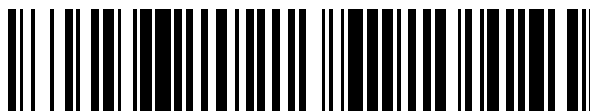


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 788**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/14** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

**C08L 23/12** (2006.01)

**C08F 210/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2012 E 12193064 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2733175**

54 Título: **Copolímero de propileno al azar para botellas con buenas propiedades ópticas y contenido en hexano bajo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.02.2017**

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:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 602 788 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 al azar para botellas con buenas propiedades ópticas y contenido en hexano bajo

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.

5 Los polímeros se usan cada vez más en diferentes aplicaciones exigentes. Al mismo tiempo, hay una búsqueda continua de polímeros adaptados que cumplan los requisitos de estas aplicaciones. Las exigencias pueden suponer un reto, puesto que muchas propiedades de polímeros están interrelacionadas directa o indirectamente. Por ejemplo, se conocen sistemas heterofásicos por su buen comportamiento frente a impactos. Tales copolímeros de propileno heterofásicos comprenden una matriz que es o bien un homopolímero de propileno o bien un copolímero de propileno al azar en la que se dispersa un copolímero elastomérico. Por tanto, la matriz de polipropileno contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico. El término "inclusión", indica por lo tanto que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del sistema heterofásico, siendo dichas inclusiones, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA).  
10  
15 Específicamente en DMTA, puede identificarse la presencia de una estructura de múltiples fases por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

Todavía son un reto sistemas heterofásicos blandos que permitan que un experto en la técnica produzca artículos moldeados por extrusión-soplado esterilizables y transparentes.

20 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 baja rigidez.

Sin embargo, en el campo de los artículos moldeados por extrusión-soplado, se requieren buenas propiedades ópticas. Mientras tanto, había quedado claro que la turbidez no debe ser el único valor usado para considerar la calidad de las propiedades ópticas de los artículos moldeados por extrusión-soplado. Por ejemplo, se ha reconocido que el aspecto visual de los artículos moldeados por extrusión es inaceptable aunque los valores de turbidez han sido bastante bajos. Por tanto, quedó claro que los valores de turbidez solos no son suficientes para considerar el aspecto óptico de las botellas y por tanto se definió un nuevo parámetro, el denominado factor de aspecto de botella (BAF) como  $BAF = (\text{claridad} \cdot \text{brillo}) / \text{turbidez}$ .  
25

30 Además de las propiedades ópticas, el contenido en componentes solubles en hexano de los copolímeros de propileno heterofásicos es una cuestión crítica. Sin embargo, un contenido en hexano bajo es un requisito indispensable en el sector de la salud y la alimentación.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención es proporcionar un copolímero de propileno con buenas propiedades ópticas, es decir, con un alto valor de BAF, acompañado por un contenido en hexano aceptable.

35 El hallazgo de la presente invención es proporcionar un copolímero de propileno con un contenido total en comonomero bastante elevado pero un contenido moderado en componentes solubles en xileno frío (XCS). Además, el contenido en propileno en la fracción de componentes solubles en xileno frío (XCS) debe ser bastante alto. Un hallazgo adicional es que se obtienen resultados especialmente buenos si la matriz del copolímero de propileno se caracteriza por un contenido en comonomero y una distribución de peso molecular bimodales.

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

40 (a) una velocidad de flujo del fundido  $MFR_2$  (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 0,8 a inferior a 0,5 g/10 min,

(b) un contenido en componentes solubles en xileno frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) en el intervalo del 25,0 al 35,0% en peso

(c) un contenido de comonomero en el intervalo de más del 4,5 al 10,0% en peso,

en el que además

45 (d) el contenido en comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 12,0 al 22,0% en peso, y

(e) la viscosidad intrínseca (VI) determinada según la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135°C) de la fracción

soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo de más de 1,5 a inferior a 3,0 dl/g.

Preferiblemente la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno según el primer aspecto tiene una polidispersidad (Mw/Mn) de más de 4,9 a 10,0.

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

5 (a) una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 0,8 a inferior a 2,5 g/10 min,

(b) un contenido en componentes solubles en xileno frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) en el intervalo del 25,0 al 35,0% en peso, y

(c) un contenido en comonomero en el intervalo de más del 4,5 al 10,0% en peso,

10 en el que además

(d) el contenido en comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 12,0 al 22,0% en peso, y

(e) la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno tiene una polidispersidad (Mw/Mn) de más de 4,9 a 10,0.

15 Preferiblemente, la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno según el segundo aspecto tiene una viscosidad intrínseca (VI) determinada según la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135°C) en el intervalo de más de 1,5 a inferior a 3,0 dl/g.

Preferiblemente, el copolímero de propileno según las realizaciones primera y segunda está  $\alpha$ -nucleado, es decir comprende un agente de  $\alpha$ -nucleación.

20 Se ha encontrado sorprendentemente que tal copolímero de propileno tiene valores de BAF muy altos y componentes solubles en hexano relativamente bajos.

A continuación, se definen en más detalle conjuntamente el primer aspecto y segundo aspecto de la presente invención.

25 El copolímero de propileno comprende, aparte de propileno, también comonomeros. Preferiblemente, el copolímero de propileno comprende, aparte de propileno, etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>. Por consiguiente, el término "copolímero de propileno" según esta invención se entiende como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste en, unidades derivables de

(a) propileno

y

30 (b) etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>.

Por tanto, el copolímero de propileno según esta invención comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonomeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno según esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno de esta invención comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno según esta invención comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno tiene preferiblemente un contenido de comonomero en un intervalo muy específico que contribuye a la blandura y a las buenas propiedades ópticas. Por tanto, se requiere que el contenido en comonomero del copolímero de propileno esté en el intervalo del 4,5 al 10,0% en peso, como en el intervalo del 4,5 a inferior al 10,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 4,5 al 9,5% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de igual al o más del 5,0 al 9,0% en peso, como en el intervalo de igual al o más del 6,0 al 9,0% en peso.

