

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 503**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

B29C 45/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012 E 12809784 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2794689**

54 Título: **Copolímero de propileno para películas o artículos moldeados por inyección**

30 Prioridad:

23.12.2011 EP 11195493

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

20.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 574 503 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímero de propileno para películas o artículos moldeados por inyección

La presente invención se refiere a un nuevo copolímero de propileno blando así como a artículos preparados a partir del mismo.

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

10
15 Se describe un copolímero de propileno heterofásico blando específico en el documento WO 2008/141934 A1. Este copolímero de propileno heterofásico tiene una temperatura de fusión bastante baja, que es perjudicial con vista a su esterilización.

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

20 Por consiguiente, el objeto de la presente invención es proporcionar un copolímero de propileno heterofásico blando con buenas propiedades ópticas en particular después de la esterilización. Además, el copolímero de propileno heterofásico mostrará resistencia a la temperatura y buena fluidez.

25 El hallazgo de la presente invención es proporcionar un copolímero de propileno heterofásico con contenido en comonomero y contenido en componentes solubles en xileno frío (XCS) bastante altos, en el que la fracción soluble en xileno frío se caracteriza por un alto contenido en propileno. Especialmente pueden conseguirse buenos resultados en caso de que la viscosidad intrínseca de los componentes solubles en xileno frío (XCS) sea bastante alta.

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

30 (a) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 2,5 a 12,0 g/10 min,

(b) un contenido en comonomero en el intervalo de más del 7,5 al 12,0% en peso, y

(c) un contenido en componentes solubles en xileno frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) en el intervalo del 20,0 al 45,0% en peso,

35 en el que además el contenido en comonomero de fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 16,0 al 28,0% en peso.

Preferiblemente, la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno tiene un contenido en comonomero en el intervalo del 1,5 al 6,0% en peso y/o la viscosidad intrínseca (VI) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno es de al menos 1,8 dl/g, más preferiblemente en el intervalo igual a o de más de 1,8 a inferior a 3,0 dl/g.

40 Se ha encontrado sorprendentemente que tal copolímero de propileno tiene un bajo módulo de flexión, alta resistencia al impacto y buenas propiedades ópticas antes y después de la esterilización.

A continuación, se define la invención con más detalle.

45 El copolímero de propileno comprende, aparte de propileno, también comonomeros. Preferiblemente, el copolímero de propileno comprende, aparte de propileno, etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂. Por consiguiente, el término "copolímero de propileno" según esta invención se entiende como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste en, unidades derivables de (a) propileno y (b) etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂.

Por tanto, el copolímero de propileno según esta invención comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , en particular etileno y/o α -olefinas C_4 a C_8 , por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno.

5 Preferiblemente, el copolímero de propileno según esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno de esta invención comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno según esta invención comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

10 Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno tiene preferiblemente un contenido en comonómero total bastante alto que contribuye a la blandura del material. Por tanto, se requiere que el contenido en comonómero del copolímero de propileno sea de al menos el 7,5% en peso, preferiblemente esté en el intervalo del 7,5 al 12,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo igual o superior a del 8,0 al 11,0% en peso, como superior a del 8,0 al 11,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 8,2 al 10,5% en peso.

15 El copolímero de propileno de la presente invención puede definirse además mediante la cantidad de comonómeros dentro de la fracción soluble en xileno frío (XCS). Por consiguiente, se prefiere que el contenido en comonómero en la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno sea bastante moderado. Por tanto, se aprecia que el contenido en comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 16,0 al 28,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 18,0 al 26,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 19,0 al 25,0% en peso, todavía aún más preferiblemente en el intervalo del 20,0 al 24,0% en peso.

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

Considerando la información proporcionada anteriormente, se prefiere que el copolímero de propileno satisfaga la inecuación (I), más preferiblemente la inecuación (Ia), aún más preferiblemente la inecuación (Ib), todavía más preferiblemente la inecuación (Ic),

30
$$\frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \leq 0,70, \quad (I)$$

$$\frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \leq 0,60, \quad (Ia)$$

$$0,30 \leq \frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \leq 0,70, \quad (Ib)$$

$$0,35 \leq \frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \leq 0,60, \quad (Ic)$$

en las que

35 $Co \text{ (total)}$ es el contenido en comonómero [% en peso] del copolímero de propileno

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

40 En una realización adicional preferida, el copolímero de propileno se define adicional o alternativamente más bien mediante el contenido en comonómero global en su fracción soluble en xileno frío (XCS). Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno satisfaga la inecuación (II), más preferiblemente la inecuación (IIa), aún más preferiblemente la inecuación (IIb),

$$\frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \leq 0,35, \quad (\text{II})$$

$$0,22 \leq \frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \leq 0,33, \quad (\text{IIa})$$

$$0,25 \leq \frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \leq 0,30, \quad (\text{IIb})$$

en las que

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

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

Además, se aprecia que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno se especifica mediante su viscosidad intrínseca. Un bajo valor de viscosidad intrínseca (VI) refleja un bajo peso molecular promedio en peso. Para la presente invención, se requiere preferiblemente que la fracción soluble en xileno frío (XCS) de copolímero de propileno tenga una viscosidad intrínseca (VI) medida según la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) igual o superior a 1,8 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 1,8 a inferior a 3,0 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,8 a 2,7 dl/g, como en el intervalo de 1,9 a 2,6 dl/g.

Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno tiene una fracción soluble en xileno frío en el intervalo del 20 al 45% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 23 al 40% en peso, todavía aún más preferiblemente en el intervalo del 25 al 39% en peso. La parte restante del copolímero de propileno que no es soluble en xileno frío es la fracción insoluble en frío (XCI) que se define adicionalmente a continuación.

Por consiguiente, se prefiere que el contenido en comonomero en la fracción insoluble en frío (XCI) del copolímero de propileno esté en el intervalo del 1,5 al 6,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 2,0 al 5,5% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 2,5 al 5,5% en peso, todavía aún más preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 5,0% en peso.

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

Además, se aprecia que la fracción insoluble en xileno frío (XCI) de copolímero de propileno tiene una viscosidad intrínseca (VI) medida según la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) igual o superior a 1,8 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 1,8 a inferior a 3,0 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,8 a 2,7 dl/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,9 a 2,6 dl/g, como en el intervalo de 2,0 a 2,5 dl/g.

También deben equilibrarse las propiedades entre la fracción soluble en xileno frío (XCS) y la fracción insoluble en xileno frío (XCI).

