

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 762**

51 Int. Cl.:

C08F 297/08 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2013 PCT/EP2013/073180**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14075973**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2013 E 13792617 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016 EP 2920217**

54 Título: **Copolímero de propileno aleatorio para botellas, con buenas propiedades ópticas**

30 Prioridad:

16.11.2012 EP 12193059

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

20.01.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 597 762 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 aleatorio para botellas, con buenas propiedades ópticas

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un nuevo copolímero de propileno blando, así como a artículos moldeados por extrusión-soplado que comprenden el nuevo copolímero de propileno blando.

10 **[0002]** Los polímeros se usan cada vez más en diferentes aplicaciones con cierto grado de exigencia. Al mismo tiempo, existe una búsqueda continua de polímeros personalizados que cumplan los requisitos de estas aplicaciones. Las exigencias pueden estar en conflicto, puesto que muchas propiedades de los polímeros están interrelacionadas de manera directa o indirecta. Por ejemplo, los sistemas heterofásicos son conocidos por su buen comportamiento ante los impactos. Dichos copolímeros de propileno heterofásicos comprenden una matriz que es o bien un homopolímero de propileno o bien un copolímero de propileno aleatorio, en la cual está dispersado un copolímero elastomérico. Así, la matriz de polipropileno contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no forman parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico. Por consiguiente, el término "inclusión" indica que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del sistema heterofásico, siendo visibles dichas inclusiones por ejemplo mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerzas atómicas, o mediante análisis dinámico mecánico térmico (DMTA). Específicamente en el DMTA, la presencia de una estructura multifásica se puede identificar por la presencia de por lo menos dos temperaturas de transición vítrea diferenciadas.

20 **[0003]** Los sistemas heterofásicos blandos que permiten que un profesional produzca artículos moldeados por extrusión-soplado transparentes y esterilizables siguen siendo un reto.

25 **[0004]** En el documento WO 2008/141934 A1 se describe un copolímero de propileno heterofásico blando específico. Este copolímero de propileno heterofásico tiene una temperatura de fusión bastante baja y una rigidez reducida. No obstante, en el campo de los artículos moldeados por extrusión-soplado, se requieren buenas propiedades ópticas. Al mismo tiempo, se había puesto de manifiesto que la turbidez no debería ser el único valor a utilizar con el fin de determinar la calidad de las calidades ópticas de artículos moldeados por extrusión-soplado. Por ejemplo, se ha reconocido que el aspecto visual de los artículos moldeados por extrusión es inaceptable aún cuando los valores de la turbidez son bastante bajos. Así, se puso de manifiesto que los valores de turbidez por sí solos no eran suficiente para determinar el aspecto óptico de las botellas, y por tanto se definió un nuevo parámetro, el denominado factor de aspecto para botellas (BAF), como $BAF = (\text{claridad} * \text{brillo})/\text{turbidez}$.

35 **[0005]** El hallazgo de la presente invención consiste en proporcionar un copolímero de propileno con un contenido de comonomeros total bastante alto, aunque con un contenido moderado de solubles en xileno en frío (XCS). Además, el contenido de propileno en la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) debe ser bastante alta. Otro hallazgo consiste en que se obtienen resultados especialmente buenos si la matriz del copolímero de propileno se caracteriza por un contenido de comonomeros y una distribución de pesos moleculares bimodales.

40 **[0006]** Por consiguiente, en un primer aspecto la presente invención se refiere a un copolímero de propileno que tiene

- (a) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de más de 1,0 a por debajo de 2,5 g/10 min,
- (b) un contenido de solubles en xileno en frío (XCS), determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 25,0 al 35,0% en peso, y
- (c) un contenido de comonomeros en el intervalo de más del 7,5 al 12,0% en peso, en donde además
- (d) el contenido de comonomeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 16,0 al 28,0% en peso, y
- (e) la viscosidad intrínseca (IV), determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno, está en el intervalo de más de 1,2 a por debajo de 2,5 dl/g.

55 **[0007]** Preferentemente, la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno según el primer aspecto, presenta una polidispersidad (M_w/M_n) de más de 4,9 a 10,0.

[0008] En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un copolímero de propileno que tiene

- (a) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de más de 1,0 a por debajo de 2,5 g/10 min,
- (b) un contenido de solubles en xileno en frío (XCS), determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 25,0 al 35,0% en peso, y
- (c) un contenido de comonomeros en el intervalo de más del 7,5 al 12,0% en peso, en donde además

(d) el contenido de comonómeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 16,0 al 28,0% en peso, y
 (e) la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno tiene una polidispersidad (Mw/Mn) de más de 4,9 a 10,0.

5

[0009] Preferentemente, la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno de acuerdo con el segundo aspecto tiene una viscosidad intrínseca (IV), determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), que está en el intervalo de más de 1,2 a por debajo de 2,5 dl/g.

10

[0010] Preferentemente, el copolímero de propileno de acuerdo con la primera y la segunda realizaciones está α -nucleado, es decir, comprende un agente α -nucleante.

[0011] Se ha observado sorprendentemente que dicho copolímero de propileno tiene valores muy altos de BAF.

15

[0012] Seguidamente se definen de forma conjunta y más detalladamente el primer aspecto y el segundo aspecto de la presente invención.

20

[0013] El copolímero de propileno comprende también comonómeros además del propileno. Preferentemente, el copolímero de propileno comprende, además de propileno, etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂. Por consiguiente, la expresión "copolímero de propileno" de acuerdo con esta invención se entiende como un polipropileno que comprende, preferentemente está compuesto por, unidades obtenibles a partir de

(a) propileno

y

25

(b) etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂.

30

[0014] Así, el copolímero de propileno según esta invención 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. Preferentemente, el copolímero de propileno según esta invención comprende, especialmente está compuesto por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno de esta invención comprende – además de propileno - unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno según esta invención comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente.

35

[0015] Adicionalmente, se valora que el copolímero de propileno tenga preferentemente un contenido de comonómeros en un intervalo muy específico que contribuye a la blandura y a las buenas propiedades ópticas. Así, se requiere que el contenido de comonómeros del copolímero de propileno esté en el intervalo del 7,5 al 12,0% en peso, por ejemplo en el intervalo del 7,5 a por debajo del 12,0% en peso, más preferentemente en el intervalo del 8,0 al 11,5% en peso, por ejemplo en el intervalo del 8,0 a por debajo del 11,5% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de igual o superior al 8,3 al 11,0% en peso, por ejemplo de más del 8,5 al 10,5% en peso. En una realización, se excluye un comonómero del 10% en peso, es decir el 10,0% en peso.

40

[0016] El copolímero de propileno de la presente invención se puede definir además por la cantidad de comonómeros dentro de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS). Por consiguiente, se prefiere que el contenido de comonómeros en la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno sea bastante moderado. Por tanto, se valora que el contenido de comonómeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno esté en el intervalo del 16,0 al 28,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 18,0 al 26,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 19,0 al 25,0% en peso.

45

[0017] En relación con los comonómeros presentes en la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), se remite a la información proporcionada para el copolímero de propileno. Por consiguiente, en una realización específica, la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) comprende, especialmente está compuesta por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) comprende – además de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente.

50

[0018] Considerando la información proporcionada anteriormente, se prefiere que el copolímero de propileno cumpla la desigualdad (I), más preferentemente la desigualdad (Ia), aún más preferentemente la desigualdad (Ib), todavía más preferentemente la desigualdad (Ic),

60

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

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

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

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

en donde

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

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

[0019] Además, se valora que la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno quede especificada por su viscosidad intrínseca. Un valor bajo de la viscosidad intrínseca (IV) refleja un bajo peso molecular medio en peso. Para la presente invención, se requiere preferentemente que la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno tenga una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la ISO 1628/1 (a 135 °C en decalina), en el intervalo de 1,2 a 2,5 dl/g, por ejemplo en el intervalo de 1,2 a por debajo de 2,5 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 1,4 a 2,2 dl/g, todavía más preferentemente en el intervalo de 1,6 a 2,0 dl/g.