5 El copolímero de propileno de la presente invención puede definirse además mediante la cantidad de comonómeros dentro de la fracción soluble en xileno frío (XCS). Por consiguiente, se prefiere que el contenido en comonómero en la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno sea bastante bajo. Por tanto, se aprecia que el contenido en comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 12,0 al 22,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 14,0 al 20,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 15,0 al 19,0% en peso

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

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

$$\frac{Co (total)}{Co (XCS)} \leq 0,55 \quad (I),$$

$$\frac{Co (total)}{Co (XCS)} \leq 0,50 \quad (Ia),$$

$$0,20 \leq \frac{Co (total)}{Co (XCS)} \leq 0,55 \quad (Ib),$$

$$0,30 \leq \frac{Co (total)}{Co (XCS)} \leq 0,50 \quad (Ic),$$

20 en las que

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

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

25 Además, se aprecia que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno se especifica mediante su viscosidad intrínseca. Un bajo valor de viscosidad intrínseca (VI) refleja un bajo peso molecular promedio en peso. Para la presente invención, se requiere preferiblemente que la fracción soluble en xileno frío (XCS) de copolímero de propileno tenga una viscosidad intrínseca (VI) medida según la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) en el intervalo de 1,5 a 3,0 dl/g, como en el intervalo de 1,7 a inferior a 2,8 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 1,8 a 2,7 dl/g.

30 Otro rasgo característico del presente copolímero de propileno es su fracción soluble en xileno frío (XCS) bastante moderada. Por consiguiente, se apreciará que el copolímero de propileno tiene una fracción soluble en xileno frío en el intervalo del 25,0 al 35,0% en peso, como en el intervalo del 25,0 a inferior al 35,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 27,0 al 34,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de igual al o más del 28,0 al 33,5% en peso.

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

Por consiguiente se prefiere que la polidispersidad (Mw/Mn) de la fracción insoluble en frío (XCI) del copolímero de propileno esté en el intervalo de más de 4,9 a 10,0, más preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 9,0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 8,0.

40 En una realización preferida el contenido en comonómero, preferiblemente el contenido en etileno, en la fracción

insoluble en frío (XCI) del copolímero de propileno está en el intervalo del 3,0 al 7,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 3,5 al 6,0% en peso.

- 5 Además se prefiere que el contenido en comonomero, preferiblemente el contenido en etileno, en ambas fracciones esté en una razón específica una con respecto a la otra. Por consiguiente se prefiere que el copolímero de propileno cumpla la inecuación (II) más preferiblemente la inecuación (IIa), aún más preferiblemente la inecuación (IIb),

$$2,8 \leq \frac{Co(XCS)}{Co(XCI)} \leq 5,5 \quad (II),$$

$$3,0 \leq \frac{Co(XCS)}{Co(XCI)} \leq 5,0 \quad (IIa),$$

$$3,2 \leq \frac{Co(XCS)}{Co(XCI)} \leq 4,8 \quad (IIb),$$

en las que

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

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

- 15 Preferiblemente, se desea que el copolímero de propileno sea termomecánicamente estable, de modo que por ejemplo pueda llevarse a cabo un proceso de esterilización térmica. Por consiguiente, se aprecia que el copolímero de propileno tenga una temperatura de fusión de al menos 145°C, más preferiblemente en el intervalo de 148 a 159°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 149 a 157°C, como en el intervalo de 149 a 155°C.

- 20 El copolímero de propileno según esta invención se caracteriza adicionalmente por una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) bastante baja. Por consiguiente el copolímero de propileno tiene una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 0,8 a 2,5 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de más de 1,0 a 2,2 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 2,0 g/10 min.

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 de botella (BAF) de fórmula (I), (Ia), (Ib)

$$BAF = \frac{C \times G}{H} > 8 \quad (I),$$

25 
$$BAF = \frac{C \times G}{H} > 10 \quad (Ia),$$

$$BAF = \frac{C \times G}{H} > 15 \quad (Ib),$$

en las que

H es el valor de turbidez,

C es el valor de claridad,

- 30 G es el valor de brillo

en las que además

la turbidez, la claridad y el brillo se determinan según la norma ASTM D 1003-07 en una muestra de prueba de 0,3x60x60 mm<sup>3</sup> de tamaño cortada de una botella que tiene un grosor de pared de 0,3 mm compuesta por el copolímero de propileno de la presente invención.

5 Además, se prefiere que el copolímero de propileno tenga un contenido en componentes solubles en hexano inferior al 5,5% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,5 a inferior al 5,5% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 2,0 al 5,2% en peso, como en el intervalo del 2,0 al 5,0% en peso.

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

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

35 Preferiblemente, la razón en peso entre la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno al azar (R-PP), y el copolímero de propileno elastomérico (E) es de 60/40 a 90/10, más preferiblemente de 70/30 a 85/15, aún más preferiblemente de 75/25 a 85/15.

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

40 El copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno al azar (R-PP) según esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno al azar (R-PP) de esta invención comprende, aparte de  
 45 propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

El contenido en comonómero del copolímero de propileno al azar (R-PP) es de no más del 7,0% en peso, más preferiblemente no más del 6,0% en peso, todavía más preferiblemente está en el intervalo del 1,0 al 7,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 1,5 al 6,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 1,5 al 5,5% en peso, como en el intervalo del 2,0 a inferior al 5,0% en peso.