30 Por consiguiente, se prefiere que la viscosidad intrínseca en la fracción soluble en xileno frío (XCS) y en la fracción insoluble en xileno frío (XCI) sean bastante similares. Por tanto, se prefiere que el copolímero de propileno satisfaga la inecuación (III), más preferiblemente la inecuación (IIIa), aún más preferiblemente la inecuación (IIIb),

$$0,80 \leq \frac{VI \text{ (XCS)}}{VI \text{ (XCI)}} \leq 1,30, \quad (\text{III})$$

$$0,85 \leq \frac{VI \text{ (XCS)}}{VI \text{ (XCI)}} \leq 1,25, \quad (\text{IIIa})$$

$$0,90 \leq \frac{VI \text{ (XCS)}}{VI \text{ (XCI)}} \leq 1,20, \quad (\text{IIIb})$$

en las que

VI (XCS) es la viscosidad intrínseca (VI) [dl/g] de los componentes solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno,

5 VI (XCI) es la viscosidad intrínseca (VI) [dl/g] de los componentes insolubles en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno.

Además, se prefiere que el contenido en comonomero en ambas fracciones esté en una razón específica entre sí. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno satisfaga la inecuación (VI), más preferiblemente la inecuación (IVa), aún más preferiblemente la inecuación (IVb),

$$4,9 \leq \frac{Co(XCS)}{Co(XCI)} \leq 6,6, \quad (IV)$$

10 $5,0 \leq \frac{Co(XCS)}{Co(XCI)} \leq 6,5, \quad (IVa)$

$$5,1 \leq \frac{Co(XCS)}{Co(XCI)} \leq 6,3, \quad (IVb)$$

en las que

Co (XCS) es el contenido en comonomero [% en peso] de los componentes solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno,

15 Co (XCI) es el contenido en comonomero [% en peso] de los componentes insolubles en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno.

Preferiblemente, se desea que el copolímero de propileno sea termodinámicamente estable, de modo que por ejemplo pueda llevarse a cabo un proceso de esterilización térmica. Por consiguiente, se aprecia que el copolímero de propileno tiene una temperatura de fusión de al menos 145°C, más preferiblemente en el intervalo de 145 a 160°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 150 a 159°C, como en el intervalo de 150 a 158°C.

20 El copolímero de propileno según esta invención puede tener una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 2,5 a 12,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 10,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 8,5 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 5,0 g/10 min. En caso de que el copolímero de propileno se use como material de película soplado, tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 2,5 a 4,5 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 4,0 g/10 min. A su vez, en caso de que el copolímero de propileno se use para moldeo por inyección o de película colada, se prefiere que la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) esté en el intervalo de 3 a 12 g/10 min, como en el intervalo de 4 a 10 g/10 min.

30 El presente copolímero de propileno se caracteriza además especialmente por sus propiedades mecánicas y ópticas específicas.

Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno tenga un módulo de flexión medido según la norma ISO 178 de no más de 600 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 200 a 600 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 250 a 550 MPa, lo más preferiblemente en el intervalo de 350 a 540 MPa.

35 En una realización preferida, el copolímero de propileno tiene un buen comportamiento frente al impacto. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno tenga

(a) una resistencia al impacto determinada según la norma ISO 179 / 1eA a 23°C de al menos 60,0 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 60,0 a 95,0 kJ/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 62,0 a 90,0 kJ/m², y/o

40 (b) una resistencia al impacto determinada según la norma ISO 179 /1eA a -20°C de al menos 4,5 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 4,5 a 8,0 kJ/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 4,6 a 7,5 kJ/m².

Adicional y/o alternativamente, el copolímero de propileno tiene preferiblemente

(a) una turbidez antes de la esterilización determinada según la norma ASTM D 1003-07 (placas moldeadas por inyección de 60x60x1 mm³) inferior al 50%, más preferiblemente del 20 al 50%, aún más preferiblemente del 25 a inferior al 50%, y/o

5 (b) una turbidez después de la esterilización determinada según la norma ASTM D 1003-07 (placas moldeadas por inyección de 60x60x1 mm³) inferior al 65%, más preferiblemente del 25 a inferior al 65%, aún más preferiblemente del 35 al 63%, y/o

(c) una turbidez antes de la esterilización determinada según la norma ASTM D1003-00 (película colada de 50 µm) inferior al 15%, más preferiblemente del 5 a inferior al 15%, aún más preferiblemente del 6 al 12%, y/o

10 (d) una turbidez después de la esterilización determinada según la norma ASTM D 1003-00 (película colada de 50 µm) inferior al 20%, más preferiblemente del 8 a inferior al 20%, aún más preferiblemente del 10 al 16%.

Tal como se indicó anteriormente, el presente copolímero de propileno se caracteriza por una cantidad bastante alta de una fracción soluble en xileno frío (XCS). Por otro lado, el copolímero de propileno se caracteriza también preferiblemente por una cantidad bastante alta de una fracción cristalina que funde a alta temperatura. Por consiguiente, el presente copolímero de propileno es una mezcla de un polímero cristalino y material amorfo. Un polímero de este tipo se clasifica como copolímero de propileno heterofásico. Un copolímero de propileno heterofásico comprende una matriz de polímero, como un polipropileno (semi)cristalino, en la que se dispersa el material amorfo, como un copolímero elastomérico de propileno. Por tanto, en una realización preferida, el presente copolímero de propileno es copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Más precisamente, el presente copolímero de propileno es copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno al azar (R-PP) y dispersado en la misma un copolímero elastomérico de propileno (E). Por tanto, la matriz (M) contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no forman parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico de propileno (E). El término "inclusión" según esta invención indicará preferiblemente que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), dichas inclusiones son visibles, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis termo-mecano-dinámico (DMTA). Específicamente, en DMTA puede identificarse la presencia de una estructura multifásica mediante la presencia de dos temperaturas de transición vítrea distintas.

Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según esta invención comprende como componentes de polímero únicamente el copolímero de propileno al azar (R-PP) y el copolímero elastomérico de propileno (E). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede contener además aditivos pero no otro polímero en una cantidad que supere el 5% en peso, más preferiblemente que supere el 3% en peso, como que supere el 1% en peso, basándose en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total. Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno que es un subproducto de reacción obtenido mediante la preparación de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) (véase en detalle más adelante). Por consiguiente, se aprecia en particular que el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contiene únicamente el copolímero de propileno al azar (R-PP), el copolímero elastomérico de propileno (E) y opcionalmente polietileno en cantidades tal como se mencionan en este párrafo.

Preferiblemente, la razón en peso entre la matriz (M), es decir el copolímero de propileno al azar (R-PP), y el copolímero elastomérico de propileno (E) es de 45/55 a 80/20, más preferiblemente de 50/50 a 75/25, aún más preferiblemente de 52/48 a 70/30.

A continuación, el copolímero de propileno al azar (R-PP) y el copolímero elastomérico de propileno (E) se definen más precisamente.

El copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno al azar (R-PP) según esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno al azar (R-PP) de esta invención comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

El contenido en comonómero del copolímero de propileno al azar (R-PP) está preferiblemente en el intervalo del 1,0 al 9,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 1,5 al 8,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 1,5 al 7,5% en peso, como en el intervalo del 2,0 al 7,0% en peso.

Además, se aprecia que el copolímero de propileno satisface la inecuación (V), más preferiblemente la inecuación (Va), aún más preferiblemente la inecuación (Vb), todavía más preferiblemente la inecuación (Vc), todavía aún más preferiblemente la inecuación (Vd),

$$\frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1,5, \quad (V)$$

$$5 \quad \frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1,8, \quad (Va)$$

$$5,0 \leq \frac{Co (total)}{Co (RPP)} \leq 1,5, \quad (Vb)$$

$$4,5 \leq \frac{Co (total)}{Co (RPP)} \leq 1,7, \quad (Vc)$$

$$4,4 \leq \frac{Co (total)}{Co (RPP)} \leq 1,8, \quad (Vd)$$

en las que

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

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

15 El término "al azar" indica que los comonomeros del copolímero de propileno al azar (R-PP), así como de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) están distribuidos al azar dentro de los copolímeros de propileno. El término al azar se entiende según la IUPAC (Glosario de términos básicos en ciencia de polímeros; recomendaciones de la IUPAC 1996).

20 El contenido en comonomero de la matriz (M), es decir del copolímero de propileno al azar (R-PP), tiene también un impacto sobre la cantidad de componentes solubles en xileno frío en la matriz (M). Por tanto, se prefiere que la cantidad de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la matriz (M), es decir del copolímero de propileno al azar (R-PP), esté preferiblemente en el intervalo del 3,5 al 15,0% en peso, todavía más preferiblemente esté en el intervalo del 4,0 al 12,0% en peso.

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

30 Por tanto, se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) tenga un contenido en comonomero igual o inferior al 5,0% en peso, más preferiblemente igual o inferior al 4,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 5,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 4,0% en peso, como en el intervalo del 1,0 al 3,5% en peso.

35 Como el comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) es preferiblemente bastante bajo, también sus componentes solubles en xileno frío (XCS) son comparativamente bajos. Por tanto, se prefiere que la cantidad de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) sea igual o inferior al 12,0% en peso, más preferiblemente esté en el intervalo del 3,0 al 12,0% en peso, todavía más preferiblemente esté en el intervalo del 4,0 al 11,0% en peso, aún más preferiblemente esté en el intervalo del 5,0 al 10,0% en peso, como en el intervalo del 4,5 al 9,0% en peso. Los valores de componentes solubles en xileno frío (XCS) proporcionados en este párrafo son especialmente aplicables antes de la reducción de la viscosidad tal como se menciona en detalle a continuación.

Por otro lado, la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene preferiblemente un contenido en

comonomero de al menos el 0,5% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 20,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 1,0 al 19,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 1,5 al 18,0% en peso.

5 Los comonomeros de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), respectivamente, copolimerizables con propileno son etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), respectivamente, comprenden, especialmente consisten en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), respectivamente, comprenden, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) comprenden los mismos comonomeros, es decir etileno únicamente.

15 Preferiblemente, la razón en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) es de 20/80 a 80/20, más preferiblemente de 30/70 a 70/30.

20 Tal como se mencionó anteriormente, un componente adicional del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es el copolímero elastomérico de propileno (E) dispersado en la matriz (M), es decir en el copolímero de propileno al azar (R-PP). Con respecto a los comonomeros usados en el copolímero elastomérico de propileno (E) se hace referencia a la información proporcionada por el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y el copolímero de propileno al azar (R-PP), respectivamente. Por consiguiente, el copolímero elastomérico de propileno (E) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonomeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero elastomérico de propileno (E) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero elastomérico de propileno (E) comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. Por tanto en una realización especialmente preferida, el copolímero elastomérico de propileno (E) comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente. Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno al azar (R-PP) y el copolímero elastomérico de propileno (E) comprendan los mismos comonomeros. Por consiguiente, en una realización específica, el copolímero de propileno al azar (RPP) y el copolímero elastomérico de propileno (E) comprenden propileno y etileno únicamente.

30 El contenido en comonomero del copolímero elastomérico de propileno (E) es preferiblemente de no más del 30,0% en peso, más preferiblemente de no más del 25% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 14,0 al 26,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 15,0 al 25,0% en peso.

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

La presente invención no se refiere únicamente al presente copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), sino también a películas preparadas a partir del mismo.

40 Se distingue entre películas no orientadas y orientadas (véase por ejemplo Polypropylene Handbook, Nello Pasquini, 2ª edición, Hanser). Las películas orientadas son normalmente películas orientadas biaxialmente, mientras que las películas no orientadas son películas coladas o sopladas. Por consiguiente, una película no orientada no se estira intensamente en la dirección de la máquina y transversal tal como hacen las películas orientadas. Por tanto, la película no orientada según esta invención no es una película orientada biaxialmente. Preferiblemente, la película no orientada según la presente invención es una película soplada o película colada, prefiriéndose esta última.

50 Por consiguiente, en una realización adicional, la presente invención se refiere a una película, preferiblemente a una película no orientada, que comprende al menos el 70% en peso, preferiblemente que comprende al menos el 80% en peso, más preferiblemente que comprende al menos el 90% en peso, todavía más preferiblemente que comprende al menos el 95% en peso, aún más preferiblemente que comprende al menos el 99% en peso, del presente copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). En una realización preferida, la película, preferiblemente la película no orientada, consiste en el copolímero de propileno, es decir consiste en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Este película puede ser una película de una sola capa o puede ser una capa, más preferiblemente una capa de núcleo, de una película multicapa. Por consiguiente, el término "película" cubre también una capa de una película multicapa. En caso de que la presente película sea una
55 capa de una película multicapa, se prefiere que la película multicapa comprenda, preferiblemente consista en, tres capas, en el que la película de la presente invención es preferiblemente la capa de núcleo.

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

5 Normalmente tales películas, como películas multicapa, en particular películas de tres capas, en las que la presente película es preferiblemente la capa de núcleo de las películas multicapa, se usan como sobres y/o bolsas. Por consiguiente, la presente invención también se refiere a sobres y bolsas producidos a partir de la presente película.

