como que consiste en, dicha composición de copolímero de propileno (P) tiene un equilibrio de impacto-rigidez de inecuación (III), más preferiblemente de inecuación (IIIa), aún más preferiblemente de inecuación (IIIb),

30

$$ISB > 2\,500 \quad (III),$$

$$2\,500 < ISB \leq 4\,000 \quad (IIIa),$$

2 750 < ISB ≤ 3 500 (IIIb)

en la que

ISB se define como:

$$ISB = \text{altura de caída} * \text{módulo de tracción}$$

5 Adicionalmente, la presente invención se refiere a la preparación de la composición de copolímero de propileno (P) de la presente invención. Por consiguiente, el procedimiento para la preparación de una composición de copolímero de propileno (P) tal como se definió anteriormente es un procedimiento de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en el que dicho procedimiento comprende las etapas de

10 (A) polimerizar en un primer reactor (R-1) que es un reactor de suspensión (SR), preferiblemente un reactor de bucle (LR), propileno y al menos una α -olefina C_5 a C_{12} , preferiblemente 1-hexeno, obteniendo un copolímero de propileno (A) tal como se define en la presente invención,

(B) transferir dicho copolímero de propileno (A) y comonómeros sin reaccionar del primer reactor en un segundo reactor (R-2) que es un reactor de fase gaseosa (GPR-1),

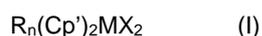
(C) alimentar a dicho segundo reactor (R-2) propileno y al menos una α -olefina C_5 a C_{12} ,

15 (D) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicho primer copolímero de propileno (A) propileno y al menos una α -olefina C_5 a C_{12} obteniendo un copolímero de propileno (B) tal como se define en la presente invención, dicho copolímero de propileno (A) y dicho copolímero de propileno (B) forman la composición de copolímero de propileno (P) tal como se define en la presente invención,

en el que además

20 en el primer reactor (R-1) y el segundo reactor (R-2) la polimerización tiene lugar en presencia de un sistema de catalizador sólido (SCS), dicho sistema de catalizador sólido (SCS) comprende

(i) un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en la que "M" es zirconio (Zr) o hafnio (Hf),

25 cada "X" es independientemente un ligando σ aniónico monovalente,

cada "Cp'" es un ligando orgánico de tipo ciclopentadienilo seleccionado independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido o no sustituido, dichos ligandos orgánicos se coordinan con el metal de transición (M),

"R" es un grupo puente bivalente que une dichos ligandos orgánicos (Cp'),

30 "n" es 1 ó 2, preferiblemente 1, y

(ii) opcionalmente un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente un cocatalizador (Co) que comprende un compuesto de Al.

Con respecto a la definición de la composición de copolímero de propileno (P), el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) se remite a las definiciones dadas anteriormente.

35 Debido al uso del sistema de catalizador (SCS) en un procedimiento de polimerización secuencial, es posible la fabricación de la composición de copolímero de propileno (P) definida anteriormente. En particular debido a la preparación de un copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno (A), en el primer reactor (R-1) y el transporte de dicho copolímero de propileno y especialmente el transporte de comonómeros sin reaccionar al segundo reactor (R-2), es posible producir una composición de copolímero de propileno (P) con bajo contenido en comonómero en un procedimiento de polimerización secuencial.

40

El término "procedimiento de polimerización secuencial" indica que la composición de copolímero de propileno (P) se produce en al menos dos reactores conectados en serie. De manera más precisa, el término "procedimiento de polimerización secuencial" indica en la presente solicitud que el polímero del primer reactor (R-1) se transporta directamente con comonomeros sin reaccionar al segundo reactor (R-2). Por consiguiente un aspecto decisivo del presente procedimiento es la preparación de la composición de copolímero de propileno (P) en dos reactores diferentes, en el que el material de reacción del primer reactor (R-1) se transporta directamente al segundo reactor (R-2). Por tanto el presente procedimiento comprende al menos un primer reactor (R-1) y un segundo reactor (R-2). En una realización específica el presente procedimiento consiste en dos reactores de polimerización (R-1) y (R-2). El término "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por tanto en el caso de que el procedimiento consista en dos 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 formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principales.

El primer reactor (R-1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque discontinuo con agitación continuo o sencillo o reactor de bucle que funciona en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende de al menos el 60% (p/p), preferiblemente el 100% de monómero. Según la presente invención el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (LR) (en masa).

El segundo reactor (R-2) y cualquier reactor posterior son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser reactores de lecho fluidos o mezclados de manera mecánica. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado de manera 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 lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.

La condición (temperatura, presión, tiempo de reacción, alimentación de monómeros) en cada reactor depende del producto deseado, lo que está dentro del conocimiento de un experto en la técnica. Tal como ya se indicó anteriormente, el primer reactor (R-1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R-2) es preferiblemente un reactor de fase gaseosa (GPR-1). Los reactores posteriores, si están presentes, también son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR).

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 el documento EP 0 887 379 o en el documento WO 92/12182.

Pueden producirse polímeros multimodales según varios procedimientos que se describen, por ejemplo en los documentos WO 92/12182, EP 0 887 379 y WO 98/58976. El contenido de estos documentos se incluye en el presente documento como referencia.

Preferiblemente, en el presente procedimiento para producir la composición de copolímero de propileno (P) tal como se definió anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R-1), es decir el reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), de la etapa (A) pueden ser tal como sigue:

- la temperatura está dentro del intervalo de 40°C a 110°C, preferiblemente entre 50°C y 100°C, de 60 a 90°C,
- 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, se transfiere la mezcla de reacción de la etapa (A) al segundo reactor (R-2), es decir reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir a la etapa (D), mediante lo cual las condiciones en la etapa (D) son preferiblemente tal como sigue:

- 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 40 bar,

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

El tiempo de residencia puede variar en ambas zonas del reactor.

En una realización del procedimiento para la preparación de la composición de copolímero de propileno (P), el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo en bucle está en el intervalo de 0,2 a 4 horas, por ejemplo

de 0,3 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, como de 0,5 a 4,0 horas.

5 Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor (R-1), es decir en el reactor de suspensión (SR), como en el reactor de bucle (LR), y/o como un modo condensado en el reactor de fase gaseosa (GPR-1).