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

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

$$\frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (RPP)}} \geq 1,4 \quad \text{(IIIa),}$$

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

$$3,5 \geq \frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (RPP)}} \geq 1,4 \quad \text{(IIIc),}$$

$$5 \quad 3,0 \geq \frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (RPP)}} \geq 1,4 \quad \text{(IIId),}$$

en las que

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

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

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

15 El contenido en comonomero de la matriz (M), es decir, del copolímero de propileno al azar (R-PP), tiene también un impacto sobre la cantidad de componentes solubles en xileno frío en la matriz (M). Por tanto, se prefiere que la cantidad de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la matriz (M), es decir, del copolímero de propileno al azar (R-PP), sea igual o inferior al 20,0% en peso, más preferiblemente esté en el intervalo del 8,0 a igual o inferior al 20,0% en peso, como en el intervalo del 10,0 al 18,0% en peso.

20 El copolímero de propileno al azar (R-PP) tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) en el intervalo de más de 0,5 a igual o inferior a 3,0 g/10 min, como en el intervalo de más de 0,5 a inferior a 3,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de más de 0,5 a 2,5 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,6 a 1,7 g/10 min, como en el intervalo de 0,7 a inferior a 1,5 g/10 min.

25 El copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende preferiblemente al menos dos fracciones de polímero, como dos o tres fracciones de polímero, siendo todas ellas copolímeros de propileno. Preferiblemente, el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende al menos dos fracciones de copolímero de propileno al azar diferentes, como dos fracciones de copolímero de propileno al azar diferentes, en el que además las dos fracciones de copolímero de propileno al azar difieren en el contenido en comonomero y/o en la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C), preferiblemente difieren en el contenido en comonomero y en la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C).

30 Preferiblemente una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero al azar del copolímero de propileno al azar (RPP) es la fracción pobre en comonomero y la otra fracción es la fracción rica en comonomero, en la que además la fracción pobre y la fracción rica satisfacen la inecuación (IV), más preferiblemente la inecuación (IVa), todavía más preferiblemente la inecuación (IVb),

$$\frac{Co \text{ (pobre)}}{Co \text{ (rica)}} \leq 0,55 \quad \text{(IV),}$$

$$0,10 \leq \frac{Co \text{ (pobre)}}{Co \text{ (rica)}} \leq 0,55 \quad \text{(IVa),}$$

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

en las que

Co (pobre) es el contenido en comonomero [% en peso] de la fracción de copolímero de propileno al azar con el menor contenido en comonomero,

- 5 Co (rico) es el contenido en comonomero [% en peso] de la fracción de copolímero de propileno al azar con el mayor contenido en comonomero.

Además o alternativamente a la inecuación (VI), una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero al azar del copolímero de propileno al azar (R-PP) es la fracción de velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) baja y la otra fracción la fracción de velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) alta, en la que además la fracción de flujo bajo y la fracción de flujo alto satisfacen la inecuación (V), más preferiblemente la inecuación (Va), todavía más preferiblemente la inecuación (Vb),

$$\frac{MFR \text{ (alta)}}{MFR \text{ (baja)}} \geq 1,80 \quad (\text{V})$$

$$15,0 \geq \frac{MFR \text{ (alta)}}{MFR \text{ (baja)}} \geq 2,50 \quad (\text{Va})$$

$$12,0 \geq \frac{MFR \text{ (alta)}}{MFR \text{ (baja)}} \geq 4,50 \quad (\text{Vb})$$

15 en las que

MFR (alta) is la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la fracción de copolímero de propileno al azar con la mayor velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C),

MFR (baja) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la fracción de copolímero de propileno al azar con la menor velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C).

20 Incluso de manera más preferida, el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) en el que además la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) difieren en el contenido en comonomero y/o en la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C), preferiblemente difieren en el contenido en comonomero y en la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C).

25 Por tanto, en una realización, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) tiene un contenido en comonomero y una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) mayores que la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2).

30 En otra realización, la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene un contenido en comonomero y una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) mayores que la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1).

Todavía en otra realización, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) tiene un mayor contenido en comonomero pero una menor velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) que la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2).

35 En una realización adicional, la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene un mayor contenido en comonomero pero una menor velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) que la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1).

Por tanto, se prefiere especialmente que la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) satisfagan juntas la inecuación (VI), más



preferiblemente la inecuación (VIa), todavía más preferiblemente la inecuación (VIb),

$$\frac{Co(R-PP1)}{Co(R-PP2)} \leq 0,55 \quad (VI),$$

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

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

5 en las que

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

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

10 Además o alternativamente a la inecuación (VI), la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) satisfacen juntas la inecuación (VII), más preferiblemente la inecuación (VIIa), todavía más preferiblemente la inecuación (VIIb),

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

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

15 
$$12,0 \geq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP2)} \geq 4,50 \quad (VIIb)$$

en las que

MFR (R-PP1) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1),

20 MFR (R-PP2) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2).

En una realización específica el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), en el que además el copolímero de propileno al azar (R-PP) satisface

(a) la inecuación (VIII), más preferiblemente la inecuación (VIIIa), todavía más preferiblemente la inecuación (VIIIb),

25 
$$\frac{Co(R-PP1)}{Co(R-PP)} \leq 0,65 \quad (VIII),$$

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

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

en las que

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

- 5 Co (R-PP) es el contenido en comonomero [% en peso] de la fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP),  
y/o

(b) la inecuación (IX), más preferiblemente la inecuación (IXa), todavía más preferiblemente la inecuación (IXb),

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

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

$$10 \quad 8,0 \geq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP)} \geq 1,50 \quad (VIIb)$$

en las que

MFR (R-PP1) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (RPP1),

- 15 MFR (R-PP) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP).