10 En una realización adicional la presente invención también se refiere a artículos moldeados por inyección que comprenden al menos el 70% en peso, preferiblemente que comprenden al menos el 80% en peso, más preferiblemente que comprenden al menos el 90% en peso, todavía más preferiblemente que comprenden al menos el 95% en peso, aún más preferiblemente que comprenden al menos el 99% en peso, del presente copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). En una realización preferida, los artículos moldeados por inyección consisten en el copolímero de propileno, es decir consisten en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Artículos típicos son tapas, cierres, jeringas (pequeñas), frascos (pequeños), como frascos para polvo y comprimidos.

15 El presente copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se obtiene preferiblemente mediante un procedimiento específico. Por consiguiente, el presente copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se obtiene preferiblemente mediante un procedimiento de polimerización secuencial que comprende las etapas de

20 (a) polimerizar en un primer reactor (R1) propileno y etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , preferiblemente etileno, obteniendo una primera fracción de polímero, es decir una primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1),

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

25 (c) polimerizar en dicho segundo reactor (R2) en presencia de la primera fracción de polímero, es decir de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1), propileno y etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , preferiblemente etileno, obteniendo una segunda fracción de polímero, es decir una segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), la primera fracción de copolímero y la segunda fracción de polímero forman una primera mezcla, es decir el copolímero de propileno al azar (R-PP),

(d) transferir dicha primera mezcla, el copolímero de propileno al azar (R-PP), a un tercer reactor (R3),

30 (e) polimerizar en dicho tercer reactor (R3) en presencia de la primera mezcla, es decir el copolímero de propileno al azar (R-PP), propileno y etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , preferiblemente etileno, obteniendo una tercera fracción de polímero, dicha tercera fracción de polímero es preferiblemente la primera fracción del copolímero elastomérico de propileno (E); la tercera fracción de polímero y la primera mezcla, es decir el copolímero de propileno al azar (R-PP), forman una segunda mezcla,

(f) transferir dicha segunda mezcla a un cuarto reactor (R4),

35 (g) polimerizar en dicho cuarto reactor (R4) en presencia de la segunda mezcla propileno y etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , preferiblemente etileno, obteniendo una cuarta fracción de polímero, dicha cuarta fracción de polímero es preferiblemente la segunda fracción del copolímero elastomérico de propileno (E); la cuarta fracción de polímero y la segunda mezcla forman el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),

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

40 (i) opcionalmente reducir la viscosidad de dicho copolímero de propileno, es decir dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

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

45 El término "procedimiento de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se produce en al menos cuatro reactores, preferiblemente en cuatro reactores, conectados en serie. Por consiguiente, el presente procedimiento comprende al menos un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), un tercer reactor (R3) y un cuarto reactor (R4). El término "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por tanto en caso de que el procedimiento consista en cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el procedimiento global

comprenda por ejemplo una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consisten en" es únicamente una formulación cerrada en vista de los reactores de polimerización principal.

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

Los comonómeros preferidos usados en el primer reactor (R1) son los mismos tal como se indicaron anteriormente, para la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1). Por consiguiente, comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica, el comonómero es etileno.

10 Preferiblemente, la razón en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) es de 20/80 a 80/20, más preferiblemente de 30/70 a 70/30.

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

En el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) obteniendo de ese modo el copolímero de propileno al azar (R-PP).

20 Los comonómeros preferidos usados en el segundo reactor (R2) son los mismos tal como se indicaron anteriormente, para el primer reactor (R1). Por consiguiente, comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica, el comonómero es etileno.

La segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene preferiblemente un contenido en comonómero de al menos el 0,5% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 20,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 1,0 al 19,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 1,5 al 18,0% en peso.

25 Por tanto, el contenido en comonómero global en el segundo reactor (R2), es decir el contenido en comonómero del copolímero de propileno al azar (R-PP), está preferiblemente en el intervalo del 1,0 al 9,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 1,5 al 8,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 1,5 al 7,5% en peso, como en el intervalo del 2,0 al 7,0% en peso.

30 Los comonómeros del copolímero de propileno al azar (R-PP), de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y de la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) copolimerizables con propileno son etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno al azar (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1), y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) comprenden, especialmente consisten en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno al azar (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) comprenden, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno al azar (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) comprenden los mismos comonómeros, es decir etileno únicamente.

40 Además la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1), es decir el polímero del primer reactor (R1), tiene preferiblemente una fracción soluble en xileno frío (XCS) igual o inferior al 12,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 12,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 4,0 al 11,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 5,0 al 10,0% en peso, todavía aún más preferiblemente en el intervalo del 4,5 al 9,0% en peso.

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

50 Por consiguiente, el contenido global en componentes solubles en xileno frío (XCS) en el segundo reactor, es decir la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno al azar (R-PP), está preferiblemente en el intervalo del 3,5 al 15,0% en peso, todavía más preferiblemente está en el intervalo del 4,0 al 12,0% en peso.

Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) tiene preferiblemente una velocidad

de flujo del fundido MFR_2 (230°C) en el intervalo de 0,5 a 3,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 3,0 g/10 min.

5 Por otro lado, la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), es decir el polímero producido en el segundo reactor (R2), tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR_2 (230°C) en el intervalo de 0,4 a 3,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 2,5 g/10 min.

Por consiguiente, la velocidad de flujo del fundido global MFR_2 (230°C) en el segundo reactor, es decir la velocidad de flujo del fundido MFR_2 (230°C) del copolímero de propileno al azar (R-PP), preferiblemente está en el intervalo de 0,5 a 3,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 3,0 g/10 min.

10 Por tanto después del segundo reactor (R2) se obtiene la matriz (M), es decir el copolímero de propileno al azar (R-PP), del copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Esta matriz (M) se transfiere posteriormente al tercer reactor (R3) en el que se produce la primera fracción del copolímero elastomérico de propileno (E) (etapa (e)).

15 Los comonómeros preferidos usados en el tercer reactor (R3) son los mismos tal como se indicaron anteriormente, para el primer reactor (R1). Por consiguiente, comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica, el comonómero es etileno.

20 La segunda mezcla obtenida comprende la matriz (M) en la que se dispersa la primera fracción del copolímero de propileno elastomérico (E). Dicha segunda mezcla tiene preferiblemente un contenido en comonómero que es mayor que el contenido en comonómero del segundo reactor (R2). Por otro lado, el contenido en comonómero no debe ser demasiado alto. Por tanto, se prefiere que el contenido en comonómero de la segunda mezcla, es decir después de la etapa (e), no sea de más del 20,0% en peso, preferiblemente en el intervalo del 4,0 al 20,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 5,0 al 18,0% en peso.

25 Otro rasgo característico de la segunda mezcla es su contenido en componentes solubles en xileno frío (XCS). Por consiguiente, se aprecia que la segunda mezcla tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) de al menos el 22% en peso, más preferiblemente de al menos el 25% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 22 al 50% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 25 al 45% en peso, todavía aún más preferiblemente en el intervalo del 27 al 42% en peso.