Las condiciones en los otros reactores de fase gaseosa (GPR), si están presentes, son similares al segundo reactor (R-2).

10 El presente procedimiento puede englobar también una prepolimerización antes de la polimerización en el primer reactor (R-1). La prepolimerización puede realizarse en el primer reactor (R-1), sin embargo se prefiere que la prepolimerización tenga lugar en un reactor separado, el denominado reactor de prepolimerización.

En una realización específica el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene una porosidad medida según la norma ASTM 4641 de menos de 1,40 ml/g y/o un área de superficie medida según la norma ASTM D 3663 de menos de 25 m²/g.

15 Preferiblemente, el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene un área de superficie de menos de 15 m²/g, aún todavía inferior a 10 m²/g y lo más preferido inferior a 5 m²/g, que es el límite de medición más bajo. El área de superficie según esta invención se mide según la norma ASTM D 3663 (N₂).

20 Alternativa o adicionalmente, se aprecia que el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene una porosidad de menos de 1,30 ml/g y más preferiblemente menos de 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido según la norma ASTM 4641 (N₂). En otra realización preferida la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado según la norma ASTM 4641 (N₂).

Además, el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene normalmente un tamaño de partícula medio de no más de 500 μm, es decir preferiblemente en el intervalo de 2 a 500 μm, más preferiblemente de 5 a 200 μm. Se prefiere en particular que el tamaño de partícula medio esté por debajo de 80 μm, todavía más preferiblemente por debajo de 70 μm. Un intervalo preferido para el tamaño de partícula medio es de 5 a 70 μm, o incluso de 10 a 60 μm.

25 Tal como se estableció anteriormente, el metal de transición (M) es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr).

30 El término "ligando σ" se entiende en toda la descripción de una manera conocida, es decir un grupo unido al metal por medio de un enlace sigma. Por tanto, los ligandos aniónicos "X" pueden ser independientemente halógeno o seleccionarse del grupo que consiste en grupo R', OR', SiR'₃, OSiR'₃, OSO₂CF₃, OCOR', SR', NR'₂ o PR'₂ en el que R' es independientemente hidrógeno, un alquilo C₁ a C₂₀, alqueno C₂ a C₂₀, alquino C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, arilalqueno C₈ a C₂₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico, en el que el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14 a 16. En realizaciones preferidas los ligandos aniónicos "X" son idénticos y son o bien halógeno, como Cl, o bien metilo o bencilo.

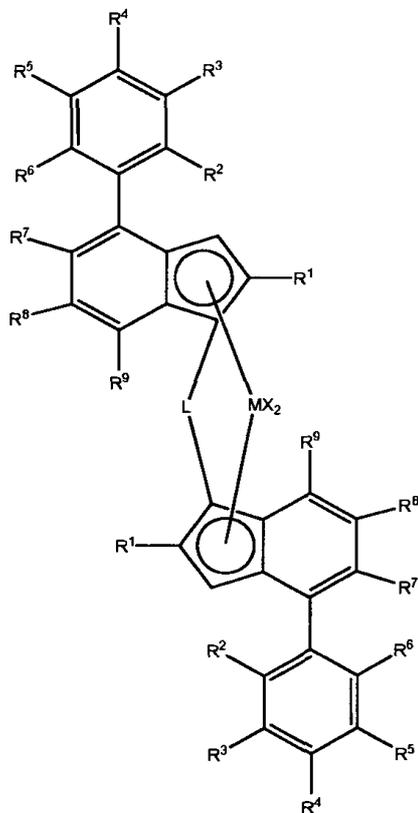
35 Un ligando aniónico monovalente preferido es halógeno, en particular cloro (Cl).

40 El/los ligando(s) de tipo ciclopentadienilo sustituido puede(n) tener uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C₁ a C₂₀, alqueno C₂ a C₂₀, alquino C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₂₀, como cicloalquilo C₅ a C₂₀ sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilo C₁ a C₂₀ sustituido con cicloalquilo C₅ a C₂₀ en el que el residuo de cicloalquilo está sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en el resto de anillo, heteroarilo C₆ a C₂₀, haloalquilo C₁ a C₂₀, -SiR'₃, -SR', -PR'₂ o -NR'₂, cada R' es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C₁ a C₂₀, alqueno C₂ a C₂₀, alquino C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ o arilo C₆ a C₂₀) o por ejemplo en el caso de -NR'₂, los dos sustituyentes R' pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.

45 Además "R" de fórmula (I) es preferiblemente un puente de 1 a 4 átomos, siendo tales átomos independientemente átomo(s) de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), mediante lo cual cada uno de los átomos puente puede llevar independientemente sustituyentes, tales como hidrocarbilo C₁ a C₂₀, tri(alquil C₁ a C₂₀)sililo, tri(alquil C₁ a C₂₀)siloxilo y más preferiblemente "R" es un puente de un átomo como por ejemplo -SiR'₂, en el que cada R' es independientemente alquilo C₁ a C₂₀, alqueno C₂ a C₂₀, alquino C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo o arilalquilo, o residuo de tri(alquil C₁ a C₂₀)silil-, tal como trimetilsilil-, o los dos R' puede ser parte de un sistema de anillo que incluye el átomo puente Si.

