

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 113**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2013 PCT/EP2013/058175**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13160203**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2013 E 13717283 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2841497**

54 Título: **Botellas blandas**

30 Prioridad:

23.04.2012 EP 12165223

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

18.04.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 609 113 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

Botellas blandas

La presente invención se dirige a artículos nuevos moldeados, como artículos moldeados por soplado que comprenden un copolímero blando de propileno.

5 Los polímeros se utilizan crecientemente en diferentes aplicaciones de demanda. Al mismo tiempo existe una búsqueda continua de polímeros a la medida que cumplen los requisitos de estas aplicaciones. Las demandas pueden ser desafiante, en razón a que muchas propiedades de los polímeros se interrelacionan directa o indirectamente. Por ejemplo, se conocen sistemas heterofásicos su buen comportamiento a los impactos. Dichos copolímeros de propileno heterofásicos comprenden una matriz que es un homopolímero de propileno o un
10 copolímero de propileno aleatorio en el que se dispersa un copolímero elastomérico. De esta manera la matriz de polipropileno contiene inclusiones (finamente) dispersas que no hacen parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico. El término "inclusión" de acuerdo con lo anterior indica que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del sistema heterofásico, dichas inclusiones son por ejemplo visibles mediante microscopios de alta resolución, como microscopios de electrones o microscopios de fuerza atómica, o
15 mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en DMTA la presencia de una estructura multifásica se puede identificar mediante la presencia de por lo menos dos temperaturas distintas de transición vítrea.

Un copolímero de propileno heterofásico blando específico se describe en el documento WO 2008/141934 A1. Este copolímero de propileno heterofásico tiene más bien baja temperatura de fusión y baja rigidez. Sin embargo en el
20 campo de los artículos moldeados por soplado se requieren buenas propiedades ópticas.

A pesar de las propiedades ópticas también es muy importante el impacto para el desempeño de un artículo moldeado por soplado, como una botella. El mayor impacto permite que dichos artículos muestren buen comportamiento en pruebas de caída. Adicionalmente el material debe ser bastante blando mientras conserva la cantidad de extraíbles en hexano bastante bajas. Adicionalmente se desea que estas propiedades permanezcan en
25 un alto nivel también después de esterilización.

De acuerdo con lo anterior es el objeto de la presente invención proporcionar artículos moldeados que sean blandos, y que tengan baja cantidad de extraíbles en hexano aunque también tengan buenas propiedades ópticas. Un objeto adicional es que las propiedades mecánicas así como las propiedades ópticas permanecen en un alto nivel después de esterilización.

30 El hallazgo de la presente invención es que el artículo moldeado debe comprender copolímeros de propileno con mas bien alto contenido de comonómeros y contenido de solubles en xileno en frío (XCS), en el que la fracción de solubles en xileno en frío se caracteriza por un alto contenido de propileno excepcional, es decir, con un alto contenido de propileno de por lo menos 80% en peso.

De acuerdo con lo anterior, en una primera realización la presente invención se dirige a un artículo moldeado que comprende un copolímero de propileno que tiene (a) un contenido de solubles en xileno en fríos (XCS) determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25 °C) en el rango de 35 a 60 % en peso, (b) un contenido de comonómeros en el
35 rango de 7.0 a 17.0 % en peso, en el que el adicionalmente el copolímero de propileno cumple la desigualdad (I) Co (total) Co (XCS) en el que Co (total) es el contenido de comonómero [% en peso] del Copolímero de propileno Co (XCS) es el contenido de comonómero [% en peso] de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de
40 propileno y en el que el copolímero de propileno tiene una turbidez antes de esterilización determinada de acuerdo con el ASTM D 1003-07 de por debajo del 35%.

En una segunda realización de la presente invención el artículo moldeado comprende un copolímero de propileno, en el que el artículo moldeado y/o el copolímero de propileno tiene

45 (a) un contenido de solubles de xileno en fríos (XCS) determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25 °C) en el rango de 35 a 60 % en peso,

(b) un contenido de comonómero en el rango de 7.0 a 17.0 % en peso,

en donde el contenido de comonómero de la fracción de xileno en frío (XCS) del artículo moldeado y/o del Copolímero de propileno está en el rango de 8.0 a 20.0 % en peso.