El contenido en comonómero en la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la segunda mezcla es preferiblemente de al menos el 16,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 16,0 al 28,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 18,0 al 26,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 20,0 al 25,0% en peso.

30 En la etapa (f) la segunda mezcla se transfiere al cuarto reactor (R4). En el cuarto reactor (R4), se produce la segunda fracción del copolímero elastomérico de propileno (E) (etapa (g)).

Los comonómeros preferidos usados en el cuarto reactor (R4) son los mismos tal como se indicaron anteriormente para el primer reactor (R1). Por consiguiente, comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica, el comonómero es etileno.

35 El polímero así obtenido es el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), de la presente invención.

Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) después de la etapa (g) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR_2 (230°C) en el intervalo de 0,5 a 2,0 g/10 min, como del 0,5 al 1,9 g/10 min.

40 Se prefiere que el contenido en comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) después de la etapa (g), es decir el contenido en comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno, es decir del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), esté en el intervalo del 16,0 al 28,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 18,0 al 26,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 20,0 al 25,0% en peso.

45 La cantidad de componentes solubles en xileno frío (XCS) en la segunda mezcla y en el copolímero de propileno después de la etapa (g) es más o menos la misma. Lo mismo sigue siendo cierto para las viscosidades intrínsecas de las fracciones solubles en xileno frío (XCS) respectivas.

50 Por consiguiente, el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) de al menos el 25% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 25 al 50% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 25 al 45% en peso, todavía aún más preferiblemente en el intervalo del 27 al 41% en peso.

Además, la viscosidad intrínseca (VI) medida según la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de copolímero de propileno después de la etapa (g) es preferiblemente igual o inferior a 3,7 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 1,6 a inferior a 3,5 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,8 a inferior a 3,5 dl/g.

- 5 Con respecto a la temperatura de fusión del copolímero de propileno, es decir del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), después de la etapa (g) se hace referencia a la información proporcionada anteriormente.

Preferiblemente, la razón en peso entre la matriz (M), es decir el copolímero de propileno al azar (R-PP), después de la etapa (c) y el copolímero elastomérico de propileno (E) producido en las etapas (e) a (g) es de 45/55 a 80/20, más preferiblemente de 50/50 a 75/25, aún más preferiblemente de 52/48 a 70/30.

- 10 Después de la etapa (g), el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), puede someterse opcionalmente a una etapa de reducción de la viscosidad (etapa (i)) obteniendo de ese modo un copolímero de propileno, es decir un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), con velocidad de flujo del fundido mejorada. La reducción de la viscosidad puede llevarse a cabo de cualquier manera conocida, pero normalmente la presente invención prevé la reducción química de la viscosidad usando un agente de reducción de la viscosidad de peróxidos. Agentes de reducción de la viscosidad típicos son 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperoxi)hexano (DHBP) (por ejemplo vendido con los nombres comerciales Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperoxi)3-hexino (DYBP) (por ejemplo vendido con los nombres comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), peróxido de dicumilo (DCUP) (por ejemplo vendido con los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), peróxido de di-terc-butilo (DTBP) (por ejemplo vendido con los nombres comerciales Trigonox B y Luperox Di), peróxido de terc-butil-cumilo (BCUP) (por ejemplo vendido con los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis(terc-butilperoxiisopropil)benceno (DIPP) (por ejemplo vendido con los nombres comerciales Perkadox 14S y Luperox DC). Las cantidades adecuadas de peróxido que han de emplearse según la presente invención las conoce en principio el experto y pueden calcularse fácilmente basándose en la cantidad de copolímero de propileno de la etapa (g) que va a someterse a reducción de la viscosidad, el valor de MFR₂ (230°C) del copolímero de propileno de la etapa (g) que va a someterse a reducción de la viscosidad y la MFR₂ objetivo deseada (230°C) del producto que va a obtenerse. Por consiguiente, cantidades típicas de agente de reducción de la viscosidad de peróxido son de desde el 0,005 hasta el 0,5% en peso, más preferiblemente de desde el 0,005 hasta el 0,2% en peso, basándose en la cantidad de copolímero de propileno empleada.

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

- 35 Debido a la reducción de la viscosidad, se ven afectadas la velocidad de flujo del fundido, la cantidad de componentes solubles en xileno frío (XCS) y la viscosidad intrínseca (VI) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno, es decir del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por otro lado, no se ven afectados la temperatura de fusión, el contenido en comonomero total y el contenido en comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno, es decir del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por tanto, el copolímero de propileno no sometido a reducción de la viscosidad (tras la etapa (g)) y el copolímero de propileno sometido a reducción de la viscosidad (tras la etapa (i)) tienen la misma temperatura de fusión, el mismo contenido en comonomero total y el mismo contenido en comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS). Por tanto, con respecto a estas realizaciones, se hace referencia a la información proporcionada anteriormente.

- 45 El copolímero de propileno sometido a reducción de la viscosidad tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido, una fracción soluble en xileno frío (XCS) y una viscosidad intrínseca (VI) tal como se especificaron anteriormente para el copolímero de propileno distintas de las del copolímero de propileno no sometido a reducción de la viscosidad. Por consiguiente, el copolímero de propileno tras la etapa (i) tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 2,0 a 12,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 10,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 8,5 g/10 min, como en el intervalo de 2,5 a 5,0 g/10 min.

Además se prefiere que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno tras la etapa (i) esté en el intervalo del 20 al 45% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 23 al 40% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 25 al 39% en peso.

- 55 Preferiblemente la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno tras la etapa (i) tiene una viscosidad intrínseca (VI) medida según la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) igual o inferior a 1,8 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 1,8 a igual o inferior a 3,0 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,8 a 2,7 dl/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,9 a 2,6 dl/g, como en el intervalo de 2,0 a 2,5 dl/g.

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

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

10 Por tanto, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente procedimiento, se usan al menos cuatro, preferiblemente cuatro reactores de polimerización, concretamente un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y un tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3) conectados en serie. Si es necesario, antes del reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de prepolimerización.

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

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

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

- 25 - la temperatura está dentro del intervalo de 40°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, como de 68 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, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir a la etapa (c), por lo cual las condiciones en la etapa (c) son preferiblemente las siguientes:

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

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

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

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

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

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

opcionalmente un cocatalizador.

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

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

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

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

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

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

- 25 Según la invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene mediante un procedimiento de polimerización secuencial, tal como se describió anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta y opcionalmente un donador externo, preferiblemente un sistema de catalizador que comprende tres componentes, concretamente como componente (i) un procatalizador de Ziegler-Natta, y opcionalmente como componente (ii) un cocatalizador organometálico y como componente (iii) un donador externo representado por las fórmulas (IIIa) o (IIIb), preferiblemente representado por la fórmula (IIIa).