50

En una realización preferida el compuesto de metal de transición tiene la fórmula (II)



en la que

M es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr),

- 5 X son ligandos con un enlace σ al metal "M", preferiblemente los que se definieron anteriormente para la fórmula (I), preferiblemente cloro (Cl) o metilo (CH_3), prefiriéndose especialmente el primero,

- 10 R^1 son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 - C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} y arilalquilo C_7 a C_{20} , opcionalmente que contienen uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales, y son hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{10} , más preferiblemente son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales, y son alquilo lineal o ramificado C_1 a C_6 ,

- 15 R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 - C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 - C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 - C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} , alquilarilo C_7 - C_{20} y arilalquilo C_7 - C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales o diferentes entre sí y son hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{10} , más preferiblemente son iguales o diferentes entre sí y son alquilo lineal o ramificado C_1 a C_6 ,

- 20 R^7 y R^8 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} , arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), SiR^{10}_3 , GeR^{10}_3 , OR^{10} , SR^{10} y NR^{10}_2 , en los que

- 25 R^{10} se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} y arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), y/o

R^7 y R^8 que son opcionalmente parte de un sistema de anillo de carbono C_4 a C_{20} junto con los carbonos de indenilo a los que están unidos, preferiblemente un anillo C_5 , opcionalmente un átomo de carbono puede estar sustituido por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

- 5 R^9 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} , arilalquilo C_7 a C_{20} , OR^{10} y SR^{10} ,

preferiblemente R^9 son iguales o diferentes entre sí y son H o CH_3 , en los que

R^{10} es tal como se definió anteriormente,

- 10 L es un grupo bivalente que forma un puente entre los dos ligandos indenilo, preferiblemente que es una unidad $C_2R^{11}_4$ o un SiR^{11}_2 o GeR^{11}_2 , en los que,

R^{11} se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C_1 a C_{20} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} insaturado ramificado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} o arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente $Si(CH_3)_2$, $SiCH_3C_6H_{11}$ o $SiPh_2$, en el que C_6H_{11} es ciclohexilo.

- 15 Preferiblemente el compuesto de metal de transición de fórmula (II) es C_2 -simétrico o pseudo- C_2 -simétrico. Con respecto a la definición de simetría se remite a Resconi *et al.* Chemical Reviews, 2000, vol. 100, n.º 4 1263 y referencias citadas en el presente documento.

- 20 Preferiblemente los residuos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_{10} saturado lineal, alquilo C_1 a C_{10} insaturado lineal, alquilo C_1 a C_{10} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{10} insaturado ramificado y arilalquilo C_7 a C_{12} . Incluso más preferiblemente los residuos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_6 saturado lineal, alquilo C_1 a C_6 insaturado lineal, alquilo C_1 a C_6 saturado ramificado, alquilo C_1 a C_6 insaturado ramificado y arilalquilo C_7 a C_{10} . Aún más preferiblemente los residuos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarbilo C_1 a C_4 lineal o ramificado, tal como por ejemplo metilo o etilo.

Preferiblemente los residuos R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí y alquilo C_1 a C_4 saturado lineal o alquilo C_1 a C_4 saturado ramificado. Incluso más preferiblemente los residuos R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo, iso-propilo y terc-butilo.

- 30 Preferiblemente R^7 y R^8 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de hidrógeno y metilo, o son parte de un anillo de 5-metileno que incluye los dos carbonos del anillo de indenilo a los que están unidos. En otra realización preferida, R^7 se selecciona de OCH_3 y OC_2H_5 , y R^8 es terc-butilo.

En una realización preferida el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-metil(ciclohexil)silanodiil-bis(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)indenil)zirconio.

- 35 En una segunda realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-4-fenil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)zirconio.

En una tercera realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butilindenil)zirconio.

- 40 Como requisito adicional el sistema de catalizador sólido (SCS) según esta invención debe comprender un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo el cocatalizador (Co) comprende un compuesto de Al.

Ejemplos de tal cocatalizador (Co) son compuestos de organo-aluminio, tales como compuestos de aluminóxano.

- 45 Tales compuestos de Al, preferiblemente aluminóxanos, pueden usarse como el único compuesto en el cocatalizador (Co) o junto con otro(s) compuesto(s) de cocatalizador. Por tanto, además o adicionalmente a los compuestos de Al, es decir los aluminóxanos, pueden usarse otros compuestos de cocatalizador que forman complejos catiónicos, como compuestos de boro. Dichos cocatalizadores están disponibles comercialmente o pueden prepararse según la bibliografía de la técnica anterior. Sin embargo, preferiblemente en la fabricación de los sistema de catalizador sólido, sólo se emplean compuestos de Al como cocatalizador (Co).

En particular cocatalizadores preferidos (Co) son los aluminóxanos, en particular los alquilaluminóxanos C₁ a C₁₀, lo más particularmente metilaluminóxano (MAO).

5 Preferiblemente, el compuesto de organo-zirconio de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema de catalizador sólido (SCS) representan al menos el 70% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 90% en peso, incluso además preferiblemente al menos el 95% en peso del sistema de catalizador sólido. Por tanto se aprecia que el sistema de catalizador sólido se caracteriza por el hecho de que está autosoportado, es decir no comprende ningún material de soporte catalíticamente inerte, como por ejemplo sílice, alúmina o MgCl₂ o material polimérico poroso, que por lo demás se usa comúnmente en sistemas de catalizador heterogéneos, es decir el catalizador no está soportado sobre un soporte externo o material portador. Como
10 consecuencia de eso el sistema de catalizador sólido (SCS) está autosoportado y tiene un área de superficie bastante baja.

En una realización el sistema de catalizador de metaloceno sólido (SCS) se obtiene mediante tecnología de solidificación en emulsión, cuyos principios básicos se describen en el documento WO 03/051934. Este documento se incluye por la presente en su totalidad como referencia.

15 Por tanto el sistema de catalizador sólido (SCS) está preferiblemente en forma de partículas de catalizador sólidas, que pueden obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas de

a) preparar una disolución de uno o más componentes de catalizador;

b) dispersar dicha disolución en un segundo disolvente para formar una emulsión en la que dicho uno o más componentes de catalizador están presentes en las gotitas de la fase dispersada,

20 c) solidificar dicha fase dispersada para convertir dichas gotitas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

Preferiblemente se usa un primer disolvente, más preferiblemente un primer disolvente orgánico, para formar dicha disolución. Todavía más preferiblemente el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en un alcano lineal, alcano cíclico, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

25 Además el segundo disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte hacia los componentes de catalizador. El segundo disolvente podría ser inmiscible hacia la disolución de los componentes de catalizador al menos en las condiciones (como temperatura) durante la etapa de dispersión. El término "inmiscible con la disolución de catalizador" significa que el segundo disolvente (fase continua) es completamente inmiscible o parcialmente inmiscible es decir no completamente miscible con la disolución de fase dispersada.