50 Preferiblemente, el artículo moldeado y/o el copolímero de propileno de acuerdo con la segunda realización cumple la desigualdad (I)

$$\frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (XCS)}} \approx 0.5$$

En el que

Co (total) es el contenido de comonomero [% en peso] del artículo moldeado y/o del Copolímero propileno

5 Co (XCS) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del artículo moldeado y/o del copolímero de propileno.

Se ha encontrado sorprendentemente que dichos artículos moldeados son muy blandos, contienen bajas cantidades de extraíbles en hexano. Adicionalmente las propiedades mecánicas y ópticas de las botellas permanecen en un alto nivel también después de esterilización.

En lo siguiente se define la primera y segunda realización en más detalle.

10 Artículo moldeado

Preferiblemente el artículo moldeado de acuerdo con esta invención es un artículo de moldeado por soplado (extrusión moldeada por soplado, inyección moldeada por soplado o moldeado por soplado estirado por inyección), como un artículo moldeado soplado por extrusión.

15 Como el componente esencial mencionado anteriormente del artículo moldeado es el copolímero de propileno como se define aquí. De acuerdo con el componente principal del artículo moldeado es el copolímero de propileno como se define en la presente invención. El "Componente principal" de acuerdo con esta invención indica que este componente debe estar presente en el artículo moldeado en por lo menos 50 % en peso basado en el peso total del artículo moldeado. De acuerdo con lo anterior el artículo moldeado puede comprender componentes adicionales, como otros polímeros, sin embargo no en una cantidad que exceda el 50 % en peso. En una realización preferida el artículo moldeado de la presente invención comprende el copolímero de propileno como se define aquí como único componente de polímero. Sin embargo el artículo moldeado puede comprender aditivos típicos, como antioxidantes o colorantes, pero no polímeros adicionales diferentes al copolímero de propileno de la invención.

20

De acuerdo con lo anterior en una realización preferida la presente invención se dirige a un artículo moldeado, preferiblemente a un artículo moldeado por soplado, más preferiblemente a un artículo moldeado por soplado por extrusión, que comprende por lo menos 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 70 % en peso, más preferiblemente comprende por lo menos 80 % en peso, aun mas preferiblemente comprende por lo menos 90 % en peso, aún más preferiblemente comprende por lo menos 95 % en peso , todavía más preferiblemente comprende por lo menos 99 % en peso, del copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), como se define en más detalle a adelante. En una realización preferida el artículo moldeado, preferiblemente el artículo moldeado por soplado, más preferiblemente el artículo moldeado por soplado por extrusión, consiste del copolímero de propileno, es decir, consiste del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), como se define en más detalle adelante. En una realización específica el artículo moldeado por soplado es una botella moldeada por soplado, como una botella moldeada soplada por extrusión.

25

30

El proceso aplicado para la fabricación de artículos moldeados está dentro del conocimiento del experto. Se hace referencia al manual de polipropileno, Nello Pasquini, 2 edición, Hanser. Por ejemplo, en el proceso de moldeo por soplado de extrusión (EBM) un polímero fundido es primero extruido a través de una boquilla tubular en aire que forma un tubo de polímero, posteriormente sopla dicho tubo de polímero (denominado normalmente "preforma" en este campo técnico) hasta que el exterior del tubo alcanza los límites del molde. Para cubrir la pared del molde completamente con el tubo de polímero soplado es bastante difícil en comparación con el moldeo por inyección debido a que el aire entre el tubo de polímero y el molde se tiene que retirar completamente lo cual es una etapa de proceso demandante. Adicionalmente el interior del tubo de polímero no está en contacto con el molde y por lo tanto solo hay una pequeña posibilidad de influenciar la estructura de la superficie interna del tubo. Como una consecuencia de esto la extrusión de los artículos moldeados por soplado, como botellas, normalmente muestran inferiores propiedades ópticas en comparación con cualquier artículo moldeado por inyección. Por ejemplo, la propiedad de superficie dentro y/o fuera de las botellas sopladas por extrusión es normalmente no uniforme (líneas de flujo, fractura por fusión) que conduce a menor brillo general y transparencia, en comparación con las botellas moldeadas por inyección o artículos moldeados por soplado estirados por (ISBM).