- 30 El procedimiento discurre de manera especialmente eficaz usando un sistema de catalizador de Ziegler-Natta, preferiblemente usando un sistema de catalizador de Ziegler-Natta tal como se define en detalle a continuación en el presente documento, y una razón de comonómero/propileno específica en el segundo reactor (R2) y/o en los reactores tercero (R3) y cuarto (R4), respectivamente. Por consiguiente, se prefiere que

- (a) la razón de comonómero/propileno $[Co/C3]$, como la razón de etileno/propileno $[C2/C3]$, en el segundo reactor (R2), es decir en la etapa (c), esté en el intervalo de 5 a 60 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 40 mol/kmol, y/o

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

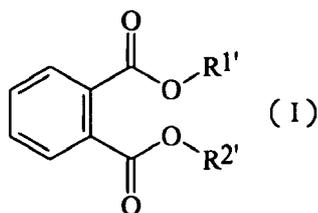
(c) la razón de comonómero/propileno $[Co/C3]$, como la razón de etileno/propileno $[C2/C3]$, en el cuarto reactor (R4), es decir en la etapa (g), esté en el intervalo de 160 a 200 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 170 a 190 mol/kmol.

- 40 A continuación se define el catalizador usado en más detalle.

El procatalizador usado según la invención se prepara

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

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



en la que $R^{1'}$ y $R^{2'}$ son independientemente al menos un alquilo C_5

en condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol C_1 a C_2 y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el donador interno

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

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

El procatalizador se produce tal como se define por ejemplo en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566. El contenido de estos documentos se incluye en el presente documento como referencia.

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

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

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

- añadir a dicho soporte titanizado

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

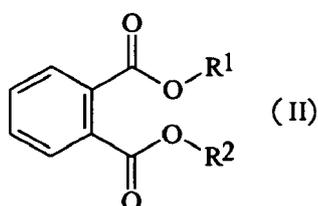
20 (ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo $R^{1'}$ y $R^{2'}$ iguales y siendo al menos un alquilo C_5 , como al menos un alquilo C_8 ,

o más preferiblemente

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

para formar un primer producto,

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



siendo con R¹ y R² metilo o etilo, preferiblemente etilo,

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

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

5 El aducto de fórmula MgCl₂*nROH, en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, se funde en una realización preferida y entonces se inyecta preferiblemente la masa fundida mediante un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, mediante lo cual el aducto se cristaliza para dar una forma morfológicamente ventajosa, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

30
$$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{R}_2^5 \quad (\text{IIIa})$$

en la que R⁵ representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

35 Se prefiere en particular que R⁵ se seleccione del grupo que consiste en iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

La fórmula (IIIb) se define por

$$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{NR}^x\text{R}^y) \quad (\text{IIIb})$$

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

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

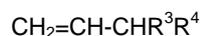
propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

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

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

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

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



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

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

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

- 30 En el caso de que se produzca una película, puede lograrse mediante la tecnología de película soplada o película colada. En el caso de la tecnología de película colada, el copolímero de propileno fundido, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) fundido se extruye a través de una hilera de extrusión en forma de ranura sobre un cilindro de enfriamiento para enfriar el polímero para dar una película sólida. Normalmente el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se comprime en primer lugar y se licúa en una extrusora, siendo posible que cualquier aditivo ya se haya añadido al polímero o se haya introducido en esta fase por medio de una mezcla madre. Entonces se fuerza la masa fundida a través de una hilera de película plana (hilera en forma de ranura), y la película extruida se acumula sobre uno o más cilindros de acumulación, durante lo cual se enfría y solidifica. Se ha demostrado que es particularmente favorable mantener el cilindro o cilindros de acumulación, por medio de los cuales la película extruida se enfría y solidifica, a una temperatura de desde 10 hasta 50°C, preferiblemente desde 12 hasta 35°C. El producto obtenido es una película no estirada que puede estirarse biaxialmente si se desea.

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

La preparación de artículos moldeados por inyección está dentro de los conocimientos de un experto. Se hace referencia en particular al "Propylene Handbook", Pasquini (ed.), 2ª edición, Hanser.

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

Ejemplos

1. Métodos de medición

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

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

$$5 \quad \frac{C(PP) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2) \quad (I)$$

en la que

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

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

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

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

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

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

$$15 \quad \frac{XS(PP) - w(PP1) \times XS(PP1)}{w(PP2)} = XS(PP2) \quad (II)$$

en la que

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

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

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

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

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

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

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

en la que

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

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

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

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

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

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

$$5 \quad \frac{C(\text{RAHECO}) - w(\text{PP}) \times C(\text{PP})}{w(\text{E})} = C(\text{E}) \quad (\text{IV})$$

en la que

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

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

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

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

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

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

20 Se determinan el peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y la distribución de peso molecular (MWD) mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) según el siguiente método:

25 Se mide el peso molecular promedio en peso M_w y la distribución de peso molecular (MWD = 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) mediante un método basado en las normas ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento GPCV 2000 de Waters Alliance, equipado con un detector de índice de refracción y viscosímetro en línea, con 3 columnas TSK-gel (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol 200 mg/l) como disolvente a 145°C y a una velocidad de flujo constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5 µl de disolución de muestra por análisis. Se calibró el conjunto de columna usando calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno amplios bien caracterizados. Se prepararon todas las muestras disolviendo 5 - 10 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB 30 estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniéndolo durante 3 horas con agitación constante antes de la toma de muestras en el instrumento de CPG.

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

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

Se determinó la resistencia al impacto con entalla de Charpy según la norma ISO 179 / 1eA a 23°C y a -20°C usando muestras moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2.

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

Los componentes solubles en xileno (XCS, % en peso): Se determina el contenido en componentes solubles en

xileno (XCS) a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 01-07-2005. La parte que sigue siendo insoluble es la fracción insoluble en xileno frío (XCI).

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

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

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

15 2. Ejemplos

El catalizador usado en el procedimiento de polimerización para los ejemplos de la invención E1 a E5 y C1 a C3 se produjeron de la siguiente manera: en primer lugar, se suspendieron 0,1 mol de MgCl₂ x 3 EtOH en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. Se enfrió la disolución hasta la temperatura de -15°C y se añadieron 300 ml de TiCl₄ frío mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel. Luego, se aumentó la temperatura de la suspensión lentamente hasta 20°C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, se elevó la temperatura hasta 135°C durante 90 minutos y se permitió que la suspensión estuviera en reposo durante 60 minutos. Luego, se añadieron otros 300 ml de TiCl₄ y se mantuvo la temperatura a 135°C durante 120 minutos. Después de esto, se filtró el catalizador del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80°C. Después, se filtró el componente de catalizador sólido y se secó. El catalizador y su concepto de preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390. Se usaron trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano (donador D) como donador. La razón de aluminio con respecto a donador se indica en las tablas 1(a) y 1(b).