[0020] Otro rasgo característico del presente copolímero de propileno es su fracción bastante moderada de solubles en xileno en frío (XCS). Por consiguiente, se valora que el copolímero de propileno tenga una fracción de solubles en xileno en frío en el intervalo del 25,0 al 35,0% en peso, por ejemplo en el intervalo del 25,0 a por debajo del 35,0% en peso, más preferentemente en el intervalo del 27,0 al 34,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 28,0 al 33,5% en peso.

[0021] La parte del copolímero de propileno que no es soluble en xileno en frío es la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI). Preferentemente también esta fracción presenta de manera preferible algunas propiedades específicas.

[0022] Por consiguiente, se prefiere que la polidispersidad (Mw/Mn) de la fracción de insolubles en frío (XCI) del copolímero de propileno esté en el intervalo de más de 4,9 a 10,0, más preferentemente en el intervalo de 5,0 a 9,0, todavía más preferentemente en el intervalo de 5,5 a 8,0, por ejemplo de 5,8 a 8,0.

[0023] En una realización preferida, el contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, en la fracción de insolubles en frío (XCI) del copolímero de propileno está en el intervalo del 3,0 al 7,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 3,5 al 6,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 3,7 al 5,0% en peso.

[0024] Además, se prefiere que el contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, en ambas fracciones esté en una relación mutua específica. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno cumpla la desigualdad (II), más preferentemente la desigualdad (IIa), todavía más preferentemente la desigualdad (IIb),

$$3,4 \leq \frac{Co(\text{XCS})}{Co(\text{XCI})} \leq 6,0 \quad (\text{II})$$

$$3,7 \leq \frac{Co(\text{XCS})}{Co(\text{XCI})} \leq 5,8 \quad (\text{IIa})$$

$$4,0 \leq \frac{Co(\text{XCS})}{Co(\text{XCI})} \leq 5,5 \quad (\text{IIb})$$

en donde

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

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

[0025] Preferentemente, se desea que el copolímero de propileno sea termomecánicamente estable, de manera que, por ejemplo, puede realizarse un proceso de esterilización térmica. Por consiguiente, se valora que el copolímero de propileno tenga una temperatura de fusión de por lo menos 145 °C, más preferentemente en el intervalo de 146 a 159 °C, todavía más preferentemente en el intervalo de 148 a 158 °C, por ejemplo en el intervalo de 148 a 155 °C.

5 **[0026]** El copolímero de propileno según la presente invención se caracteriza además por un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) bastante bajo. Por consiguiente, el copolímero de propileno tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de más de 1,0 a 2,5 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de más de 1,2 a 2,2 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 1,5 a 2,0 g/10 min.

10 **[0027]** El presente copolímero de propileno se caracteriza además especialmente por sus propiedades ópticas específicas. Por consiguiente, el copolímero de propileno tiene un factor de aspecto para botellas (BAF) de fórmula (I), (Ia), (Ib)

$$BAF = \frac{CxG}{H} > 10 \quad (I)$$

$$BAF = \frac{CxG}{H} > 15 \quad (Ia)$$

$$BAF = \frac{CxG}{H} > 20 \quad (Ib)$$

15 en donde

20 H es el valor de la turbidez
C es el valor de la claridad,
G es el valor del brillo,

25 en donde además

la turbidez, la claridad y el brillo se determinan de acuerdo con la ASTM D 1003-07 sobre una muestra de ensayo de dimensiones 0,3x60x60 mm³, cortada de una botella que tiene un grosor de pared de 0,3 mm, y realizada a partir del copolímero de propileno de la presente invención.

30 **[0028]** Además, se prefiere que el copolímero de propileno tenga un contenido de solubles en hexano de menos del 10,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de más del 5,5 a menos del 10,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 6,0 al 9,8% en peso.

35 **[0029]** Tal como se ha indicado anteriormente, el presente copolímero de propileno se caracteriza por una cantidad considerable de una fracción de solubles en xileno en frío (XCS). Por otro lado, el copolímero de propileno se caracteriza también preferentemente por una cantidad bastante alta de una fracción cristalina que se funde a una temperatura elevada. Por consiguiente, el presente copolímero de propileno es una mezcla de un polímero cristalino y material amorfo. Dicho tipo de polímero se clasifica como copolímero de propileno heterofásico. Un copolímero de propileno heterofásico comprende una matriz polimérica, tal como un polipropileno (semi)cristalino, en la cual está dispersado material amorfo, por ejemplo un copolímero de propileno elastomérico. Así, en una realización preferida, el presente copolímero de propileno es copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). De forma más precisa, el presente copolímero de propileno es copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y, dispersado en la misma, un copolímero de propileno elastomérico (E). Así, la matriz (M) contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no forman parte de la matriz (M), y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). El término "inclusión" según la presente invención indicará preferentemente que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), siendo visibles, por ejemplo, dichas inclusiones mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis dinámico mecánico térmico (DMTA). Específicamente en el DMTA, la presencia de una estructura multifásica se puede identificar por la presencia de por lo menos dos temperaturas de transición vítrea diferenciadas.

50 **[0030]** Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según la presente invención comprende, como componentes poliméricos, únicamente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede contener otros aditivos, especialmente agentes α -nucleantes, aunque no otro polímero en una cantidad que supera el 5% en peso, más preferentemente que supera el 3% en peso, por ejemplo que supera el 1% en peso, sobre la base del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total. Uno de los polímeros adicionales que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno el cual es un producto de una reacción colateral, obtenido por la preparación de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) (véase posteriormente de forma detallada). Por consiguiente, se valora en particular que el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contenga solamente el copolímero de propileno

aleatorio (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (E) y, opcionalmente, polietileno en cantidades como las mencionadas en este párrafo.

[0031] Preferentemente, la relación en peso entre la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), y el copolímero de propileno elastomérico (E) es de 60/40 a 90/10, más preferentemente de 70/30 a 85/15, todavía más preferentemente de 75/25 a 85/15.

[0032] A continuación se definen de forma más precisa el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E).

[0033] El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno como 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. Preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) según la presente invención comprende, especialmente está compuesto por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de la presente invención comprende – además de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente.

[0034] El contenido de comonómeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) no es mayor del 7,0% en peso, más preferentemente no es mayor del 6,0% en peso, todavía más preferentemente está en el intervalo del 1,0 al 7,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 1,5 al 6,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 1,5 al 5,5% en peso, por ejemplo en el intervalo del 2,0 a menos del 5,0% en peso.

[0035] Además, se valora que el copolímero de propileno cumpla la desigualdad (III), más preferentemente la desigualdad (IIIa), aún más preferentemente la desigualdad (IIIb), todavía más preferentemente la desigualdad (IIIc), aún todavía más preferentemente la desigualdad (IIId),

$$\frac{Co(total)}{Co(RPP)} \geq 1,3, \quad (III)$$

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

$$4,0 \geq \frac{Co(total)}{Co(RPP)} \geq 1,3, \quad (IIIb)$$

$$3,5 \geq \frac{Co(total)}{Co(RPP)} \geq 1,5, \quad (IIIc)$$

$$3,0 \geq \frac{Co(total)}{Co(RPP)} \geq 1,5, \quad (IIId)$$

en donde

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

[0036] El término “aleatorio” indica que los comonómeros del copolímero de propileno aleatorio (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 aleatoriamente dentro de los copolímeros de propileno. El término aleatorio se interpreta de acuerdo con la IUPAC (Glosario de términos básicos en la ciencia de los polímeros; recomendaciones de la IUPAC 1996).

[0037] El contenido de comonómeros de la matriz (M), es decir, del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), también tiene influencia sobre la cantidad de solubles en xileno en frío de la matriz (M). Así, se prefiere que la cantidad de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la matriz (M), es decir, del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), sea igual o inferior al 20,0% en peso, preferentemente que esté en el intervalo del 5,0% a igual o inferior al 20,0% en peso, más preferentemente que esté en el intervalo del 8,0 a igual o inferior al 20,0% en peso, por ejemplo en el intervalo del 10,0 al 19,0% en peso.