Por tanto se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) tenga un contenido en comonomero igual o inferior al 4,0% en peso, más preferiblemente igual o inferior al 3,5% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,2 al 4,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 3,5% en peso, como en el intervalo del 1,0 al 3,0% en peso.

- 20 Como el comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) es preferiblemente bastante bajo, también sus componentes solubles en xileno frío (XCS) son comparativamente bajos. Por tanto, se prefiere que la cantidad de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) sea igual o inferior al 10,0% en peso, más preferiblemente que esté en el intervalo del 1,0 al 10,0% en peso, todavía más preferiblemente que esté en el intervalo del 2,0 al 9,0% en peso, aún más preferiblemente que esté en el intervalo del 2,5 al 8,0% en peso.

Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) en el intervalo de 0,3 a 5,5 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo 1,0 a 4,5 g/10 min.

- 30 Por otro lado, la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene preferiblemente un contenido en comonomero en el intervalo del 1,0 al 12,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 1,5 al 10,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 2,5 al 9,0% en peso.

- 35 Los comonomeros de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), respectivamente, copolimerizables con propileno son etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), respectivamente, comprenden, especialmente consisten en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), respectivamente,

comprenden, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) comprenden los mismos comonómeros, es decir, etileno únicamente.

5 Preferiblemente, la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) en el intervalo de 0,1 a 5,5 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo 0,3 a 4,5 g/10 min.

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

10 Tal como se mencionó anteriormente, un componente adicional 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 al azar (R-PP). Con respecto a los comonómeros usados en el copolímero de propileno elastomérico (E) se hace referencia a la información proporcionada por el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y el copolímero de propileno al azar (R-PP), respectivamente. Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. Por tanto en una realización especialmente preferida, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente. Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno al azar (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) comprendan los mismos comonómeros. Por consiguiente, en una realización específica, el copolímero de propileno al azar (RPP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) comprenden propileno y etileno únicamente.

25 El contenido en comonómero del copolímero de propileno elastomérico (E) es preferiblemente de no más del 25,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 12,0 al 25,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de más del 14,0 al 22,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de más del 15,0 al 20,0% en peso.

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

35 Preferiblemente, el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), comprende un agente de  $\alpha$ -nucleación. Incluso de manera más preferida, la presente invención está libre de agentes de  $\alpha$ -nucleación. Por consiguiente, el agente de  $\alpha$ -nucleación se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en

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

40 (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo dibenciliden-sorbitol 1,3 : 2,4) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo di(metildibenciliden)-sorbitol 1,3 : 2,4), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilén]-nonitol, y

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

45 (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano (tal como se comenta en más detalle a continuación), y

(v) mezclas de los mismos.

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

50 Preferiblemente, el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), contiene hasta el 5% en peso del agente de  $\alpha$ -nucleación. En una realización preferida, el copolímero de propileno, es decir el

5 copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), contiene no más de 200 ppm, más preferiblemente de 1 a 200 ppm, más preferiblemente de 5 a 100 ppm de un agente de  $\alpha$ -nucleación, en particular seleccionado del grupo que consiste en dibencilidensorbitol (por ejemplo dibenciliden-sorbitol 1,3 : 2,4), derivado de dibencilidensorbitol, preferiblemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo di(metilbenciliden)-sorbitol 1,3 : 2,4), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

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

15 La presente invención no sólo se refiere al presente copolímero de propileno, es decir al copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), sino también a artículos moldeados, preferiblemente a artículos moldeados por soplado (moldeados por extrusión-soplado, moldeados por inyección-soplado o moldeados por inyección-estirado-soplado), como artículos moldeados por extrusión-soplado, por ejemplo botellas, como botellas moldeadas por extrusión-soplado, realizadas a partir del mismo. Por consiguiente, en una realización, adicional la presente invención se refiere a un artículo moldeado, como una botella moldeada, preferiblemente a un artículo moldeado por soplado, más preferiblemente a un artículo moldeado por extrusión-soplado, como una botella moldeada por extrusión-soplado, que comprende al menos el 70% en peso, preferiblemente que comprende al menos el 80% en peso, más preferiblemente que comprende al menos el 90% en peso, todavía más preferiblemente que comprende al menos el 95% en peso, aún más preferiblemente que comprende al menos el 99% en peso, del presente copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). En una realización preferida, los artículos moldeados, como una botella moldeada, preferiblemente el artículo moldeado por soplado, más preferiblemente el artículo moldeado por extrusión-soplado, como la botella moldeada por extrusión-soplado, consiste en el copolímero de propileno, es decir consiste en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). En una realización específica, el artículo moldeado por soplado es una botella moldeada por soplado, como una botella moldeada por extrusión-soplado.

20 Los procedimientos aplicados para la fabricación de artículos moldeados están dentro del conocimiento del experto. Se hace referencia al manual de polipropileno, Nello Pasquini, 2ª edición, Hanser. Por ejemplo, en el procedimiento de moldeo por extrusión-soplado (EBM), se extruye primero una masa fundida de polímero a través de una boquilla tubular al aire formando un tubo de polímero, soplando posteriormente dicho tubo de polímero (denominado normalmente "preforma" en este campo técnico) hasta el exterior del tubo alcanza los límites del molde. Cubrir la pared del molde completamente con el tubo de polímero soplado es bastante difícil en comparación con el moldeo por inyección porque el aire entre el tubo de polímero y el molde ha de eliminarse totalmente, lo que es una etapa complicada del procedimiento. Además, el interior del tubo de polímero no está en contacto con el molde y por lo tanto sólo hay una pequeña posibilidad de influir en la estructura de la superficie interna del tubo. Como consecuencia de ello, los artículos moldeados por extrusión-soplado, como botellas, normalmente muestran propiedades ópticas inferiores en comparación con cualquier artículo moldeado por inyección. Por ejemplo, la propiedad de la superficie dentro y/o fuera de las botellas obtenidas por extrusión-soplado normalmente no son uniformes (líneas de flujo, fractura de fusión) lo que conduce a un menor brillo y transparencia globales en comparación con botellas moldeadas por inyección o artículos moldeados por inyección-estirado-soplado (ISBM).