30 Preferiblemente el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, todavía más preferiblemente el disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semi-, altamente- o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. Se prefiere en particular que dicho disolvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferiblemente perfluoroalcanos, -alquenos o -cicloalcanos C₃-C₃₀, más preferido perfluoroalcanos, -alquenos o -cicloalcanos C₄-C₁₀, particularmente
35 preferido perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro (metilciclohexano) o perfluoro (1,3-dimetilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

40 Además se prefiere que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersada sea un sistema bifásico o multifásico tal como se conoce en la técnica. Puede usarse un emulsionante para formar y estabilizar la emulsión. Tras la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma *in situ* a partir de los componentes de catalizador en dicha disolución.

En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser por ejemplo un tensioactivo basado en hidrocarburos opcionalmente interrumpido con (un) heteroátomo(s), preferiblemente hidrocarburos halogenados que tienen opcionalmente un grupo funcional,
45 preferiblemente hidrocarburos semi-, altamente- o perfluorados tal como se conocen en la técnica. Alternativamente, el agente emulsionante puede prepararse durante la preparación de la emulsión, por ejemplo haciendo reaccionar un precursor de tensioactivo con un compuesto de la disolución de catalizador. Dicho precursor de tensioactivo puede ser un hidrocarburo halogenado con al menos un grupo funcional, por ejemplo un alcohol Cl-n altamente fluorado (adecuadamente C₄₋₃₀ o C₅₋₁₅) (por ejemplo heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxido (por ejemplo propenóxido) o éster de acrilato que reacciona por ejemplo con un componente de cocatalizador, tal como
50 aluminóxano para formar el tensioactivo "real".

En principio puede usarse cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotitas

dispersadas. Según una realización preferible, la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por tanto la emulsión se sometió a un cambio de temperatura gradual de hasta 10°C/min, preferiblemente de 0,5 a 6°C/min y más preferiblemente de 1 a 5°C/min. Incluso se prefiere más que la emulsión se someta a un cambio de temperatura de más de 40°C, preferiblemente más de 50°C en el plazo de menos de 10 segundos, preferiblemente menos de 6 segundos.

Para detalles adicionales, realizaciones y ejemplos del sistema de fase continua y dispersada, el método de formación de la emulsión, el agente emulsionante y los métodos de solidificación, se hace referencia por ejemplo a la solicitud de patente internacional citada anteriormente WO 03/051934.

Todas o parte de las etapas de preparación pueden realizarse de una manera continua. Se hace referencia al documento WO 2006/069733 que describe principios de métodos de preparación continuos o semicontinuos de este tipo de los tipos de catalizador sólido, preparados por medio de un método de emulsión/solidificación.

Los componentes de catalizador descritos anteriormente se preparan según los métodos descritos en el documento WO 01/48034.

A continuación, se describe la presente invención a modo de ejemplos.

15 Ejemplos

A. 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 defina lo contrario.

Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN

20 Se usó espectroscopía de resonancia magnética (RMN) cuantitativa para cuantificar la isotacticidad, regioregularidad y contenido en comonomero de los polímeros.

Se registraron espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN cuantitativa en estado fundido usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 que funcionaba a 500,13 y 125,76 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Se registraron todos los espectros usando un cabezal de sonda de centrifugación de ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizado para ^{13}C a 180°C usando gas nitrógeno para todos los dispositivos neumáticos. Se empaquetaron aproximadamente 200 mg de material en un rotor de MAS de zircona de diámetro externo de 7 mm y se centrifugó a 4 kHz. Se empleó excitación de pulso único convencional utilizando el NOE a retardos de recirculación cortos (tal como se describe en Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004, 37, 813, y en Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006, 207, 382) y el esquema de desacoplamiento de RS-HEPT (tal como se describe en Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239, y en Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S.P., *Mag. Res. en Chem.* 2007, 45, S1, S198). Se adquirió un total de 1024 (1k) transitorios por espectro.

Se procesaron los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN cuantitativos, se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos se referencian de manera interna a la péntada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

Se cuantificó la distribución de tacticidad a través de la integración de la región de metilo en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, corrigiendo cualquier señal no relacionada con las estereosecuencias de propeno insertadas primarias (1,2), tal como se describe en Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polim. Sci.* 2001, 26, 443 y en Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules* 1997, 30, 6251.

40 Se observaron señales características correspondientes a regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253). Se corrigió la influencia de regiodefectos sobre la cuantificación de la distribución de tacticidad mediante la resta de integrales de regiodefectos representativos de las integrales específicas de las estereosecuencias.

45 Se determinó la isotacticidad al nivel de tríadas y se notificó como el porcentaje de tríada isotáctica mm con respecto a todas las secuencias de tríadas:

$$\% \text{ mm} = (\text{mm} / (\text{mm} + \text{mr} + \text{rr})) * 100$$

Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-hexeno, y se calculó el contenido en

1-hexeno como porcentaje en moles de 1-hexeno en el polímero, H(% en moles), según:

$$[H] = H_{\text{tot}} / (P_{\text{tot}} + H_{\text{tot}})$$

en donde:

$$H_{\text{tot}} = I(\alpha B_4)/2 + I(\alpha\alpha B_4) \times 2$$

5 en donde $I(\alpha B_4)$ es la integral de los sitios αB_4 a 44,1 ppm, que identifica el 1-hexeno aislado incorporado en secuencias de PPHPP, e $I(\alpha\alpha B_4)$ es la integral de los sitios $\alpha\alpha B_4$ a 41,6 ppm, que identifica el 1-hexeno incorporado consecutivamente en secuencias de PPHHPP. P_{tot} = Integral de todas las áreas de CH₃ en la región de metilo con corrección aplicada para la subestimación de otras unidades de propeno no explicadas en esta región y la sobreestimación debida a otros sitios encontrados en esta región, y

10
$$H(\% \text{ en moles}) = 100 \times [H]$$

Se sugiere una distribución estadística a partir de la relación entre el contenido de hexeno presente en secuencias de comonomeros incorporadas aisladas (PPHPP) y consecutivas (PPHHPP):

$$[HH] < [H]^2$$

Cálculo del contenido en comonomero de la fracción de copolímero de propileno (B):

15
$$\frac{C(P) - w(A) \times C(A)}{w(B)} = C(B) \quad (I)$$

en la que

w(A) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno (A),

w(B) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno (B),

C(A) es el contenido en comonomero [en % en moles] del copolímero de propileno (A),

20 C(P) es el contenido en comonomero [en % en moles] de la composición de copolímero de propileno (P),

C(B) es el contenido en comonomero calculado [en % en moles] del copolímero de propileno (B).