[0038] El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene preferentemente un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) en el intervalo de más de 0,5 a igual o menos de 3,0 g/10 min, por ejemplo en el intervalo de más de 0,5 a menos de 3,0 g/10

min, más preferentemente en el intervalo de más de 0,5 a 2,5 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 0,6 a 1,7 g/10 min, por ejemplo en el intervalo de 0,7 a menos de 1,5 g/10 min.

5 **[0039]** El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende preferentemente por lo menos dos fracciones poliméricas, por ejemplo dos o tres fracciones poliméricas, siendo todas ellas copolímeros de propileno. Preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende por lo menos dos fracciones diferentes de copolímero de propileno aleatorio, por ejemplo dos fracciones diferentes de copolímero de propileno aleatorio, en donde además las dos fracciones de copolímero de propileno aleatorio difieren en el contenido de comonómeros y/o en el índice de fluidez MFR₂ (230 °C), preferentemente difieren en el contenido de comonómeros y en el índice de fluidez MFR₂ (230 °C).

15 **[0040]** Preferentemente, una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero aleatorio del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es la fracción pobre en comonómeros y la otra fracción es la fracción rica en comonómeros, en donde además la fracción pobre y la fracción rica cumplen la desigualdad (IV), más preferentemente la desigualdad (IVa), todavía más preferentemente la desigualdad (IVb),

$$\frac{Co(pobre)}{Co(rica)} < 0,60 \quad (IV),$$

$$0,10 \leq \frac{Co(pobre)}{Co(rica)} \leq 0,50 \quad (IVa),$$

$$0,15 \leq \frac{Co(pobre)}{Co(rica)} \leq 0,45 \quad (IVb)$$

en donde

25 Co (pobre) es el contenido de comonómeros [% peso] de la fracción de copolímero de propileno aleatorio con el contenido menor de comonómeros,

Co (rica) es el contenido de comonómeros [% peso] de la fracción de copolímero de propileno aleatorio con el contenido mayor de comonómeros.

30 **[0041]** Además de la desigualdad (IV), o de manera alternativa esta última, una fracción de las dos fracciones poliméricas de copolímero aleatorio del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es la fracción de índice de fluidez MFR₂ (230 °C) bajo, y la otra fracción es la fracción de índice de fluidez MFR₂ (230 °C) alto, en donde además la fracción de bajo índice y la fracción de alto índice cumplen la desigualdad (V), más preferentemente la desigualdad (Va), todavía más preferentemente la desigualdad (Vb),

$$\frac{MFR(alto)}{MFR(bajo)} \geq 1,80 \quad (V)$$

$$15,0 \geq \frac{MFR(alto)}{MFR(bajo)} \geq 2,50 \quad (Va)$$

$$12,0 \geq \frac{MFR(alto)}{MFR(bajo)} \geq 4,50 \quad (Vb)$$

en donde

45 MFR (alto) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 min] de la fracción de copolímero de propileno aleatorio con el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) mayor,

MFR (bajo) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 min] de la fracción de copolímero de propileno aleatorio con el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) menor.

50 **[0042]** Aún más preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende, preferentemente está compuesto por, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), en donde además la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) difieren en el contenido de comonómeros y/o en el índice de fluidez MFR₂ (230 °C), preferentemente difieren en el contenido de comonómeros y en el índice de fluidez MFR₂ (230 °C).

55

[0043] Así, en una realización, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un contenido de comonómeros y un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) mayores que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2).

5 [0044] En otra realización, la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene un contenido de comonómeros y un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) mayores que la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1).

10 [0045] Todavía en otra realización, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un contenido de comonómeros mayor pero un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) menor que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2).

15 [0046] En otra realización, la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene un contenido de comonómeros mayor pero un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) menor que la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1).

20 [0047] Así, se prefiere especialmente que la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) cumplan conjuntamente la desigualdad (VI), más preferentemente la desigualdad (VIa), todavía más preferentemente la desigualdad (VIb),

$$\frac{Co(R-PP1)}{Co(R-PP2)} \leq 0,60 \quad (VI),$$

$$0,10 \leq \frac{Co(R-PP1)}{Co(R-PP2)} \leq 0,50 \quad (VIa),$$

$$0,15 < \frac{Co(R-PP1)}{Co(R-PP2)} < 0,45 \quad (VIb)$$

en donde

30 Co (R-PP1) es el contenido de comonómeros [% peso] de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),
 Co (R-PP2) es el contenido de comonómeros [% peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2).

35 [0048] De forma adicional o alternativa con respecto a la desigualdad (VI), la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) cumplen conjuntamente la desigualdad (VII), más preferentemente la desigualdad (VIIa), todavía más preferentemente la desigualdad (VIIb),

$$\frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP2)} \geq 1,80 \quad (VII)$$

$$15,0 \geq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP2)} \geq 2,50 \quad (VIIa)$$

$$12,0 \geq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP2)} \geq 4,50 \quad (VIIb)$$

45 en donde

MFR(R-PP1) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 min] de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),
 50 MFR (R-PP2) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 min] de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2).

[0049] En una realización específica, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende, preferentemente está compuesto por, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), en donde además el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) cumple (a) la desigualdad (VIII), más preferentemente la desigualdad (VIIIa), todavía más preferentemente la desigualdad (VIIIb),

$$\frac{Co(R-PP1)}{Co(R-PP)} < 0,65 \quad (\text{VIII}),$$

$$0,15 \leq \frac{Co(R-PP1)}{Co(R-PP)} \leq 0,60 \quad (\text{VIIIa}),$$

$$0,20 \leq \frac{Co(R-PP1)}{Co(R-PP)} \leq 0,55 \quad (\text{VIIIb})$$

en donde

Co (R-PP1) es el contenido de comonomeros [% peso] de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),

Co (R-PP) es el contenido de comonomeros [% peso] de la fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP).

[0050] y/o (b) la desigualdad (IX), más preferentemente la desigualdad (IXa), todavía más preferentemente la desigualdad (IXb),

$$\frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP)} \geq 0,50 \quad (\text{VII})$$

$$10,0 \geq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP)} \geq 1,00 \quad (\text{VIIa})$$

$$8,0 \geq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP)} \geq 1,50 \quad (\text{VIIb})$$

en donde

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

MFR (R-PP) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 min] de la fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP).

[0051] Así, se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tenga un contenido de comonomeros igual o inferior a 4,0% en peso, más preferentemente igual o inferior al 3,5% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 0,2 al 4,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 3,5% en peso, por ejemplo en el intervalo del 1,0 al 3,0% en peso.

[0052] En la medida en la que el comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) preferentemente es bastante reducido, también sus solubles en xileno en frío (XCS) son comparablemente reducidos. Por lo tanto, se prefiere que la cantidad de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) sea igual o inferior al 10,0% en peso, más preferentemente que esté en el intervalo del 1,0 al 10,0% en peso, todavía más preferentemente que esté en el intervalo del 2,0 al 9,0% en peso en peso, aún más preferentemente que esté en el intervalo del 2,5 al 8,0% en peso.

[0053] Preferentemente, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene preferiblemente un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) en intervalo de 0,3 a 5,5 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 4,5 g/10 min.

[0054] Por otro lado, la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene preferentemente un contenido de comonomeros en el intervalo del 1,0 al 12,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 1,5 al 10,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 2,5 al 9,0% en peso.

[0055] Los comonomeros de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (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. Preferentemente, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), respectivamente, comprenden, especialmente están compuestas por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la primera fracción de copolímero de

propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), respectivamente, comprenden – además de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden los mismos comonómeros, es decir solamente etileno.

5

[0056] Preferentemente, la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene preferiblemente un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 0,1 a 5,5 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 0,3 a 4,5 g/10 min.

10

[0057] Preferentemente, la relación en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) es de 20/80 a 80/20, más preferentemente de 30/70 a 70/30, por ejemplo de 40/60 a 60/40.

15

[0058] Tal como se ha mencionado anteriormente, otro componente del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es el copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en la matriz (M), es decir, en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP). En relación con los comonómeros usados en el copolímero de propileno elastomérico (E), se remite a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), respectivamente. Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (E) 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. Preferentemente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, especialmente está compuesto por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende – además de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. Así, en una realización especialmente preferida, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente. Se prefiere en especial que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) comprendan los mismos comonómeros. Por consiguiente, en una realización específica, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) comprenden propileno y etileno solamente.