25 Normalmente los artículos moldeados (botellas), preferiblemente los artículos moldeados por soplado (botellas), más preferiblemente los artículos moldeados por extrusión-soplado (botellas), tienen un grosor de pared en el intervalo de 0,1 a 1,0 mm.

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

30 (a) polimerizar en un primer reactor (R1)

propileno y

etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C4 a C12, preferiblemente etileno,

obteniendo una primera fracción de polímero, es decir, una primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1),

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

(c) polimerizar en dicho segundo reactor (R2) en presencia de la primera fracción de polímero, es decir, de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1),

5 propileno y

etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C4 a C12, preferiblemente etileno,

obteniendo una segunda fracción de polímero, es decir, una segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), la primera fracción de copolímero y la segunda fracción de polímero forman el copolímero de propileno al azar (R-PP),

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

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

propileno y

etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C4 a C12, preferiblemente etileno,

15 obteniendo una tercera fracción de polímero, dicha tercera fracción de polímero es copolímero de propileno elastomérico (E); la tercera fracción de polímero y el copolímero de propileno al azar (R-PP), forman el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y

(f) retirar el copolímero de propileno del tercer (R3), y

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

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

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

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

35 Preferiblemente la razón en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) es de 20/80 a 80/20, más preferiblemente de 30/70 a 70/30, aún más preferiblemente de 40/60 a 60/40.

40 Por consiguiente, en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) mientras que en el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) obteniendo de ese modo el copolímero de propileno al azar (R-PP). En cuanto a las propiedades individuales, se hace referencia a la información proporcionada anteriormente.

45 Los comonómeros del copolímero de propileno al azar (R-PP), de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y de la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) copolimerizables con propileno son etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno al azar (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1), y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) comprenden, especialmente consisten en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más

- específicamente, el copolímero de propileno al azar (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) comprenden, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno al azar (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) comprenden los mismos comonomeros, es decir, etileno únicamente.
- Además, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1), es decir el polímero del primer reactor (R1), tiene preferiblemente una fracción soluble en xileno frío (XCS) igual o inferior al 10,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 1,0 al 10,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 2,0 al 9,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 2,5 al 8,0% en peso.
- Por otro lado, la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), es decir el polímero producido en el segundo reactor (R2), tiene preferiblemente una fracción soluble en xileno frío (XCS) igual o inferior al 40% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 2 al 35% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 3 al 30% en peso.
- Por consiguiente, el contenido global en componentes solubles en xileno frío (XCS) en el segundo reactor, es decir la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno al azar (R-PP), es preferiblemente igual o inferior al 20,0% en peso, más preferiblemente está en el intervalo del 8,0 a igual o inferior al 20,0% en peso, todavía más preferiblemente está en el intervalo del 10,0 al 18,0% en peso.
- Después del segundo reactor (R2) se obtiene la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno al azar (R-PP), del copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Esta matriz (M) se transfiere posteriormente al tercer reactor (R3) en el que se produce el copolímero elastomérico de propileno (E) (etapa (e)) y por tanto se obtiene el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), de la presente invención.
- Con respecto a las propiedades individuales del copolímero de propileno elastomérico (E) y el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se hace referencia a la información proporcionada anteriormente.
- Preferiblemente, la razón en peso entre la matriz (M), es decir el copolímero de propileno al azar (R-PP), tras la etapa (c) y el copolímero de propileno elastomérico (E) producido en la etapa (e) es de 60/40 a 90/10, más preferiblemente de 70/30 a 85/15.
- El primer reactor (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de bucle o reactor de tanque discontinuo con agitación simple o continuo que funciona en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60% (p/p) de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (en masa) (LR).
- El segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o con mezclado mecánico. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido con agitación mecánica con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.
- Por tanto, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente procedimiento, se usan al menos tres, preferiblemente tres reactores de polimerización, concretamente un reactor de suspensión (SR), como 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 es necesario, antes del reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de prepolymerización.
- Un procedimiento de múltiples fases preferido es un procedimiento de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito por ejemplo en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en el documento WO 00/68315.
- Un procedimiento de fase suspensión-gaseosa adecuado adicional es el procedimiento Spheripol® de Basell.
- Preferiblemente, en el presente procedimiento para producir el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tal como se definió anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), de la etapa (a) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 40°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, como de 68 a 95°C,
- la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar y 70 bar,
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

5 Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la etapa (c), por lo cual las condiciones en la etapa (c) son preferiblemente las siguientes:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

45 Según la invención, el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se obtiene mediante un procedimiento de polimerización secuencial, tal como se describió anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador que comprende un catalizador de Ziegler-Natta y opcionalmente un donador externo, preferiblemente un sistema de catalizador que comprende tres componentes, concretamente como componente (i)

un procatalizador de Ziegler-Natta, y opcionalmente como componente (ii) un cocatalizador organometálico y como componente (iii) un donador externo representado por las fórmulas (IIIa) o (IIIb), preferiblemente representado por la fórmula (IIIa).

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

10 (a) la razón de comonómero/propileno [Co/C3], como la razón 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 preferiblemente en el intervalo de 2 a 8 mol/kmol, y/o

(b) la razón de comonómero/propileno [Co/C3], como la razón de etileno/propileno [C2/C3], en el segundo reactor (R2), es decir, en la etapa (c), esté en el intervalo de 10 a 65 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 60 mol/kmol, y/o

15 (c) la razón de comonómero/propileno [Co/C3], como la razón de etileno/propileno [C2/C3], en el tercer reactor (R3), es decir, en la etapa (e), esté en el intervalo de 120 a 200 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 130 a 180 mol/kmol.