Velocidad de flujo del fundido (MFR)

25 Las velocidades de flujo del fundido se miden con una carga de 2,16 kg (MFR₂) a 230°C. La velocidad de flujo del fundido es la cantidad de polímero en gramos que el aparato de prueba normalizado según la norma ISO 1133 extruye en el plazo de 10 minutos a una temperatura de 230°C bajo una carga de 2,16 kg. Cálculo de la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) de la fracción de copolímero de propileno (B):

$$MFR(B) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(P)) - w(A) \times \log(MFR(A))}{w(B)} \right]}$$

en la que

w(A) es la fracción en peso del copolímero de propileno (A),

30 w(B) es la fracción en peso del copolímero de propileno (B),

MFR(A) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] medida según la norma ISO 1133 del propileno (A),

MFR(P) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] medida según la norma ISO 1133 de la composición de copolímero de propileno (P),

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

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

Se determina la fracción soluble en xileno en frío (XCS) a 23°C según la norma ISO 6427. Cálculo del contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno (B):

$$5 \quad \frac{XS(P) - w(A) \times XS(A)}{w(B)} = XS(B) \quad (II)$$

en la que

w(A) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno (A),

w(B) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno (B),

10 XS(A) es el contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] del copolímero de propileno (A),

XS(P) es el contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] de la composición de copolímero de propileno (P),

XS(B) es el contenido en componentes solubles en xileno en frío (XCS) calculado [en % en peso] del copolímero de propileno (B), respectivamente.

15 Porosidad: BET con gas N₂, norma ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de muestras: a una temperatura de 50°C, 6 horas a vacío.

Compuestos solubles en hexano

Sección de la FDA 177.1520

20 Se añade 1 g de una película de polímero de 100 µm de grosor a 400 ml de hexano a 50°C durante 2 horas mientras se agita con un enfriador de reflujo.

Tras 2 horas se filtra inmediatamente la mezcla sobre un papel de filtro n.º 41.

Se recoge el precipitado en un recipiente de aluminio y se evapora el hexano residual en un baño de vapor bajo flujo de N₂.

Se determina la cantidad de compuestos solubles en hexano mediante la fórmula

$$25 \quad ((\text{peso de la muestra} + \text{peso del crisol}) - (\text{peso del crisol})) / (\text{peso de la muestra}) \times 100.$$

La temperatura de fusión T_f, temperatura de cristalización T_c se miden con un instrumento de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de 5-10 mg. Se obtuvieron curvas de tanto cristalización como fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10°C/min entre 30°C y 225°C. Se tomaron las temperaturas de fusión y cristalización como los picos de endotermas y exotermas.

30 También se midieron la entalpía de fusión y cristalización (H_m y H_c) mediante el método de DSC según la norma ISO 11357-3.

El peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y la polidispersidad (M_w/M_n) se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según el siguiente método:

35 El peso molecular promedio en peso M_w y la polidispersidad (M_w/M_n), en la que 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 las normas ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Se usa un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con un detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 x columnas de TSK-gel (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol 200 mg/l) como disolvente a 145°C y una velocidad de flujo constante de 1 ml/min. Se inyectan 216,5 µl de disolución de muestra por análisis. Se calibra el conjunto de columna usando calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el

40

intervalo de 0,5 kg/mol a 11500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno anchos bien caracterizados. Se preparan todas las muestras 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 con agitación continua antes de la toma de muestras en el instrumento de GPC.

- 5 Área de superficie: BET con gas N₂, norma ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000: preparación de muestras a una temperatura de 50°C, 6 horas a vacío.

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

Descripción / dimensión y producción de las botellas:

- 10 Se produjeron botellas de 1 l, que tenían un diámetro externo de 90 mm, un grosor de pared de 0,3 ó 0,6 mm, una altura global de 204 mm y una altura del manto cilíndrico de 185 mm mediante moldeo por extrusión y soplado en una máquina B&W con una prensa extrusora de un único husillo usando una temperatura de fusión de 210°C y una temperatura de molde de 15°C, si no se indica otra cosa.

Prueba de tracción en las botellas

- 15 Se corta la parte superior e inferior de las botellas. Se perforan 12 muestras según la norma ISO527/1B a lo largo del cilindro restante. Se determinan entonces el módulo de tracción y el esfuerzo de tracción según la norma ISO 527-2, aplicando una velocidad de tracción de 1 mm/min para el módulo y de 100 mm/min para la resistencia al estiramiento.

Medición de la transparencia, claridad y opacidad en botellas

- 20 Instrumento: Haze-gard plus de BYK-Gardner

Pruebas: Según la norma ASTM D1003 (como para placas moldeadas por inyección)

- 25 Método: La medición se realiza en la pared externa de las botellas. Se corta la parte superior e inferior de las botellas. Entonces se divide en dos la pared redonda resultante, horizontalmente. Entonces, a partir de esta pared, se cortan seis muestras iguales de aproximadamente 60x60 mm cerca del medio. Se colocan las muestras en el instrumento con su lado convexo orientado hacia el orificio de opacidad. Entonces se miden la transparencia, opacidad y claridad para cada una de las seis muestras y se notifica el valor de opacidad como el promedio de estas seis mediciones paralelas.

Medición del brillo en botellas:

Instrumento: Screen TRI-MICROGLOSS 20-60-80 de BYK-Gardner 20

- 30 Pruebas: Norma ASTM D 2457 (como para placas moldeadas por inyección)

- 35 Las botellas: Se mide en la pared de las botellas. Se corta la parte superior e inferior de las botellas. Entonces se divide en dos esta pared redonda, horizontalmente. Entonces se corta esta pared en seis muestras iguales 25 de aproximadamente 90x90 mm, para ajustarse a una trampa de luz especial preparada para las pruebas en partes moldeadas por inyección. Entonces se mide el brillo a 20° en estas seis muestras, y se notifica el valor promedio como brillo a 20°.