20

25

30

[0059] El contenido de comonómeros del copolímero de propileno elastomérico (E) preferentemente no es superior al 38,0% en peso, todavía más preferentemente está en el intervalo del 20,0 al 38,0% en peso, aún más preferentemente está en el intervalo de más del 24,0 al 36,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de más del 26,0 al 34,0% en peso.

35

[0060] El copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), según se define en la presente invención, puede contener hasta un 5,0% en peso de aditivos, como agentes α -nucleantes y antioxidantes, así como agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo. Preferentemente el contenido de aditivos es inferior al 3,0% en peso, por ejemplo inferior al 1,0% en peso.

40

[0061] Preferentemente, el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), comprende un agente α -nucleante. Aún más preferentemente, la presente invención está exenta de agentes β -nucleantes. Por consiguiente, el agente α -nucleante se selecciona preferentemente del grupo compuesto por

45

(i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, y

(ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol C₁-C₈-alquilsustituídos, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y

50

(iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis (4, 6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio o hidroxibis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, y

(iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano (según se describe de forma más detallada posteriormente), y

(v) mezclas de los mismos.

55

[0062] Dichos aditivos están disponibles comercialmente de manera general y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 5ª edición, 2001, de Hans Zweifel.

60

[0063] Preferentemente, el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), contiene hasta un 5% en peso del agente α -nucleante. En una realización preferida, el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), contiene no más de 200 ppm, más preferentemente de 1 a 200 ppm, más preferentemente de 5 a 100 ppm de un agente α -nucleante, en particular seleccionado del grupo compuesto por dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibenciliden sorbitol), derivado de dibencilidensorbitol, preferentemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol), o derivados de nonitol

sustituidos, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

[0064] Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), contenga un polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), y/o un polímero de vinilalcano. En una realización específica, el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), contiene un polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), y/o un polímero de vinilalcano. Preferentemente, el vinilcicloalcano es un polímero de vinilciclohexano (VCH) que se introduce en el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), mediante la tecnología BNT.

[0065] La presente invención no se refiere solamente al presente copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), sino también a artículos moldeados, preferentemente un artículo moldeado por soplado (moldeado por extrusión-soplado, moldeado por inyección-soplado o moldeado por inyección y estirado-soplado), tal como un artículo moldeado por extrusión-soplado, por ejemplo, botellas, tales como botellas moldeadas por extrusión-soplado, realizadas a partir del mismo. Por consiguiente, en otra realización, la presente invención se refiere a artículos moldeados, tales como una botella moldeada, preferentemente a un artículo moldeado por soplado, más preferentemente a un artículo moldeado por extrusión-soplado, tal como una botella moldeada por extrusión-soplado, que comprende por lo menos un 70% en peso, preferentemente que comprende por lo menos un 80% en peso, más preferentemente que comprende por lo menos un 90% en peso, todavía más preferentemente que comprende por lo menos un 95% en peso, aún más preferentemente que comprende por lo menos un 99% en peso, del presente copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). En una realización preferida, los artículos moldeados, tales como una botella moldeada, preferentemente el artículo moldeado por soplado, más preferentemente el artículo moldeado por extrusión-soplado, tal como una botella moldeada por extrusión-soplado, está compuesta por el copolímero de propileno, es decir, está compuesta por el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). En una realización específica, el artículo moldeado por soplado es una botella moldeada por soplado, tal como una botella moldeada por extrusión-soplado.

[0066] Los procesos aplicados para la fabricación de artículos moldeados se sitúan dentro de los conocimientos de los expertos. Se hace referencia al manual sobre polipropileno, de Nello Pasquini, 2ª edición, Hanser. Por ejemplo, en el proceso de moldeo por extrusión-soplado (EBM), una masa fundida polimérica primero se extruye a través de una matriz tubular al aire formando un tubo polimérico, y subsiguientemente se sopla dicho tubo polimérico (denominado típicamente "parisón" en este sector técnico) hasta que el exterior del tubo llega a los límites del molde. La cubrición de la pared del molde totalmente con el tubo polimérico soplado es bastante difícil en comparación con el moldeo por inyección, ya que el aire entre el tubo polimérico y el molde se debe eliminar totalmente lo cual es una etapa exigente del proceso. Además, el interior del tubo polimérico no está en contacto con el molde y, por lo tanto, existe solamente una pequeña posibilidad de influir en la estructura superficial interna del tubo. Como consecuencia de ello, los artículos moldeados por extrusión-soplado, tales como las botellas, normalmente presentan propiedades ópticas inferiores en comparación con cualquier artículo moldeado por inyección. Por ejemplo, las propiedades superficiales en el interior y/o el exterior de las botellas obtenidas por extrusión-soplado son típicamente no uniformes (líneas de flujo, fractura del fundido) lo cual conduce a un brillo y una transparencia totales inferiores en comparación con botellas moldeadas por inyección o artículos moldeados por inyección y estirado-soplado (ISBM).

[0067] Típicamente, los artículos moldeados (botellas), preferentemente artículos moldeados por soplado (botellas), más preferentemente artículos moldeados por extrusión-soplado (botellas), tienen un grosor de la pared en el intervalo de 0,1 a 1,0 mm.

[0068] El presente copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se obtiene preferentemente por medio de un proceso específico. Por consiguiente, el presente copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se obtiene preferentemente por medio de un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

(a) polimerizar en un primer reactor (R1)
propileno y

etileno y/o una α -olefina C4 a C12, preferentemente etileno,

obteniendo una primera fracción polimérica, es decir, una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),

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

(c) polimerizar en dicho segundo reactor (R2), en presencia de la primera fracción polimérica, es decir, de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),
propileno y

etileno y/o una α -olefina C4 a C12, preferentemente etileno,

obteniendo una segunda fracción polimérica, es decir, una segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), formando la primera y la segunda fracciones poliméricas el copolímero de propileno aleatorio (R-PP),

(d) transferir dicho copolímero de propileno aleatorio (R-PP), a un tercer reactor (R3),

(e) polimerizar en dicho tercer reactor (R3), en presencia del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), propileno y

etileno y/o una α -olefina C4 a C12, preferentemente etileno,

obteniendo una tercera fracción polimérica, siendo dicha tercera fracción polimérica el copolímero de propileno elastomérico (E); de manera que la tercera fracción polimérica y el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) forman el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y

(f) retirar el copolímero de propileno del tercer reactor (R3).

[0069] Preferentemente, entre el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3), los monómeros se evaporan (*flashed out*).

[0070] La expresión “proceso de polimerización secuencial” indica que el copolímero de polipropileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se produce en por lo menos cuatro reactores, preferentemente en cuatro reactores, conectados en serie. Por consiguiente, el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), y un tercer reactor (R3). La expresión “reactor de polimerización” indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en el caso de que el proceso esté compuesto por tres reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso total comprenda, por ejemplo, una etapa de pre-polimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión “estar compuesto por” es solamente una formulación cerrada teniendo en cuenta los reactores de polimerización principal.

[0071] Tal como se ha mencionado anteriormente, en los dos primeros reactores se produce la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP). De forma más precisa, en el primer reactor (R1) se produce la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) mientras que en el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2).

[0072] Los comonómeros preferidos que se usan en el primer reactor (R1) son los mismos que se han indicado anteriormente para la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1). Por consiguiente, son comonómeros especialmente preferidos etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica, el comonómero es etileno.

[0073] Preferentemente, la relación en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) es de 20/80 a 80/20, más preferentemente de 30/70 a 70/30, aún más preferentemente de 40/60 a 60/40.

[0074] Por consiguiente, en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), mientras que en el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), obteniéndose así el copolímero de propileno aleatorio (R-PP). En relación con las propiedades individuales, se remite a la información aportada anteriormente.

[0075] Los comonómeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), y de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (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. Preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden, especialmente están compuestas por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden – además de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden los mismos comonómeros, es decir etileno solamente.