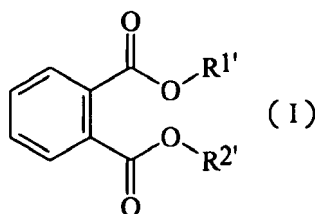
A continuación se define el catalizador usado en más detalle.

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

20 El procatalizador usado según la invención se prepara

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

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



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

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

c) lavando el producto de la fase b) o

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

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

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

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

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



titanizado, seguido por las etapas de

- añadir a dicho soporte titanizado

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

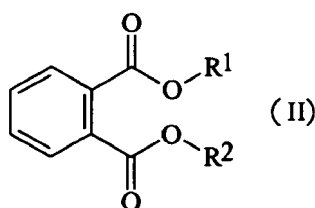
5 (ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo  $R^1$  y  $R^2$  iguales y siendo al menos un alquilo  $C_5$ , como al menos un alquilo  $C_8$ ,

o más preferiblemente

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

para formar un primer producto,

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

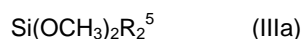
Más preferiblemente, el procatalizador usado según la invención se ha producido usando etanol como alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto donador interno.

Todavía más preferiblemente, el catalizador usado según la invención es el catalizador tal como se describe en la sección de ejemplos; especialmente con el uso de ftalato de dioctilo como ftalato de dialquilo de fórmula (I) según el documento WO 92/19658,

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

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

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



en la que  $\text{R}^5$  representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

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

La fórmula (IIIb) se define por



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

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

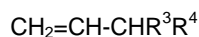
25

Más preferiblemente,  $\text{R}^x$  y  $\text{R}^y$  son ambos iguales, aún más preferiblemente  $\text{R}^x$  y  $\text{R}^y$  son ambos un grupo etilo.

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

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

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



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

45 Los aditivos, tal como se ha indicado anteriormente, se añaden al copolímero de propileno, es decir, al copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) preferiblemente mediante extrusión. Para la mezcla/extrusión, puede usarse un aparato convencional de mezcla o combinación, por ejemplo un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una coamasadora Buss o una prensa extrusora de doble tornillo. Los materiales poliméricos recuperados de la prensa extrusora son por lo general en forma de gránulos. Estos gránulos se procesan luego adicionalmente, por

ejemplo, mediante un proceso de formación de moldes (por soplado) como se describió anteriormente.

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

### Ejemplos

#### 1. Métodos de medición

- 5 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la descripción general anterior de la invención así como a los ejemplos a continuación a menos que se defina otra cosa. Cálculo del contenido en comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

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

en la que

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

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

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

- 20 en la que

- w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1),  
w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2),  
XS(PP1) es el contenido en componentes solubles en xileno (XCS) [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1),  
25 XS(PP) es el contenido en componentes solubles en xileno (XCS) [en % en peso] del copolímero de propileno al azar (R-PP),  
XS(PP2) es el contenido en componentes solubles en xileno (XCS) calculado [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

- 30 Cálculo de la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

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

en la que

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

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

MFR(PP1) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [en g/10 min] de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1),

MFR(PP) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [en g/10 min] del copolímero de propileno al azar (R-PP),

- 5 MFR(PP2) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> calculada (230°C) [en g/10 min] de la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2).

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

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

en la que

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

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

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

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

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

- 20 MFR<sub>2</sub> (230°C) se mide según la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg).

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

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

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

Componentes solubles en hexano (componentes solubles en C6, % en peso): Se mide el contenido de hexano según la Farmacopea Europea 6.0, EP316

- 35 Se colocaron 10 g de una muestra tomada de botellas de 0,3 mm de grosor en un matraz Erlenmeyer de 300 ml y se añadieron 100 ml de n-hexano. Se hirvió la mezcla con agitación en un condensador a reflujo durante 4 h. Se enfrió la disolución caliente con agitación durante 45 min y se filtró a vacío (filtro de vidrio G4) y se colocó el filtrado en un dispositivo Shenk redondo (secado en un horno de vacío a 90°C y pesado con 0,0001 g exactamente). Entonces se evaporó el hexano bajo una corriente de nitrógeno en un evaporador rotatorio. Se secó el dispositivo Shenk redondo en un horno de vacío a 90°C durante la noche y se colocó en un desecador durante al menos 2 horas hasta que se enfrió. Se pesó de nuevo el dispositivo Shenk y se calculó el hexano soluble a partir del mismo.

- 40 El peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>), el peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) y la polidispersidad (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según el siguiente método:

El peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> y la polidispersidad (M<sub>w</sub> /M<sub>n</sub>), en donde M<sub>n</sub> es el peso molecular promedio

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

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

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

Descripción / Dimensión de las botellas

11 botellas, que tienen un diámetro externo de 90 mm, grosor de pared: 0,3 mm; altura global de 204 mm, altura del cuerpo cilíndrico 185 mm

La esterilización con vapor se realizó en una máquina Systec serie D (Systec Inc., EE.UU.). Se calentaron las muestras a una velocidad de calentamiento de 5°C/min partiendo de 23°C. Tras haberse mantenido durante 30 min a 121°C, se retiraron inmediatamente del esterilizador por vapor y se almacenaron a temperatura ambiente hasta procesarse adicionalmente.