Prueba de caída en botellas

Se realiza la prueba de caída en las botellas de 1 l moldeadas por extrusión y soplado tal como se describió anteriormente según la norma ASTM D2463-10b, procedimiento B. Las botellas se llenan hasta su hombro con agua.

- 40 Durante una prueba previa, se determina la altura de caída estimada en 10 botellas.

La prueba final va a realizarse en 20 botellas, comenzando a la altura de caída predeterminada. Para cada ejecución se dejan caer 2 botellas.

Dependiendo de 2 roturas o 1 rotura/1 no rotura (= neutro) o 2 no roturas, se elige que la siguiente altura de caída sea más baja/igual/más alta para la siguiente ronda.

El aumento o la disminución en la altura es de 0,25 m, sólo a alturas de caída < 1,5 m el aumento o la disminución es de 0,1 m.

Se determina la altura final dependiendo de las alturas de caída de los recipientes tras el primer cambio en la tendencia o tras el primer resultado "neutro" según la siguiente fórmula:

$$5 \quad h_e = \sum (n_i \cdot h_i) / n_g$$

en la que

h_e = altura del caída del 50%

h_i = altura de caída

n_i = número de recipientes que se hacen caer a la altura respectiva

10 n_g = número total de recipientes que se hacen caer

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.

15 B. Ejemplos

La composición de copolímero de propileno de la tabla 1 se ha producido en una planta piloto Borstar PP en un procedimiento de polimerización en dos etapas comenzando en un reactor de bucle de fase de masa seguido por polimerización en un reactor de fase gaseosa. El catalizador usado en el procedimiento de polimerización fue un catalizador de metalloceno tal como se describe en ejemplo 1 del documento EP 1 741 725 A1.

20 Tabla 1: Preparación del ejemplo IE

		IE
Catalizador		
Temperatura	(°C)	20,8
Tiempo de residencia	(h)	0,31
Bucle		
Temperatura	(°C)	65,0
Razón H2/C3	[mol/kmol]	0,01
Razón C3/C6	[mol/kmol]	9,1
MFR ₂	[g/10 min]	0,7
C6	[% en moles]	0,7
Bucle		
XCS	[% en peso]	2,5
GPR		
Temperatura	(°C)	85,0
Razón H2/C3	[mol/kmol]	0,5
Razón C6/C3	[mol/kmol]	0,4
MFR ₂ de copo B	[g/10 min]	5,8
C6 de copo B	[% en moles]	2,6
XCS de copo B	[% en peso]	1,1
Bucle de división/GPR	[%]	46/54
Final		
C6	[% en moles]	1,7
XCS	[% en peso]	1,7
MFR ₂	[g/10 min]	2,2
Mw	kg/mol	265
MWD	[-]	2,8
T _f	[°C]	137,3
T _c	[°C]	95,6
El bucle define el copolímero de propileno (A)		
GPR define el copolímero de propileno (B)		

		IE
Final define la composición de copolímero de propileno (P) C6 es el contenido en 1-hexeno		

Tal como puede recogerse a partir de la tabla 1, se produjo una composición de copolímero de propileno que tenía una distribución de C6 bimodal del 0,7% en moles tras el bucle y del 1,7% en moles tras GPR1 y una MFR₂ de 2,2 y se usó posteriormente en un procedimiento de EBM sin nucleación.

- 5 La tabla 2 muestra los datos de producción de botellas mediante EBM y las prestaciones de las botellas producidas. El ejemplo IE1 de la invención se proceso satisfactoriamente a temperaturas de fusión muy bajas de 180°C y por debajo sin ningún problema de fractura de la masa fundida.

Tabla 2: Datos de producción de botellas mediante EBM y propiedades de los ejemplos

		IE 1	CE 1	CE 2
MFR ₂	[g/10 min]	2,2	1,9	1,9
Contenido en comonomero por medio de RMN	[% en moles]	1,7 (C ₆)	7,0 (C ₂)	5,6 (C ₂)
Nucleación		no	no	sí
Temperatura de fusión	[°C]	178	197	198
Velocidad de husillo	[m/s]	15,0	13,2	14,0
Presión de boquilla	[bar]	81	72	72
Grosor de pared de botella mediante EBM	[mm]	0,6	0,6	0,6
Altura de caída	[m]	4,55	3,48	2,03
Módulo de tracción	[MPa]	719	515	1219
ISB	[-]	3271	1792	2475
Brillo	[%]	16,9	18,5	17,3
Claridad	[%]	67,2	67,4	76,7
Opacidad	[%]	36,2	46,8	30,9
BAF	[-]	31	27	43
BAF Factor de aspecto de botella (BAF = brillo*claridad/opacidad) ISB Equilibrio de impacto-rigidez (ISB = altura de caída*módulo de tracción)				

- 10 CE1 es el RB801CF-01 de calidad comercial disponible de Borealis AG, Austria y es un copolímero al azar de propileno-etileno no nucleado que tiene una temperatura de fusión de 140°C y una MFR₂ (230°C) de 1,9 g/10 min. CE2 es el RB206MO-06 de calidad comercial disponible de Borealis AG, Austria y es un copolímero al azar de propileno-etileno α -nucleado que tiene una temperatura de fusión de 145°C y una MFR₂ (230°C) de 1,9 g/10 min.

- 15 Sorprendentemente, aunque el ejemplo IE1 de la invención tenía un contenido en comonomero bastante bajo de sólo el 1,6% en moles de C6, mostró un excelente equilibrio de impacto-rigidez (ISB = altura de caída*módulo de tracción). En particular, la rigidez era tal como se esperaba para un copolímero al azar con bajo contenido en comonomero, pero la resistencia al impacto medida por medio de la altura de caída era mucho más alta de lo esperado. En comparación con el copolímero al azar de propileno-etileno comparativo CE1 que tenía un contenido del 7% en moles de C2, se encontró que no sólo el ISB sino también las propiedades ópticas (resumidas mediante el factor de aspecto de botella BAF) mejoraban. Un modo de mejorar tanto de la rigidez como de las propiedades ópticas de una composición de copolímero de propileno es reduciendo el contenido en comonomero y usando un clarificador. CE2, un copolímero al azar de propileno-etileno nucleado que tiene el 5,6% en moles de C2 muestra de hecho una rigidez superior y un BAF superior en comparación con IE1, pero también una altura de caída mucho más baja. Por tanto, IE1 muestra el mejor equilibrio de propiedades. Un beneficio adicional del ejemplo IE de la invención es la alta pureza (menos oligómeros y sustancias que migran) habitualmente encontrada en materiales preparados en presencia de catalizadores de metaloceno.