[0076] Además, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), es decir, el polímero del primer reactor (R1), tiene preferentemente una fracción de solubles en xileno en frío (XCS) igual o inferior al 10,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de, 1,0 al 10,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 2,0 al 9,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 2,5 al 8,0% en peso.

[0077] Por otro lado, la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), es decir, el polímero producido en el segundo reactor (R2), preferentemente tiene una fracción de solubles en xileno en frío (XCS) igual o inferior al

40% en peso, más preferentemente en el intervalo del 2 al 35% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 3 al 30% en peso.

5 **[0078]** Por consiguiente, el contenido total de solubles en xileno en frío (XCS) en el segundo reactor, es decir, la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), preferentemente igual o inferior al 20,0% en peso, más preferentemente está en el intervalo del 5,0 a igual o inferior al 20,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 8,0 a igual o inferior al 20,0% en peso, aún más preferentemente está en el intervalo del 10,0 al 19,0% en peso.

10 **[0079]** Después del segundo reactor (R2), se obtiene la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), del copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Esta matriz (M) se transfiere posteriormente al tercer reactor (R3) en el cual se produce (etapa (e)) el copolímero de propileno elastomérico (E), y se obtiene así el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), de la presente invención.

15 **[0080]** En relación con las propiedades individuales del copolímero de propileno elastomérico (E) y el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se remite a la información aportada anteriormente.

20 **[0081]** Preferentemente, la relación en peso entre la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), después de la etapa (c), y el copolímero de propileno elastomérico (E) producido en la etapa (e), es de 60/40 a 90/10, más preferentemente de 70/30 a 85/15.

25 **[0082]** El primer reactor (R1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor continuo o discontinuo de tanque agitado, sencillo, o reactor de bucle que trabaje en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que está compuesto por al menos un 60% (peso/peso) de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (LR) (en masa).

30 **[0083]** El segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualesquiera reactores mezclados mecánicamente o de lecho fluido. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades del gas de por lo menos 0,2 m/s. De este modo, se valora que el reactor de fase gaseosa sea un reactor de tipo de lecho fluidificado, preferentemente con un agitador mecánico.

35 **[0084]** Así, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso, se usan por lo menos tres, preferentemente tres, reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) conectados en serie. Si fuera necesario, antes del reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de pre-polimerización.

40 **[0085]** Un proceso preferido de múltiples fases es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 ó en el documento WO 00/68315.

[0086] Otro proceso adecuado de suspensión-fase gaseosa es el proceso Spheripol® de Basell.

50 **[0087]** Preferentemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), de la etapa (a), pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 40 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, por ejemplo entre 68 y 95 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 20 bares a 80 bares, preferentemente entre 40 bares y 70 bares,
- 55 - se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí.

[0088] Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir a la etapa (c), con lo cual las condiciones en la etapa (c) son preferentemente las siguientes:

- 60 - la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 5 bares a 50 bares, preferentemente entre 15 bares y 35 bares,
- se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí.

[0089] La condición en el tercer reactor (R3), preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2), es similar a la del segundo reactor (R2).

[0090] El tiempo de residencia puede variar en las zonas de los tres reactores.

[0091] En una realización del proceso 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), por ejemplo, un reactor de bucle (LR), está en el intervalo de 0,2 a 4 horas, por ejemplo de 0,3 a 1,5 horas, y el tiempo de residencia en los reactores de fase gaseosa será en general de 0,2 a 6,0 horas, por ejemplo de 0,5 a 4,0 horas.

[0092] Si se desea, la polimerización se puede efectuar según una manera conocida bajo condiciones supercríticas en el primer reactor (R1), es decir, en el reactor de suspensión (SR), por ejemplo en el reactor de bucle (LR), y/o en forma de un modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

[0093] Preferentemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador, según se describe de forma detallada posteriormente, que comprende un procatalizador Ziegler-Natta, un dador externo y opcionalmente un cocatalizador.

[0094] En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como polimerización de suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad menor de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos en ella.

[0095] La reacción de prepolimerización se efectúa típicamente a una temperatura de entre 0 y 50 °C, preferentemente entre 15 y 45 °C, y más preferentemente entre 15 y 40 °C.

[0096] La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica aunque debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede estar entre 20 y 100 bares, por ejemplo entre 30 y 70 bares.

[0097] Los componentes del catalizador preferentemente se introducen todos ellos en la etapa de prepolimerización. No obstante, cuando el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se puedan aportar por separado, es posible que solamente una parte del cocatalizador se introduzca en la fase de prepolimerización y la parte restante en fases de polimerización posteriores. Además, en tales casos, es necesario introducir en la fase de prepolimerización una cantidad de cocatalizador tal que se obtenga en dicha fase una reacción de polimerización suficiente.

[0098] También es posible adicionar otros componentes en la fase de prepolimerización. Así, se puede adicionar hidrógeno en la fase de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero tal como es sabido en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se peguen entre sí o a las paredes del reactor.

[0099] El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de la reacción se sitúan dentro de los conocimientos de la técnica.

[0100] Según la invención, el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se obtiene mediante un proceso de polimerización secuencial, tal como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador Ziegler-Natta y opcionalmente un dador externo, preferentemente un sistema catalizador que comprende tres componentes, a saber, como componente (i) un procatalizador Ziegler-Natta, y opcionalmente como componente (ii) un cocatalizador organometálico y como componente (iii) un dador externo representado por la fórmula (IIIa) o (λ), preferentemente representado por la fórmula (IIIa).

[0101] El proceso resulta especialmente eficiente al usar un sistema de catalizador Ziegler-Natta, preferentemente al usar un sistema de catalizador Ziegler-Natta según se define de forma detallada posteriormente en la presente, y una relación específica de comonómeros/propileno en el segundo reactor (R2) y/o en el tercer reactor (R3), respectivamente. Por consiguiente, se prefiere que

(a) la relación de comonómeros/propileno [Co/C3], por ejemplo la relación de etileno/propileno [C2/C3] en el primer reactor (R1), es decir, en la etapa (a), esté en el intervalo de 1 a 15 mol/kmol, más preferentemente en el intervalo de 2 a 8 mol/kmol,

y/o

(b) la relación de comonómeros/propileno [Co/C3], por ejemplo la relación de etileno/propileno [C2/C3], en el segundo reactor (R2), es decir, en la etapa (c), esté en el intervalo de 10 a 65 mol/kmol, más preferentemente en el intervalo de 20 a 60 mol/kmol,

y/o

(c) la relación de comonómeros/propileno [Co/C3], por ejemplo la relación de etileno/propileno [C2/C3], en el tercer reactor (C3), es decir, en la etapa (e), esté en el intervalo de más de 200 a 400 mol/kmol, más preferentemente en el intervalo de 250 a 350 mol/kmol.

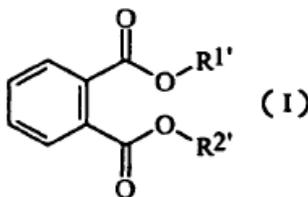
5 **[0102]** A continuación se define más detalladamente el catalizador usado.

[0103] Preferentemente, el componente (i) es un procatalizador Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

10 **[0104]** El procatalizador usado según la invención se prepara

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

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



15 en donde $R^{1'}$ y $R^{2'}$ son independientemente por lo menos un alquilo C_5 en condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol C_1 a C_2 y dicho dialquifthalato de fórmula (I) para formar el dador interno

c) lavando el producto de la fase b) u

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

20

[0105] El procatalizador se produce según se define, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566.

25 **[0106]** En primer lugar, se forma un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol C_1 - C_2 de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es de 1 a 6. Como alcohol se usa preferentemente etanol.