Medición de la transparencia, claridad y turbidez en las botellas

Instrumento: Haze-gard plus de BYK-Gardner

Pruebas: según la norma ASTM D1003 (en lo que respecta a placas moldeadas por inyección)

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

Medición del brillo en las botellas

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

Pruebas: Según la norma ASTM D 2457 (en lo que respecta a placas moldadas por inyección)

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

## 2. Ejemplos

El catalizador usado en el procedimiento de polimerización para los ejemplos E1, E2, CE1 y CE2 se produjeron de la siguiente manera: en primer lugar, se suspendieron 0,1 mol de  $MgCl_2 \cdot 3 EtOH$  en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. Se enfrió la disolución hasta la temperatura de -15°C y se añadieron 300 ml de  $TiCl_4$  frío mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel. Luego, se aumentó la temperatura de la suspensión lentamente hasta 20°C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, se elevó la temperatura hasta 135°C durante 90 minutos y se permitió

- que la suspensión estuviera en reposo durante 60 minutos. Luego, se añadieron otros 300 ml de  $TiCl_4$  y se mantuvo la temperatura a  $135^\circ C$  durante 120 minutos. Después de esto, se filtró el catalizador del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a  $80^\circ C$ . Después, se filtró el componente de catalizador sólido y se secó. El catalizador y su concepto de preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390. Se usaron trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano (donador D) como donador. La razón de aluminio con respecto a donador se indica en la tabla 1. Antes de la polimerización el catalizador se sometió a prepolimerización con ciclohexano de vinilo en una cantidad para lograr una concentración de 200 ppm de poli(ciclohexano de vinilo) (PVCH) en el polímero final. El procedimiento respectivo se describe en los documentos EP 1 028 984 y EP 1 183 307. Como aditivos, se añadieron a los polímeros en la misma etapa hidrotalcita sintética al 0,04% en peso (DHT-4A suministrada por Kisuma Chemicals, Países Bajos) e Irganox B 215 al 0,15% en peso (combinación 1:2 de Irganox 1010 (tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxitoluil)propionato de pentaeritrilito) y tris(2,4-di-t-butilfenilfosfato)fosfito) de BASF AG, Alemania. Para la producción de botellas redondas de 1 litro como las usadas en las pruebas en el trabajo inventivo se usó una máquina de moldeo por soplado "Fischer Müller". Los principales parámetros de procesamiento para la producción son los siguientes:
- 15 - Perfil de temperatura: de 180 a  $200^\circ C$  aplicados en una prensa extrusora, un adaptador y un cabezal
  - Temperatura de la masa fundida medida: de 190 a  $200^\circ C$
  - Velocidad de la prensa extrusora (revoluciones por minuto; rpm): de 13 a 16 rpm
  - Abertura de la boquilla: se ajustó la apertura de la boquilla para obtener una botella con un peso de 40 g con grado Borealis RB307MO (copolímero de propileno al azar con una densidad de  $902 \text{ kg/m}^3$  y un  $MFR_2$  de  $1,5 \text{ g/10 min}$ )
  - 20 - Tiempo del ciclo: de 12 a 16 segundos

Tabla 1: Condiciones de polimerización

		CE1	CE2	CE3	E1	E2
TEAL/D	[mol/mol]	15	15	15	15	15
Bucle						
$MFR_2$	[g/10 min]	3,0	3,0	3,2	3,4	3,2
Contenido en C2	[% en peso]	1,9	2,0	1,9	2,0	2,2
XCS	[% en peso]	4,1	4,1	4,3	3,8	3,9
Razón $H_2/C_3$	[mol/kmol]	2,98	2,95	2,99	2,99	3,00
Razón $C_2/C_3$	[mol/kmol]	3,93	3,89	3,96	3,96	3,96
1 GPR						
$MFR_2$	[g/10 min]	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1
Contenido en C2	[% en peso]	4,4	4,3	4,6	5,1	4,9
XCS	[% en peso]	14,8	14,6	15,8	15,8	16,2
Razón $H_2/C_3$	[mol/kmol]	5,6	5,5	5,6	5,2	5,4
Razón $C_2/C_3$	[mol/kmol]	52,7	52,7	52,2	51,8	53,1
2 GPR						
$MFR_2$	[g/10 min]	1,4	1,7	1,8	1,1	1,6
Contenido en C2	[% en peso]	10,8	9,6	9,8	9,0	8,9
XCS	[% en peso]	36,8	33,6	32,9	32,8	32,8
Tf	[ $^\circ C$ ]	151	150	150	150	150
Razón $H_2/C_3$	[mol/kmol]	374	700	1014	369	1011
Razón $C_2/C_3$	[mol/kmol]	300	305	303	152	151
División						
Bucle		33,4	34,2	35,2	34,3	34,5
1GPR		40,8	43,6	44,8	45,5	45,7
2GPR		25,8	22,2	20,0	20,2	19,8

Tabla 2: Propiedades

		CE1	CE2	CE3	IE1	IE2
$MFR_2$	[g/10 min]	1,4	1,7	1,8	1,1	1,4
C2	[% en peso]	10,8	9,6	9,8	9,0	8,9
XCS	[% en peso]	36,8	33,6	32,9	32,8	32,8
Tf	[ $^\circ C$ ]	151	150	150	150	150
C2 de XCS	[% en peso]	20,5	20,2	20,1	18,4	17,5
VI de XCS	[dl/g]	2,3	1,8	1,8	2,5	2,0

ES 2 602 788 T3

		CE1	CE2	CE3	IE1	IE2
Mw/Mn de XCS	[-]	5,7	5,3	5,2	6,4	5,5
C2 de XCS	[% en peso]	5,2	4,2	4,7	4,4	4,7
Módulo de flexión	[MPa]	5,7	6,0	6,0	5,2	5,3
Componentes solubles en C6	[% en peso]	460	470	483	516	522