- 25 Además, la tabla 3 explica resumidamente las prestaciones de las botellas del ejemplo IE1 de la invención y los ejemplos comparativos CE3 a CE5 antes y después de la esterilización.

Tabla 3: Datos de producción de botellas mediante EBM y propiedades de los ejemplos

		IE 1	CE 3	CE 4	CE 5
MFR ₂	[g/10 min]	2,2	0,3*	1,5	1,9
Contenido en comonomero por medio de RMN	[% en moles]	1,7 C ₆	-	7C ₂	7C ₂
Nucleación		no	no	no	no

		IE 1	CE 3	CE 4	CE 5
C6 según la Farmacopea	[% en peso]	1,5	<5	0,8	1,5
Módulo de flexión	[MPa]	774	420	605	791
Tamaño de muestra de IM	[mm x mm x mm]	60x60x1	60x60x1	60x60x1	60x60x1
Claridad IM	[%]	96,5	59,2	na	91,8
Opacidad IM	[%]	47,4	74,0	na	36,1
Grosor de pared de botella mediante EBM	[mm]	0,3	0,3	0,3	0,3
Brillo b.s.	[%]	33,7	30,3	32,5	18,5
Claridad b.s.	[%]	77,8	88,9	89,2	73,3
Opacidad b.s.	[%]	21,7	23,7	17,9	17,6
BAF antes de la esterilización	[-]	121	114	162	77
Brillo a.s.	[%]	50,3	39,8	25,2	16,5
Claridad a.s.	[%]	77,0	86,2	84,9	70,2
Opacidad a.s.	[%]	11,6	33,4	22,4	19,3
BAF después de la esterilización	[-]	334	103	96	60
* MFR ₂ medida a 190°C BAF Factor de aspecto de botella (BAF = brillo*claridad/opacidad) IM = moldeo por inyección EBM = moldeo por extrusión y soplado b.s. = antes de la esterilización a.s. = después de la esterilización na = no disponible					

5 CE3 es el LE6609-PH de calidad comercial disponible de Borealis AG, Austria y es un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 930 kg/m³ y una MFR₂ (190°C/2,16 kg) de 0,3 g/10 min. CE4 es el Purell SM170G de calidad comercial disponible de LyondellBasell Industries Holdings B.V. y es un copolímero al azar de propileno-etileno SSC que tiene una densidad de 900 kg/m³ y una MFR₂ (230°C) de 1,5 g/10 min. CE5 es el RB801CF-01 de calidad comercial disponible de Borealis AG, Austria y es un copolímero al azar de propileno-etileno ZN que tiene una temperatura de fusión de 140°C y una MFR₂ (230°C) de 1,9 g/10 min.

10 Con muestras de moldeo por inyección, la opacidad del ejemplo IE1 de la invención era mucho mejor que la del CE3 de referencia pero no tan buena como la del CE5 de referencia. Esta tendencia cambió cuando los materiales se usaron en el procedimiento de EBM. En este caso, el ejemplo IE1 de la invención permitió la producción de botellas mediante EBM finas no esterilizadas (con grosor de pared de 0,3 mm) con propiedades ópticas (medidas por medio del factor de aspecto de botella BAF = brillo*claridad/opacidad) que eran mucho mejores que las de ambos ejemplos comparativos CE3 y CE5. Tal como se esperaba, después de la esterilización (121°C/30 min para IE1, CE4 y CE5, 112°C/1 hora para CE3) la opacidad aumentó para los tres ejemplos comparativos y el brillo disminuyó para los ejemplos comparativos CE4 y CE5. Los ejemplos comparativos CE3 y CE4 mostraron un valor de BAF de alrededor de 100 después de la esterilización, mientras que el valor de BAF para el ejemplo comparativo CE5 era de alrededor de 60 después de la esterilización. Por tanto, el valor de BAF disminuyó significativamente para los ejemplos comparativos CE3 a CE5 después de la esterilización.

20 Sorprendentemente, la esterilización tenía un efecto muy diferente sobre el ejemplo IE1 de la invención. La opacidad se redujo a la mitad mientras que el brillo casi se dobló. El BAF final de las botellas esterilizadas mejoró por tanto drásticamente de modo que finalmente tenía un valor de alrededor de 334. Adicionalmente, debido a su bajo contenido en compuestos solubles en C6, el material de la invención es adecuado para aplicaciones de BFS según la Farmacopea Europea 3.1.3.