30 Se sometieron los polímeros resultantes a reducción de la viscosidad en una extrusora de doble husillo corrotatorios (tipo: Coperion ZSK 57) con cantidades adecuadas de 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101 suministrado por AKZO Nobel, Países Bajos) añadidas a la extrusora como un concentrado del 1% en peso en polvo de polipropileno. Como aditivos, se añadieron a los polímeros en la misma etapa hidrotalcita sintética al 0,04% en peso (DHT-4A suministrada por Kisuma Chemicals, Países Bajos) e Irganox B 215 al 0,15% en peso (combinación 1:2 de Irganox 1010 (tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxitoluil)propionato de pentaeritritilo) y tris(2,4-di-t-butilfenilfosfato)fosfito) de BASF AG, Alemania.

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.

40 Tabla 1(a): Condiciones de polimerización (ejemplos comparativos)

		CE1	CE2	CE3
TEAL/D	[mol/mol]	15	15	15
Bucle				
MFR ₂	[g/10 min]	2,1	2,1	0,9
Contenido en C2	[% en peso]	1,7	1,8	2,1
XCS	[% en peso]	5,1	5,5	5,0
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	1,5	1,6	0,7
Razón C2/C3	[mol/kmol]	4,3	3,4	3,6
1 GPR				
MFR ₂	[g/10 min]	2,0	2,4	1,0
Contenido en C2	[% en peso]	2,0	2,1	4,9
XCS	[% en peso]	5,1	5,0	4,7
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	19,4	27,7	11,9
Razón C2/C3	[mol/kmol]	14,8	15,6	19,3
2 GPR				

		CE1	CE2	CE3
MFR ₂	[g/10 min]	1,3	1,7	1,0
Contenido en C2	[% en peso]	7,4	9,9	12,3
XCS	[% en peso]	19,8	28,4	34,7
C2 de XCS	[% en peso]	30,0	28,0	29,0
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	90	197	344
Razón C2/C3	[mol/kmol]	296	290	319
3 GPR				
MFR ₂	[g/10 min]	1,4	1,4	1,3
Contenido en C2	[% en peso]	9,4	11,7	13,6
XCS	[% en peso]	26,0	35,0	37,0
C2 de XCS	[% en peso]	29,0	29,0	30,0
VI de XCS	[dl/g]	3,4	2,0	2,1
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	95	192	358
Razón C2/C3	[mol/kmol]	300	293	293
División				
Bucle	[% en peso]	38,1	30,2	25,1
1GPR	[% en peso]	34,1	34,3	35,9
(GPR2+GPR3)	[% en peso]	27,9	35,5	39,0
Reducción de la viscosidad				
POX	[% en peso]	0,012	0,010	0,010
MFR ₂	[g/10 min]	3,9	4,0	3,6

Tabla 1(b): Condiciones de polimerización (ejemplos de la invención)

		E1	E2	E3	E4	E5
TEAL/D	[mol/mol]	15	15	15	15	15
Bucle						
MFR ₂	[g/10 min]	2,2	2,2	2,3	2,4	1,5
Contenido en C2	[% en peso]	2,0	2,1	2,4	1,9	2,4
XCS	[% en peso]	5,1	6,2	6,8	6,8	6,8
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	1,5	1,6	1,6	1,5	0,9
Razón C2/C3	[mol/kmol]	3,5	3,2	3,2	3,4	4,1
1 GPR						
MFR ₂	[g/10 min]	1,6	1,6	1,7	1,5	1,5
Contenido en C2	[% en peso]	3,8	3,2	3,2	3,0	2,4
XCS	[% en peso]	9,6	7,5	7,5	8,0	4,9
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	19,2	19,7	17,7	20,1	13,4
Razón C2/C3	[mol/kmol]	14,8	16,3	15,6	15,2	15,1
2 GPR						
MFR ₂	[g/10 min]	0,8	1,2	1,2	1,2	1,6
Contenido en C2	[% en peso]	8,4	8,8	10,0	10,0	8,9
XCS	[% en peso]	30,2	28,3	35,6	37,4	33,9
C2 de XCS	[% en peso]	22,0	22,0	21,5	22,0	21,0
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	92	205	222	214	461
Razón C2/C3	[mol/kmol]	174	174	177	185	184
3 GPR						
MFR ₂	[g/10 min]	1,1	1,4	1,5	1,6	1,7
Contenido en C2	[% en peso]	8,5	9,2	9,3	10,2	10,2
XCS	[% en peso]	30,0	34,0	36,0	39,0	40,0
C2 de XCS	[% en peso]	22,0	22,0	22,0	22,0	21,0
VI de XCS	[dl/g]	3,5	3,0	3,0	3,0	1,9
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	105	219	223	222	425
Razón C2/C3	[mol/kmol]	165	180	178	176	183
División						
Bucle	[% en peso]	28,6	26,7	26,6	24,5	23,9
1GPR	[% en peso]	34,6	38,2	36,3	31,9	28,7
(GPR2+GPR3)	[% en peso]	36,8	32,1	37,1	43,6	47,4
Reducción de la viscosidad						
POX	[% en peso]	0,015	0,011	0,011	0,011	0,008
MFR ₂	[g/10 min]	3,9	4,0	3,8	3,7	3,9

C2	etileno
VI	viscosidad intrínseca
Razón H ₂ /C3	razón hidrógeno / propileno
Razón C2/C3	razón etileno / propileno
5 POX	2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano
1/2/3 GPR	reactor de fase gaseosa 1/2/3
Bucle	reactor de bucle

Tabla 2 (a): Propiedades (ejemplos comparativos) tras reducción de la viscosidad

		CE1	CE2	CE3
MFR ₂	[g/10 min]	3,9	4,0	3,6
Total de C2	[% en peso]	9,4	11,8	13,3
XCS	[% en peso]	25	32	37
C2 de XCS	[% en peso]	25	25	26
VI de XCS	[dl/g]	2,2	2,1	1,8
C2 de XCI	[% en peso]	5,2	4,5	5,5
VI de XCI	[dl/g]	2,0	2,0	2,2
MWD de XCI	[-]	4,8	4,7	4,7
Módulo de flexión	[MPa]	719	550	483
Resistencia al impacto (23°C)	[KJ/m ²]	49	54	66
Resistencia al impacto (-20°C)	[KJ/m ²]	5,3	6,7	8,7
Muestra moldeada por inyección (1 mm)				
T (b.s)	[%]	-	74	73
H (b.s)	[%]	-	76	47
C (b.s)	[%]	-	89	94
T (a.s)	[%]	-	69	68
H (a.s)	[%]	-	88	64
C (a.s)	[%]	-	83	83
Muestra de película (50 µm)				
T (b.s)	[%]	-	-	94
H (b.s)	[%]	-	-	7
C (b.s)	[%]	-	-	81
T (a.s)	[%]	-	-	92
H (a.s)	[%]	-	-	13
C (a.s)	[%]	-	-	76