Tabla 3: Propiedades en las botellas

		IE1	IE2	CE1	CE2	CE3	CE4
Transparencia b.s.	[%]	91	92	86	87	88	90
Turbidez a.s.	[%]	25	22	33	26	28	24
Claridad b.s.	[%]	67	71	66	72	72	89
Brillo 20° b.s.	[%]	7	10	6	10	10	
BAF b.s.	[-]	19	34	11	26	25	
Transparencia a.s.	[%]	90	91	83	84	85	89
Turbidez a.s.	[%]	26	30	37	30	30	33
Claridad a.s.	[%]	66	63	63	71	68	86
Brillo 20° a.s.	[%]	8	8	5	10	10	
BAF a.s.	[-]	20	16	9	22	22	
CE4 es el LDPE Bormed LE6609-PH comercial de Borealis AG							

**REIVINDICACIONES**

1. Copolímero de propileno que tiene
- (a) una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 0,8 a inferior a 2,5 g/10 min,
- 5 (b) un contenido en componentes solubles en xileno frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) en el intervalo del 25,0 al 35,0% en peso, y
- (c) un contenido en comonomero en el intervalo de más del 4,5 al 10,0% en peso, en el que además
- (d) el contenido en comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 12,0 al 22,0% en peso, y
- 10 (e) la viscosidad intrínseca (VI) determinada según la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135°C) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo de más de 1,5 a inferior a 3,0 dl/g.
2. Copolímero de propileno según la reivindicación 1, en el que la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno tiene una polidispersidad (Mw/Mn) de más de 4,9 a 10,0.
3. Copolímero de propileno que tiene
- 15 (a) una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 0,8 a inferior a 2,5 g/10 min,
- (b) un contenido en componentes solubles en xileno frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) en el intervalo del 25,0 al 35,0% en peso, y
- (c) un contenido en comonomero en el intervalo de más del 4,5 al 10,0% en peso, en el que además
- 20 (d) el contenido en comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 12,0 al 22,0% en peso, y
- (e) la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno tiene una polidispersidad (Mw/Mn) de más de 4,9 a 10,0.
- 25 4. Copolímero de propileno según la reivindicación 3, en el que la viscosidad intrínseca (VI) determinada según la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135°C) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo de más de 1,5 a inferior a 3,0 dl/g.
5. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno
- (a) comprende un agente de α-nucleación, y/o
- (b) tiene un contenido en componentes solubles en hexano inferior al 5,5% en peso, y/o
- 30 (c) tiene una fracción insoluble en xileno frío (XCI) con un contenido en comonomero en el intervalo de 3,0 a 7,0.
6. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno satisface
- (a) la inequación (I)

$$\frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \leq 0,55 \quad (I),$$

35 en la que

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



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

y/o

(b) la inecuación (II)

$$5 \quad 2,8 \leq \frac{Co (XCS)}{Co (XCI)} \leq 5,5 \quad (II),$$

en la que

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

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

7. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno tiene una temperatura de fusión Tf determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el intervalo de 148 a 159°C.

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

9. Copolímero de propileno según la reivindicación 8, en el que la razón en peso entre la matriz (M) y el copolímero de propileno elastomérico (E) es de 60/40 a 90/10.

20 10. Copolímero de propileno según la reivindicación 8 ó 9, en el que el copolímero de propileno al azar (R-PP)

(a) tiene un contenido en comonomero en el intervalo del 1,0 al 7,0% en peso,

y/o

(b) satisface la inecuación (III)  $\frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1,3$

en la que

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

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

y/o

(c) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 8,0 a inferior al 20,0% en peso.

30 11. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores 8 a 10, en el que el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende al menos dos fracciones de copolímero de propileno al azar diferentes, en el que además las dos fracciones de copolímero de propileno al azar difieren en el contenido en comonomero y/o en la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C), preferiblemente difieren en el contenido en comonomero y en la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C).

12. Copolímero de propileno según la reivindicación 11, en el que

35 (a) una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero al azar es la fracción pobre en comonomero y la otra fracción es la fracción rica en comonomero, en el que además la fracción pobre y la fracción rica satisfacen la inecuación (IV)

$$\frac{\text{Co (pobre)}}{\text{Co (rica)}} \leq 0,55$$

en la que

Co (pobre) es el contenido en comonomero [% en peso] de la fracción de copolímero de propileno al azar con el menor contenido en comonomero,

5 Co (rica) es el contenido en comonomero [% en peso] de la fracción de copolímero de propileno al azar con el mayor contenido en comonomero;

y/o, preferiblemente y,

10 (b) una fracción de las dos fracciones de copolímero de propileno al azar es la fracción de velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) baja y la otra fracción es la fracción de velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) alta, en el que además la fracción de flujo bajo y la fracción de flujo alto satisfacen la inecuación (V)

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

en la que

MFR (alta) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la fracción de copolímero de propileno al azar con la mayor velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C),

15 MFR (baja) es la velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) [g/10 min] de la fracción de copolímero de propileno al azar con la menor velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C).

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

20 (a) la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) tiene un contenido en comonomero y una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) mayores que la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2);

o

25 (b) la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene un contenido en comonomero y una velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) mayores que la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1);

o

30 (c) la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) tiene un mayor contenido en comonomero pero una menor velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) que la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2);

o

(d) la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene un mayor contenido en comonomero pero una menor velocidad de flujo del fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) que la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1).

35 14. Copolímero de propileno según la reivindicación 13, en el que

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

y/o

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

y/o

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

15. Copolímero de propileno según una de las reivindicaciones anteriores 8 a 14, en el que el copolímero de propileno elastomérico (E) tiene un contenido en comonomero en el intervalo del 12,0 a inferior al 25,0% en peso.

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

10 17. Artículo moldeado por soplado, preferiblemente artículo moldeado por extrusión-soplado, según la reivindicación 16, en el que el artículo es una botella.