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

30 **[0107]** En la siguiente etapa, el aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión, de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo, preferentemente etilo, y n es de 1 a 6, se hace entrar en contacto con $TiCl_4$ para formar un portador titanizado, seguido por las etapas de

• adicionar a dicho portador titanizado

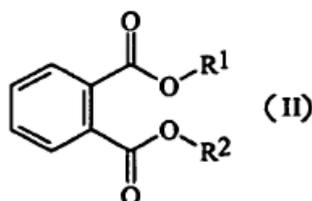
35 (i) un dialquifthalato de fórmula (I), siendo $R^{1'}$ y $R^{2'}$ independientemente por lo menos un alquilo C_5 , por ejemplo por lo menos un alquilo C_8 , o preferentemente

(ii) un dialquifthalato de fórmula (I), siendo $R^{1'}$ y $R^{2'}$ iguales y siendo por lo menos un alquilo C_5 , por ejemplo, por lo menos un alquilo C_8 ,

o más preferentemente

40 (iii) un dialquifthalato de fórmula (I) seleccionado del grupo compuesto por propilhexilftalato (PrHP), dioctilftalato (DOP), di-iso-decilftalato (DIDP), y ditridecilftalato (DTDP), aún más preferentemente el dialquifthalato de fórmula (I) es un dioctilftalato (DOP), por ejemplo di-iso-octilftalato o dietilhexilftalato, en particular dietilhexilftalato, para formar un primer producto,

45 • someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, a una temperatura por encima de 100 °C, preferentemente entre 100 y 150 °C, más preferentemente entre 130 y 150 °C, de tal manera que dicho metanol o etanol se transesterifique con dichos grupos éster de dicho dialquifthalato de fórmula (I) para formar preferentemente por lo menos un 80 % molar, más preferentemente un 90 % molar, con la mayor preferencia un 95 % molar, de un dialquifthalato de fórmula (II)



siendo R^1 y R^2 metilo o etilo, preferentemente etilo,
siendo el dialquiltalato de fórmula (II) el dador interno y

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

[0108] El aducto de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, en una realización preferida se funde y a continuación la masa fundida se inyecta preferentemente por medio de un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, con lo cual el aducto se cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, según se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

[0109] Preferentemente, este aducto cristalizado se utiliza como portador del catalizador y se hace reaccionar en el procatalizador útil en la presente invención según se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

[0110] Cuando el residuo de catalizador se elimina mediante extracción, se obtiene un aducto del portador titanizado y el dador interno, en el cual ha cambiado el grupo que deriva del alcohol de éster.

[0111] En caso de que en el portador quede suficiente titanio, el mismo actuará como elemento activo del procatalizador.

[0112] Si no, la titanización se repite después del tratamiento anterior con el fin de garantizar una suficiente concentración, y por lo tanto actividad, del titanio.

[0113] Preferentemente, el procatalizador usado según la invención contiene como mucho un 2,5 % en peso de titanio, preferentemente como mucho un 2,2 % en peso y más preferentemente como mucho un 2,0 % en peso. El contenido de su dador está preferentemente entre un 4 y un 12 % en peso, y, más preferentemente, entre un 6 y un 10 % en peso.

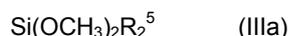
[0114] Más preferentemente, el procatalizador utilizado según la invención se ha producido usando etanol en calidad de alcohol, y dioctiltalato (DOP) en calidad de dialquiltalato de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto dador interno.

[0115] Todavía más preferentemente, el catalizador usado según la invención es el catalizador que se describe en la sección de ejemplos; especialmente con el uso de dioctiltalato como dialquiltalato de fórmula (I).

[0116] Para la producción del copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), según la invención, el sistema catalizador usado comprende preferentemente, además del procatalizador Ziegler-Natta especial, un cocatalizador organometálico en calidad de componente (ii).

[0117] Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo compuesto por trialkilaluminio, por ejemplo trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

[0118] El componente (iii) del sistema catalizador usado es un dador externo representado por la fórmula (IIIa) o (Iamb). La fórmula (IIIa) se define con



en donde R^5 representa un grupo alquilo ramificado que tiene entre 3 y 12 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo ramificado que tiene entre 3 y 6 átomos de carbono, o un ciclo-alquilo que tiene entre 4 y 12 átomos de carbono, preferentemente un ciclo-alquilo que tiene entre 5 y 8 átomos de carbono.

[0119] En particular se prefiere que R^5 se seleccione del grupo compuesto por iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert-butilo, tert.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

[0120] La fórmula (Iamb) se define con



en donde R^x y R^y pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono.

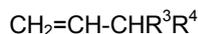
[0121] R^x y R^y se seleccionan independientemente del grupo compuesto por grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono y grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R^x y R^y se seleccionen independientemente del grupo compuesto por metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert.-butilo, tert.-amilo, neo-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

[0122] Más preferentemente, R^x y R^y son iguales, aún más preferentemente tanto R^x como R^y son un grupo etilo.

[0123] Más preferentemente, el dador externo de fórmula (I) es dietilaminotrietoxisilano.

[0124] Más preferentemente, el dador externo se selecciona del grupo compuesto por dietilaminotrietoxisilano [Si(OCH₂CH₃)₃(N(CH₂CH₃)₂)], dicitolopentil dimetoxi silano [Si(OCH₃)₂(ciclo-pentil)₂], diisopropil dimetoxi silano [Si(OCH₃)₂(CH(CH₃)₂)₂] y mezclas de los mismos. Con la mayor preferencia, el dador externo es dicitolopentil dimetoxi silano [Si(OCH₃)₂(ciclo-pentilo)₂].

[0125] Si se desea, el procatalizador Ziegler-Natta se modifica polimerizando un compuesto de vinilo en presencia del sistema catalizador, que comprende el procatalizador Ziegler-Natta especial (componente (i)), el dador externo (componente (iii)) y opcionalmente el cocatalizador (componente (ii)), en donde el compuesto de vinilo tiene la fórmula:



en donde R³ y R⁴ forman conjuntamente un anillo aromático, insaturado, o saturado de 5 ó 6 miembros, o representan de manera independiente un grupo alquilo que comprende entre 1 y 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), de acuerdo con esta invención.

[0126] Los aditivos según se ha mencionado anteriormente se adicionan al copolímero de propileno, es decir, al copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) preferentemente por extrusión. Para el mezclado/la extrusión, se puede usar un aparato convencional de composición o mezclado, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una co-amasadora Buss o una extrusora de doble husillo. Los materiales poliméricos recuperados de la extrusora están habitualmente en forma de pellets. A continuación, estos pellets se procesan adicionalmente, por ejemplo, mediante un proceso de conformación en molde (soplado) según se ha descrito anteriormente.

[0127] A continuación se ilustra de manera adicional la presente invención por medio de ejemplos.

Ejemplos

1. Métodos de medición

[0128] Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como en los ejemplos posteriores a no ser que se defina lo contrario.

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

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

en donde

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (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 de comonómeros [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),
C(PP) es el contenido de comonómeros [en % en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
C(PP2) es el contenido calculado de comonómeros [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2).

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

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

en donde

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),
w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2),

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

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

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

Cálculo del índice de fluidez MFR₂ (230°C) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

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

en donde

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

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

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

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

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

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

$$25 \quad \frac{C(RAHECO) - w(PP) \times C(PP)}{w(E)} = C(E) \quad (IV)$$

en donde

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

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

35 C(PP) es el contenido de comonómeros [en % en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), es decir el contenido de comonómeros [en % en peso] del polímero producido en el primer y el segundo reactores (R1 + R2),

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

40 C(E) es el contenido de comonómeros calculado [en % en peso] del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir del polímero producido en el tercer reactor (R3).

[0129] MFR₂ (230 °C) se mide de acuerdo con la ISO 1133 (230 °C, carga de 2,16 kg).

45 **[0130]** El contenido de comonómeros, especialmente el contenido de etileno, se mide con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-NMR. Cuando se midió el contenido de etileno en polipropileno, se preparó por prensado en caliente una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 μm). Se midió el área de los picos de absorción a 720 y 733 cm⁻¹ para copolímeros de propileno-etileno con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. Se evaluaron copolímeros de propileno-1-buteno a 767 cm⁻¹. El método se calibró con datos de contenido de etileno medidos por ¹³C-NMR. Véase también "IR-Spektroskopie für Anwender"; WILEY-VCH, 1997 y "Validierung in der Analytik", WILEY-VCH, 1997.

[0131] La viscosidad intrínseca se mide de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).

55 **[0132]** Solubles en xileno (XCS, % en peso): el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con la ISO 16152; primera versión; 1-7-2005.