35

40

45

Normalmente el artículo moldeado (botella), preferiblemente los artículos moldeados por soplado (botella), preferiblemente los artículos moldeados por soplado (botella), más preferiblemente artículos moldeados por soplado por extrusión (botella) tiene un espesor de pared en el rango de 0.1 a 1.0 mm.

50

Adicionalmente se prefiere que los artículos moldeados muestren las mismas propiedades que el copolímero de propileno como se define en detalle adelante. Esto es en particular cierto en el caso de que el copolímero de propileno sea el único polímero en el artículo moldeado. De esta manera con respecto al índice de fluidez, el tipo de comonomero, contenido de comonomero total, contenido de comonomero en la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), cantidad total de fracción de solubles en xileno (XCS), temperatura de fusión, desigualdades (I) y (II), la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xilenos (XCS), los mismos rangos y valores se pueden aplicar para el artículo moldeado como se describe para el copolímero de propileno.

Copolímero de propileno

El copolímero de propileno comprende aparte de propileno también comonomeros. Preferiblemente el copolímero de propileno comprende aparte de propileno etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂. De acuerdo con lo anterior el término "copolímero de propileno" de acuerdo con esta invención se entiende como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste de, unidades derivables de

(a) propileno

y

(b) etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂.

De esta manera el copolímero de propileno de acuerdo con esta invención comprende comonomeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonomeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y 1-Hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste de monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste de etileno, 1-buteno y 1-Hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno de esta invención comprende (aparte de propileno) unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida el copolímero de propileno de acuerdo con esta invención comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

Adicionalmente se aprecia que el copolímero de propileno tiene preferiblemente un alto contenido de comonomeros que contribuyen a la suavidad del material. De esta manera se requiere que el contenido de comonomero del copolímero de propileno sea por o menos 7.0 % en peso, preferiblemente en el rango de 7.0 a 17.0 % en peso, más preferiblemente en el rango de 7.0 a 15.0 % en peso, aún más preferiblemente en el rango de 8.0 a 14.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 9.0 a 13.5 % en peso.

El copolímero de propileno de la presente invención se puede definir adicionalmente por la cantidad de comonomeros dentro de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) versus el contenido de comonomero del copolímero de propileno total. De acuerdo con lo anterior se prefiere que el copolímero de propileno cumpla la desigualdad (I), más preferiblemente la desigualdad (Ia), aún más preferiblemente la desigualdad (Ib), todavía más preferiblemente la desigualdad (Ic),

$$\frac{Co (total)}{Co (XCS)} \geq 0.50, \quad (I),$$

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

$$1.0 \geq \frac{Co (total)}{Co (XCS)} \geq 0.50, \quad (Ib)$$

$$1.0 \geq \frac{Co (total)}{Co (XCS)} \geq 0.60, \quad (Ic)$$

en el que

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

ES 2 609 113 T3

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

5 De acuerdo con lo anterior se prefiere que el contenido de comonomero en la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno sea más bien moderada. De esta manera se aprecia que el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno sea igual o por debajo de 25.0% en peso, preferiblemente igual o por debajo de 20.0 % en peso, más preferiblemente en el rango de 8.0 a 20.0 % en peso, aún más preferiblemente en el rango de 10.0 a 19.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 12.0 a 18.0 % en peso.

10 Acerca de los comonomeros presentes en la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) se hace referencia a la información proporcionada para el copolímero de propileno. De acuerdo con lo anterior en una realización específica la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) comprende, especialmente consiste de, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste de etileno, 1- buteno y 1-hexeno. Más específicamente la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) comprende - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) comprende solo unidades derivables de etileno y propileno.

15 Otro rasgo característico del presente copolímero de propileno es su bastante alta fracción de solubles en xileno en frío (XCS). De acuerdo con lo anterior se aprecia que el copolímero de propileno tenga una fracción de solubles en xileno en frío de por lo menos 35% en peso, más preferiblemente en el rango de 35 a 60% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 35 a 55% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 37 a 55% en peso.