REIVINDICACIONES

1. Artículo moldeado por soplado que comprende una composición de copolímero de propileno (P), la composición de copolímero de propileno (P) comprende
- 5 (a) un copolímero de propileno (A) que tiene un contenido en comonomero del 0,1 al 2,5% en moles, los comonomeros son α -olefinas C₅ a C₁₂, y
- (b) un copolímero de propileno (B) que tiene un contenido en comonomero del 1,0 al 7,0% en moles, los comonomeros son α -olefinas C₅ a C₁₂,
- en el que además
- 10 (i) el contenido en comonomero en el copolímero de propileno (A) es inferior en comparación con el contenido en comonomero en el copolímero de propileno (B),
- (ii) la composición de copolímero de propileno (P) tiene un contenido en comonomero del 0,4 al 5,0% en moles, los comonomeros son α -olefinas C₅ a C₁₂.
2. Artículo moldeado por soplado según la reivindicación 1, en el que el copolímero de propileno (A) tiene
- (a) un contenido en comonomero del 0,1 al 1,5% en moles, los comonomeros son α -olefinas C₅ a C₁₂, y/o
- 15 (b) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,1 a 10,0 g/10 min, y/o
- (c) un contenido soluble en xileno (XCS) determinado a 23°C según la norma ISO 6427 de $\leq 10,0\%$ en peso.
3. Artículo moldeado por soplado según la reivindicación 1 ó 2, en el que el copolímero de propileno (B) tiene
- (a) un contenido en comonomero del 1,5 al 5,0% en moles, los comonomeros son α -olefinas C₅ a C₁₂, y/o
- 20 (b) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min, y/o
- (c) un contenido soluble en xileno (XCS) determinado a 23°C según la norma ISO 6427 de $\leq 10,0\%$ en peso.
4. Artículo moldeado por soplado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de copolímero de propileno (P) tiene
- 25 (a) un contenido en comonomero del 0,6 al 4,0% en moles, los comonomeros son α -olefinas C₅ a C₁₂, y/o
- (b) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min, y/o
- (c) un contenido soluble en xileno (XCS) determinado a 23°C según la norma ISO 6427 de $\leq 10,0\%$ en peso.
5. Artículo moldeado por soplado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los comonomeros
- 30 (a) del copolímero de propileno (A) y del copolímero de propileno (B) se seleccionan independientemente del grupo de α -olefina C₅, α -olefina C₆, α -olefina C₇, α -olefina C₈, α -olefina C₉, α -olefina C₁₀, α -olefina C₁₁ y α -olefina C₁₂, o
- (b) del copolímero de propileno (A) y del copolímero de propileno (B) son iguales y se seleccionan del grupo de α -olefina C₅, α -olefina C₆, α -olefina C₇, α -olefina C₈, α -olefina C₉, α -olefina C₁₀, α -olefina C₁₁ y α -olefina C₁₂.
- 35 6. Artículo moldeado por soplado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de copolímero de propileno (P) es un copolímero de propileno-1-hexeno.
7. Artículo moldeado por soplado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la razón MFR (A)/MFR (P) está en el intervalo de 0,1 a 1,5,

en el que

MFR (A) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] medida según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (A),

5 MFR (P) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] medida según la norma ISO 1133 de la composición de copolímero de propileno (P).

8. Artículo moldeado por soplado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la razón MFR (A)/MFR (B) está en el intervalo de 0,05 a 1,5,

en el que

10 MFR (A) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] medida según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (A),

MFR (B) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] medida según la norma ISO 1133 del copolímero de propileno (B).

9. Artículo moldeado por soplado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que com (P) / com (A) está en el intervalo de 1,0 a 6,0,

15 en el que

com (A) es el contenido en comonómero del copolímero de propileno (A) dado en tanto por ciento en moles [% en moles],

com (P) es el contenido en comonómero de la composición de copolímero de propileno (P) dado en tanto por ciento en moles [% en moles].

20 10. Artículo moldeado por soplado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que

(a) el artículo moldeado por soplado comprende la composición de copolímero de propileno (P) en una cantidad de al menos el 75,0% en peso, basándose en el peso total del artículo moldeado por soplado, y/o

(b) la razón en peso entre el copolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno (B) [(A)/(B)] está en el intervalo de 20/80 a 80/20.

25 11. Artículo moldeado por soplado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el artículo moldeado por soplado es un artículo moldeado por extrusión y soplado.

12. Artículo moldeado por soplado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el artículo moldeado por soplado tiene

30 (a) un factor de aspecto de botella (BAF) antes de la esterilización de inecuación (I), más preferiblemente de inecuación (Ia), aún más preferiblemente de inecuación (Ib),

$$BAF > 65 \quad (I),$$

$$65 < BAF \leq 200 \quad (Ia),$$

$$68 < BAF \leq 160 \quad (Ib)$$

y/o

35 (b) un factor de aspecto de botella (BAF) después de la esterilización de inecuación (II), más preferiblemente de inecuación (IIa), aún más preferiblemente de inecuación (IIb),

$$BAF > 125 \quad (II),$$

$$125 < BAF \leq 450 \quad (\text{IIa}),$$

$$200 < BAF \leq 400 \quad (\text{IIb})$$

en las que

BAF se define como:

$$5 \quad BAF = \frac{C \times G}{H}$$

en la que

H es el valor de opacidad

C es el valor de claridad,

G es el valor de brillo,

10 en la que además la opacidad, la claridad y el brillo se determinan según la norma ASTM D 1003-07 en una muestra de prueba cortada de una botella que tiene un grosor de pared de 0,3 mm preparada a partir de la composición de copolímero de propileno (P).

13. Artículo moldeado por extrusión y soplado según la reivindicación 11 ó 12, en el que el artículo moldeado por extrusión y soplado es una botella o un recipiente.

15 14. Uso de una composición de copolímero de propileno (P) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11 para mejorar el equilibrio de impacto-rigidez y/o el factor de aspecto de botella de un artículo moldeado por soplado (extrusión), como una botella moldeada por extrusión y soplado o un recipiente moldeado por extrusión y soplado.

20 15. Uso según la reivindicación 14, en el que la mejora se logra cuando el artículo moldeado por soplado (extrusión) tiene

(a) un factor de aspecto de botella (BAF) antes de la esterilización de inecuación (I), más preferiblemente de inecuación (Ia), aún más preferiblemente de inecuación (Ib),

$$BAF > 65 \quad (\text{I}),$$

$$65 < BAF \leq 200 \quad (\text{Ia}),$$

$$25 \quad 68 < BAF \leq 160 \quad (\text{Ib})$$

y/o

(b) un factor de aspecto de botella (BAF) después de la esterilización de inecuación (II), más preferiblemente de inecuación (IIa), aún más preferiblemente de inecuación (IIb),

$$BAF > 125 \quad (\text{II}),$$

$$30 \quad 125 < BAF \leq 450 \quad (\text{IIa}),$$

$$200 < BAF \leq 400 \quad (\text{IIb})$$

en las que

BAF se define como:

$$BAF = \frac{C \times G}{H}$$

en la que

5 H es el valor de opacidad

C es el valor de claridad,

G es el valor de brillo,

10 en la que además la opacidad, la claridad y el brillo se determinan según la norma ASTM D 1003-07 en una muestra de prueba cortada de una botella que tiene un grosor de pared de 0,3 mm preparada a partir de la composición de copolímero de propileno (P).