Tabla 2 (b): Propiedades (ejemplos de la invención) tras reducción de la viscosidad

		E1	E2	E3	E4	E5
MFR ₂	[g/10 min]	3,9	4,0	3,8	3,7	3,9
Total de C2	[% en peso]	8,5	9,2	9,5	10,1	10,2
XCS	[% en peso]	29	33	33	36	36
C2 de XCS	[% en peso]	22	22	22	22	22
VI de XCS	[dl/g]	2,4	2,2	2,3	2,2	2,0
C2 de XCI	[% en peso]	3,7	3,6	4,2	4,1	3,9
VI de XCI	[dl/g]	2,0	2,0	2,0	2,0	2,1
MWD de XCI	[-]	4,3	4,3	4,4	4,5	5,1
Módulo de flexión	[MPa]	533	491	464	413	396
Resistencia al impacto (23°C)	[KJ/m ²]	63	67	69	72	70
Resistencia al impacto (-20°C)	[KJ/m ²]	4,6	5,0	5,3	6,4	6,9
Muestra moldeada por inyección (1 mm)						
T (b.s)	[%]	-	-	-	79	81
H (b.s)	[%]	-	-	-	47	34
C (b.s)	[%]	-	-	-	97	94
T (a.s)	[%]	-	-	-	74	75
H (a.s)	[%]	[%]	-	-	-	62.
C (a.s)	[%]	-	-	-	94	92
Muestra de película (50 µm)						
T (b.s)	[%]	-	-	-	94	-
H (b.s)	[%]	-	-	-	9	-
C (b.s)	[%]	-	-	-	80	-

ES 2 574 503 T3

		E1	E2	E3	E4	E5
T (a.s)	[%]	-	-	-	92	-
H (a.s)	[%]	-	-	-	14	-
C (a.s)	[%]	-	-	-	75	-

	C2	etileno
	XCS	fracción soluble en xileno frío
	XCI	fracción insoluble en xileno frío
	VI	viscosidad intrínseca
5	razón H ₂ /C3	razón hidrógeno / propileno
	razón C2/C3	razón etileno / propileno
	POX	2,5-dimetil-2,5-di-(terc- butilperoxi)hexano
	1/2/3 GPR	reactor de fase gaseosa 1/2/3
	Bucle	reactor de bucle
10	T (b.s)	transparencia antes de la esterilización
	T (a.s)	transparencia después de la esterilización
	H (b.s)	turbidez antes de la esterilización
	H (a.s)	turbidez después de la esterilización
	C (b.s)	turbidez antes de la esterilización
15	C (a.s)	turbidez después de la esterilización

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de propileno que tiene

(a) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 2,5 a 12,0 g/10 min,

5 (b) un contenido en comonomero en el intervalo de más del 7,5 al 12,0% en peso, y

(c) un contenido en componentes solubles en xileno frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) en el intervalo del 20,0 al 45,0% en peso,

en el que además

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

2. Copolímero de propileno según la reivindicación 1, en el que el copolímero de propileno

(a) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 2,5 a inferior a 5,0 g/10 min, y/o

(b) satisface la inecuación (I)

15
$$\frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \leq 0,7$$

en la que

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

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

20 y/o

(c) satisface la inecuación (II)

$$\frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \leq 0,35$$

en la que

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

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

3. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno tiene

(a) un contenido en comonomero en el intervalo del 1,5 al 6,0% en peso, y/o

(b) una distribución de peso molecular (MWD) en el intervalo de 3,0 a inferior a 6,0.

30 4. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno tiene

(a) una viscosidad intrínseca (VI) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo igual a o de más de 1,8 a igual o inferior a 3,0 dl/g, y/o

(b) una viscosidad intrínseca (VI) de la fracción insoluble en xileno frío (XCS) en el intervalo igual a o de más de 1,8 a igual o inferior a 2,7 dl/g,

en el que la viscosidad intrínseca (VI) se determina según la norma DIN ISO 1628/1, (en decalina a 135°C).

5 Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno satisface la inecuación (III)

$$0,80 \leq \frac{VI(XCS)}{VI(XCI)} \leq 0,35$$

en la que

VI (XCS) es la viscosidad intrínseca (VI) [dl/g] de los componentes solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno,

10 VI (XCI) es la viscosidad intrínseca (VI) [dUg] de los componentes insolubles en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno.

6. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno tiene

(a) una temperatura de fusión Tf determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el intervalo de 145 a 160°C, y/o

15 (b) un módulo de flexión medido según la norma ISO 178 inferior al 600 MPa.

7. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno es un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) y un copolímero elastomérico de propileno (E) disperso en dicha matriz (M), en el que dicha matriz (M) es un copolímero de propileno al azar (R-PP).

20 8. Copolímero de propileno según la reivindicación 7, en el que la razón en peso entre la matriz (M) y el copolímero elastomérico de propileno (E) es de 45/55 a 80/20.

9. Copolímero de propileno según la reivindicación 7 u 8, en el que el contenido en comonomero del copolímero de propileno al azar (R-PP) está en el intervalo del 1,0 al 9,0% en peso,

10. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores 7 a 9, en el que el copolímero de propileno satisface la inecuación (VI)

25

$$\frac{Co(\text{total})}{Co(\text{RPP})} \geq 1,5$$

en la que

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

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

30 11. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores 7 a 10, en el que el copolímero de propileno al azar (R-PP) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 3,5 al 15,0% en peso.

12. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores 7 a 11, en el que el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende al menos dos fracciones diferentes, una primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), en el que además opcionalmente

35 (a) la razón en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) es de 20/80 a 80/20, y/o

(b) la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) tiene un contenido en comonomero en el intervalo

del 0,5 al 5,0% en peso, y/o

(c) la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene un contenido en comonomero en el intervalo del 0,5 al 20,0% en peso.

- 5 13. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores 7 a 12, en el que el copolímero elastomérico de propileno (E) tiene un contenido en comonomero en el intervalo del 14,0 al 26,0% en peso.
14. Artículo moldeado por inyección que comprende un copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores.
15. Película que comprende un copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 13.