20 Adicionalmente se aprecia que la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno se especifique por su viscosidad intrínseca. Un bajo valor de viscosidad intrínseca (IV) refleja un bajo peso molecular promedio ponderado. Para la presente invención se requiere que la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de copolímero de propileno tiene preferiblemente una viscosidad intrínseca (IV) de igual o por debajo de 2.8 dl/g, más preferiblemente en el rango de 1.5 a por debajo de 2.8 dl/g, aún más preferiblemente en el rango de 1.8 a por debajo de 2.6 dl/g, todavía más preferiblemente como en el rango de 2.0 a 2.5 dl/g.

Preferiblemente se desea que el copolímero de propileno sea termomecánicamente estable, de tal manera que por ejemplo se puede lograr un proceso de esterilización térmica. De acuerdo con lo anterior se aprecia que el copolímero de propileno tenga una temperatura de fusión de por lo menos 145° C, más preferiblemente en el rango de 145 a 160° C, aún más preferiblemente en el rango de 150 a 159° C, como en el rango de 151 a 159° C.

30 El copolímero de propileno de acuerdo con esta invención se caracteriza adicionalmente por un bastante bajo índice de fluidez MFR₂ (230° C). De acuerdo con lo anterior el copolímero de propileno tiene un índice de fluidez MFR₂ (230° C) en el rango de más de 0.5 a 2.5 g/10 min, más preferiblemente en el rango de más de 0.5 a 2.0 g/10 min, aún más preferiblemente en el rango de 0.6 a 2.0 g/10 min, todavía más preferiblemente en el rango de 0.7 a 2.0 g/10 min.

35 Adicionalmente se prefiere que el copolímero de propileno tenga un módulo de flexión de no más de 350 MPa, más preferiblemente en el rango de 100 a 350 MPa, más preferiblemente en el rango de 150 a 300 MPa.

Con respecto a las propiedades ópticas se prefiere que el copolímero de propileno tenga

40 (a) una turbidez determinada sobre un espécimen moldeado por inyección de 1 mm de grosor antes de esterilización de menos de 35%, más preferiblemente por debajo de 30%, aún más preferiblemente 15 a por debajo de 35%, todavía más preferiblemente 20 a 30%, y/o

(b) una turbidez determinada sobre un espécimen moldeado por inyección de 1 mm de grosor después de esterilización de menos de 55%, más preferiblemente por debajo de 50%, aún más preferiblemente 25 a por debajo de 55%, todavía más preferiblemente 35 a 50%.

45 Adicionalmente el copolímero de propileno de la presente invención se caracteriza por su baja cantidad de extractables. De acuerdo con lo anterior se prefiere que el copolímero de propileno tiene un contenido de solubles de hexano de menos de 15.0% en peso, más preferiblemente en el rango de 2.5 a 15.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 5.0 a 13.0% en peso.

50 Como se indicó anteriormente, el presente copolímero de propileno se caracteriza por una bastante alta cantidad de una fracción de solubles en xileno en frío (XCS). Por otro lado el copolímero de propileno también se caracteriza preferiblemente por una bastante alta temperatura de fusión. De acuerdo con lo anterior el presente copolímero de propileno es una mezcla de un polímero cristalino y material amorfo. Dicho tipo de polímero se clasifica como copolímero de propileno heterofásico. Un copolímero de propileno heterofásico comprende una matriz de polímero,

como un polipropileno (semi)cristalino, en el que se dispersa el material amorfo, como un copolímero de propileno elastomérico. De esta manera en una realización preferida el presente copolímero de propileno es copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Más precisamente el presente copolímero de propileno es copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y se dispersa en esta un copolímero de propileno elastomérico (E). De esta manera la matriz (M) contiene inclusiones dispersas (finamente) que no son parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). El término inclusión indica que la matriz (M) y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), dichas inclusiones por ejemplo son visibles mediante microscopía de alta resolución, como microscopía de electrones o microscopía de fuerza de barrido.