60 **[0133]** Solubles en hexano (solubles en C6, %, peso): el contenido de solubles en hexano se mide de acuerdo con la Farmacopea Europea 6.0, EP316. 10 g de una muestra tomada de botellas de 0,3 mm de grosor se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 300 ml y se adicionaron 100 ml de n-hexano. La mezcla se hirvió bajo agitación en un refrigerante de reflujo durante 4 h. La solución caliente se enfrió bajo agitación durante 45 minutos y se filtró al vacío (G4 glasfilter) y

el filtrado se colocó en un soporte (*shenk*) redondo (secado en un horno de vacío a 90 °C y pesado con 0,0001 g exactamente). A continuación, el hexano se evaporó bajo una corriente de nitrógeno en un evaporador rotatorio. El soporte redondo se secó en un horno de vacío a 90°C durante la noche y se colocó en un desecador durante al menos 2 horas para enfriarlo. El soporte se pesó nuevamente y a partir de ello se calcularon los solubles en hexano.

5

[0134] El peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y la polidispersidad (M_w/M_n) se determinan mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

10

El peso molecular promedio en peso M_w y la polidispersidad (M_w/M_n , en donde M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se miden con un método basado en la ISO 16014-1:2003 y la ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector de índices de refracción y viscosímetro en línea, con 3 x columnas de gel de TSK (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-Di tert butil-4-metilfenol) como disolvente a 145 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando una calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha, en el intervalo de entre 0,5 kg/mol y 11 500 kg/mol y un conjunto de patrones amplios de polipropileno bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo entre 5 y 10 mg de polímero en 10 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniéndolos durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento GPC.

15

20

[0135] Temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): medidos con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de entre 5 y 10 mg. La DSC se lleva a cabo de acuerdo con la ISO 3146 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor / enfriamiento / calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperaturas de +23 a +210 °C. La temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

25

[0136] Módulo de flexión: el módulo de flexión se determinó con una flexión de 3 puntos a 23 °C de acuerdo con la ISO 178 sobre barras de prueba de 80x10x4 mm³ moldeadas por inyección de acuerdo con la EN ISO 1873-2.

30

Descripción / dimensión de las botellas

[0137] 11 botellas, con un diámetro exterior de 90 mm, grosor de la pared: 0,6 mm; altura total de 204 mm, altura de la camisa cilíndrica de 185 mm

35

[0138] Se llevó a cabo una esterilización por vapor en una máquina Systec serie D (Systec Inc., USA). Las muestras se calentaron a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min partiendo de 23 °C. Después de mantenerlas durante 30 minutos a 121 °C, se retiraron inmediatamente del esterilizador a vapor y se almacenaron a temperatura ambiente hasta su posterior procesado.

40

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

[0139] Instrumento: Haze-gard plus de BYK-Gardner

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

45

Método: la medición se efectúa en la pared exterior de las botellas. Se corta las partes superior e inferior de las botellas. A continuación, la pared redonda resultante se divide en dos, horizontalmente. Seguidamente, de esta pared se cortan cerca de la parte central seis muestras iguales de aproximadamente 60x60 mm. Las muestras se colocan en el instrumento con su cara convexa encarada al puerto de turbidez. A continuación se miden la transparencia, la turbidez y la claridad para cada una de las seis muestras, y se notifica el valor de turbidez como el promedio de estas seis muestras paralelas.

50

Medición del brillo sobre las botellas

[0140] Instrumento: Scean TRI-MICROGLOSS 20-60-80 de BYK-Gardner

Ensayo: ISO D 2457 (como para placas moldeadas por inyección)

55

Las botellas: se mide en la pared de las botellas. Las partes superior e inferior de las botellas se cortan. A continuación, esta pared redonda se divide en dos, horizontalmente. Seguidamente, esta pared se corta en seis muestras iguales 25 de aproximadamente 90x90 mm, justo de manera que encajen en una trampa de luz especial realizada para ensayos sobre piezas moldeadas por inyección. A continuación, sobre estas seis muestras se mide el brillo a 20°, y el valor promedio se notifica como brillo a 20°.

60

2. Ejemplos

[0141] El catalizador usado en el proceso de polimerización para los ejemplos E1, E2, CE1 y CE2 se ha producido de la manera siguiente: en primer lugar, 0,1 mol de $MgCl_2 \cdot 3 EtOH$ se suspendieron en condiciones inertes en 250 ml de

decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a la temperatura de -15 °C y se adicionaron 300 ml de TiCl₄ frío mientras se mantenía la temperatura en dicho nivel. A continuación, la temperatura de la suspensión (*slurry*) se incrementó lentamente a 20 °C. A esta temperatura, se adicionaron a la suspensión 0,02 mol de dioctilftalato (DOP). Después de la adición del ftalato, la temperatura se elevó a 135 °C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. A continuación, se adicionaron otros 300 ml de TiCl₄ y la temperatura se mantuvo a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. A continuación, el componente de catalizador sólido se filtró y secó. El catalizador y el concepto de su preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390. Se usaron, como co-catalizador, trietil-aluminio (TEAL) y, como dador, diciclo pentil dimetoxi silano (dador D (*D-donor*)). La relación de aluminio a dador se indica en la tabla 1.

[0142] Antes de la polimerización, el catalizador se prepolimerizó con vinil ciclohexano en una cantidad tal para lograr una concentración de 200 ppm de poli(vinil ciclohexano) (PVCH) en el polímero final. El proceso respectivo se describe en los documentos EP 1 028 984 y EP 1 183 307.

[0143] Como aditivos, se adicionaron a los polímeros en la misma etapa un 0,04% en peso de hidrotalcita sintética (DHT-4A suministrada por Kisuma Chemicals, Países Bajos) y un 0,15% en peso de Irganox B 215 (mezcla 1:2 de Irganox 1010 (Pentaeritritiltetraquis(3-(3',5'-di-tert.butil-4-hidroxitoluil)-propionato y tris (2,4-di-t-butilfenil) fosfato) fosfito) de BASF AG, Alemania. Para la producción de botellas redondas de 1 litro como las utilizadas para los ensayos en el trabajo de la invención se usó una Máquina de Moldeo por Soplado "Fischer Müller". Los parámetros de procesado principales para la producción son los siguientes:

- Perfil de temperatura: de 180 a 200 °C aplicados en extrusora, adaptador y cabezal
- Temperatura de fusión medida: de 190 a 200°C
- Velocidad de la extrusora (revolución por minuto; rpm): de 13 a 16 rpm
- Abertura de la matriz: la apertura de la matriz se ajustó para obtener una botella con un peso de 40 g con RB307MO de calidad Borealis (copolímero de propileno aleatorio con una densidad de 902 kg/m³ y un MFR₂ de 1,5 g/10 min)
- Tiempo del ciclo: de 12 a 16 segundos

Tabla 1: Condiciones de polimerización

		CE1	E1	E2
TEAL/D	[mol/mol]	15/1	15/1	15/1
bucle				
MFR ₂	[g/10min]	3,0	3,0	3,2
Contenido de C2	[% peso]	1,9	2,0	1,9
XCS	[% peso]	4,1	4,1	4,3
Relación H ₂ /C3	[mol/kmol]	2,98	2,95	2,99
Relación C2/C3	[mol/kmol]	3,93	3,89	3,96
1 GPR				
MFR ₂	[g/10 min]	1,2	1,1	1,1
Contenido de C2	[% peso]	4,4	4,3	4,6
XCS	[% peso]	14,8	14,6	15,8
Relación H ₂ /C3	[mol/kmol]	5,6	5,5	5,6
Relación C2/C3	[mol/kmol]	52,7	52,7	52,2
2 GPR				
MFR ₂	[g/10 min]	1,4	1,7	1,8
Contenido de C2	[% peso]	10,8	9,6	9,8
XCS	[% peso]	36,8	33,6	32,9
T _m	[°C]	151	150	150
Relación H ₂ /C3	[mol/kmol]	374	700	1.014
Relación C2/C3	[mol/kmol]	300	305	303
Distribución				
Bucle	[% peso]	33,4	34,2	35,2
1GPR	[% peso]	40,9	43,6	44,8
2GPR	[% peso]	25,7	22,2	20,0

Tabla 2: Propiedades

		CE1	IE1	IE2
MFR ₂	[g/10 min]	1,4	1,7	1,8
C2	[% peso]	10,8	9,6	9,8
XCS	[% peso]	36,8	33,6	32,9
Tm	[°C]	151	150	150
C2 de XCS	[% peso]	20,5	20,2	20,1
IV de XCS	[dl/g]	2,3	1,8	1,8
Mw/Mn de XCS	[-]	5,7	5,3	5,2
C2 de XCI	[% peso]	5,2	4,2	4,7
Mw/Mn de XCI	[-]	5,7	6,0	6,0
Módulo de Flexión	[MPa]	402	470	483
Solubles en C6	[% peso]	9,9	9,4	9,5

Tabla 3: Propiedades de las botellas

		IE1	IE2	CE1	CE2	CE3
Transparencia b.s.	[%]	87	88	86	90	95
Turbidez a.s.	[%]	26	28	33	24	18
Claridad b.s.	[%]	72	72	66	89	73
Brillo 20° b.s.	[%]	10	10	6		
BAF b.s.	[-]	26	25	11		
Transparencia a.s.	[%]	84	85	83	89	94
Turbidez a.s.	[%]	30	30	37	33	19
Claridad a.s.	[%]	71	68	63	86	70
Brillo 20° a.s.	[%]	10	10	5		
BAF a.s.	[-]	22	22	9		

- 5 CE2 es el copolímero aleatorio comercial de etileno-propileno Bormed RB801CF de Borealis AG
 CE3 es el LDPE comercial Bormed LE6609-PH de Borealis AG

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de propileno que tiene
- 5 (a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de más de 1,0 a por debajo de 2,5 g/10 min,
 (b) un contenido de solubles en xileno en frío (XCS), determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25 °C), en el intervalo del 25,0 al 35,0% en peso, y
 10 (c) un contenido de comonómeros en el intervalo de más del 7,5 al 12,0% en peso,
 en donde además
 (d) el contenido de comonómeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 16,0 al 28,0% en peso, y
 (e) la viscosidad intrínseca (IV), determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno, está en el intervalo de más de 1,2 a por debajo de 2,5 dl/g.
- 15 2. Copolímero de propileno según la reivindicación 1, en el que la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno presenta una polidispersidad (Mw/Mn) de más de 4,9 a 10,0 (medida con GPC).
- 20 3. Copolímero de propileno que tiene
- (a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de más de 1,0 a por debajo de 2,5 g/10 min,
 (b) un contenido de solubles en xileno en frío (XCS), determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 25,0 al 35,0% en peso, y
 25 (c) un contenido de comonómeros en el intervalo de más del 7,5 al 12,0% en peso,
 en donde además
 (d) el contenido de comonómeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 16,0 al 28,0% en peso, y
 30 (e) la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno tiene una polidispersidad (Mw/Mn) de más de 4,9 a 10,0.
4. Copolímero de propileno según la reivindicación 3, en el que la viscosidad intrínseca (IV), determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo de más de 1,2 a por debajo de 2,5 dl/g.
- 35 5. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno
- (a) comprende un agente α-nucleante,
 40 y/o
 (b) tiene un contenido de solubles en hexano inferior al 10,0% en peso,
 y/o
 (c) tiene una fracción de insolubles en xileno en frío (XCI) con un contenido de comonómeros en el intervalo de 3,0 a 7,0.
- 45 6. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno cumple
- (a)
- 50 la desigualdad (I)
- $$\frac{Co(\text{total})}{Co(\text{XCS})} \leq 0,70$$
- 55 en donde
- Co (total) es el contenido de comonómeros [% peso] del copolímero de propileno,
 Co (XCS) es el contenido de comonómeros [% peso] de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno;
- 60 y/o
 (b) la desigualdad (II)

$$3,4 \leq \frac{Co(XCS)}{Co(XCI)} \leq 6,0 \quad (II)$$

en donde

- 5 Co (XCS) es el contenido de comonómeros [% peso] de los solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno,
 Co (XCI) es el contenido de comonómeros [% peso] de los insolubles en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno.
- 10 7. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno tiene una temperatura de fusión T_m determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el intervalo de 146 a 159 °C.
- 15 8. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno es un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en dicha matriz (M), en donde dicha matriz (M) es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP).
- 20 9. Copolímero de propileno según la reivindicación 8, en donde la relación en peso entre la matriz (M) y el copolímero de propileno elastomérico (E) es de 60/40 a 90/10.
- 25 10. Copolímero de propileno según la reivindicación 8 ó 9, en donde el copolímero de propileno aleatorio (R-PP)
 (a) tiene un contenido de comonómeros en el intervalo del 1,0 al 7,0% en peso,
 y/o
 (b)

cumple la desigualdad (III)

$$30 \frac{Co(total)}{Co(RPP)} \geq 1,3$$

en donde

- 35 Co (total) es el contenido de comonómeros [% peso] del copolímero de propileno,
 Co (RPP) es el contenido de comonómeros [% peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
 y/o
 (c) tiene una fracción de solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 5,0 a por debajo del 20,0% en peso.

- 40 11. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores 8 a 11, en donde el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende por lo menos dos fracciones diferentes de copolímero de propileno aleatorio, en donde además las dos fracciones de copolímero de propileno aleatorio difieren en el contenido de comonómeros y/o en el índice de fluidez MFR_2 (230 °C), preferentemente difieren en el contenido de comonómeros y en el índice de fluidez MFR_2 (230 °C).
- 45 12. Copolímero de propileno según la reivindicación 11, en el que

- 50 (a) una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero aleatorio es la fracción pobre en comonómeros y la otra fracción es la fracción rica en comonómeros, en donde además la fracción pobre y la fracción rica cumplen la desigualdad (IV)

$$\frac{Co(pobre)}{Co(rica)} \leq 0,60$$

en donde

- 55 Co (pobre) es el contenido de comonómeros [% peso] de la fracción de copolímero de propileno aleatorio con el contenido menor de comonómeros,
 Co (rica) es el contenido de comonómeros [% peso] de la fracción de copolímero de propileno aleatorio con el contenido mayor de comonómeros;
- 60 y/o, preferentemente y,

(b) una fracción de las dos fracciones de copolímero de propileno aleatorio es la fracción de índice de fluidez MFR₂ (230 °C) bajo, y la otra fracción es la fracción de índice de fluidez MFR₂ (230 °C) alto, en donde además la fracción de bajo índice y la fracción de alto índice cumplen la desigualdad (V)

$$\frac{MFR(\text{alta})}{MFR(\text{bajo})} \geq 1,80$$

5

en donde

10 MFR (alto) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 min] de la fracción de copolímero de propileno aleatorio con el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) mayor,
MFR (bajo) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 min] de la fracción de copolímero de propileno aleatorio con el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) menor.

15 13. Copolímero de propileno según la reivindicación 11 ó 12, en donde las dos fracciones de copolímero de polímero aleatorio son una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), en donde además

20 (a) la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un contenido de comonómeros y un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) mayores que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2);

o

(b) la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene un contenido de comonómeros y un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) mayores que la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1);

o

25 (c) la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un contenido de comonómeros mayor pero un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) menor que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2);

o

30 (d) la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene un contenido de comonómeros mayor pero un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) menor que la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1).

14. Copolímero de propileno según la reivindicación 13, en donde

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

(b) la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un contenido de comonómeros en el intervalo del 0,2 al 4,0% en peso,

40 y/o

(c) la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene un contenido de comonómeros en el intervalo del 1,0 al 12,0% en peso.

45 15. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores 8 a 14, en donde el copolímero de propileno elastomérico (E) tiene un contenido de comonómeros en el intervalo del 20,0 al 38,0% en peso.

16. Artículo moldeado por soplado, preferentemente artículo moldeado por extrusión-soplado, que comprende un copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores.

50 17. Artículo moldeado por soplado, preferentemente artículo moldeado por extrusión-soplado, según la reivindicación 16, en donde el artículo es una botella.