Preferiblemente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende como componentes de polímero solo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E). En otras palabras el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede contener adicionalmente aditivos pero no otro polímero en una cantidad que excede 5% en peso, más preferiblemente que excede 3% en peso, como que excede 1% en peso, con base en el copolímero de propileno heterofásico total (RAHECO). Un polímero adicional que puede estar presente en dichas bajas cantidades es un polietileno que es un producto de reacción obtenido mediante la preparación de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) (véase en detalle adelante). De acuerdo con lo anterior en particular se aprecia que el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contenga solo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (E) y opcionalmente polietileno en cantidades como se menciona en este párrafo.

Preferiblemente la relación en peso entre la matriz (M), es decir el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), y el copolímero de propileno elastomérico (E) es 50/50 a 80/20, más preferiblemente 60/40 a 77/23, todavía más preferiblemente 62/38 a 75/25.

En lo siguiente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) se definen más precisamente.

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

El contenido de comonómero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es por lo menos 4.0% en peso, más preferiblemente por lo menos 6.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 4.0 a 15.0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 6.0 a 12.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 7.0 a 11.0% en peso.

Adicionalmente se aprecia que el copolímero de propileno cumple la inecuación (II), más preferiblemente inecuación (IIa), todavía más preferiblemente inecuación (IIb), aún más preferiblemente inecuación (IIc), aún todavía más preferiblemente inecuación (IId),

$$\frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 0.9, \quad (II)$$

$$\frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1.0, \quad (IIa)$$

$$2.0 \geq \frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 0.9, \quad (IIb)$$

$$1.9 \geq \frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1.0, \quad (IIc)$$

$$1.7 \geq \frac{Co (total)}{Co (RPP)} \geq 1.1, \quad (IId)$$

en la que

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

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

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

10 Debido al bastante alto contenido de comonomero de la matriz (M), es decir del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la matriz (M) tiene una cantidad considerable de solubles en xileno en fríos. De esta manera se prefiere que la cantidad de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la matriz (M), es decir del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), es igual o mayor de 20% en peso, más preferiblemente está en el rango de 20 a 45% en peso, aún más preferiblemente está en el rango de 25 a 43% en peso, todavía más preferiblemente está en el rango de 30 a 42% en peso.

15 El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) preferiblemente tiene un índice de fluidez MFR₂ (230° C) en el rango de 0.3 a 5.0 g/10 min. En una realización el índice de fluidez MFR₂ (230° C) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) está en el rango de 0.3 a 3.0 g/10 min, preferiblemente en el rango de 0.3 a 2.5 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 0.5 a 2.0 g/10 min, como en el rango de 0.5 a 1.0 g/10 min.

20 El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) preferiblemente comprende por lo menos dos fracciones de polímero, como dos o tres fracción de polímero, todos estos son copolímeros de propileno. Incluso más preferido es el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) que comprende, preferiblemente consiste de, un primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). Se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) sea la fracción pobre de comonomero mientras que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) sea la fracción rica de comonomero.

25 De esta manera se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tenga un contenido de comonomero de igual o por debajo de 5.0% en peso, más preferiblemente de igual o por debajo de 4.0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 0.5 a 5.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 0.5 a 4.0% en peso, como en el rango de 1.0 a 3.5% en peso.

30 Cuando el comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) preferiblemente es bastante bajo, también sus solubles en xileno en frío (XCS) son en comparablemente bajos. De esta manera se prefiere que la cantidad de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) es igual o por debajo de 12.0% en peso, más preferiblemente está en el rango de 3.0 a 12.0% en peso, aún más preferiblemente está en el rango de 4.0 a 11.0% en peso, todavía más preferiblemente está en el rango de 5.0 a 10.0% en peso.

35 Por otro lado la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) preferiblemente tiene un contenido de comonomero de por lo menos 7.0% en peso, más preferiblemente en el rango de 7.0 a 20.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 9.0 a 19.0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 10.0 a 18.0% en peso.

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

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

Como se mencionó anteriormente adicionalmente el componente del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es el copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en la matriz (M), es decir en el copolímero de

propileno aleatorio (R-PP). Acerca de los comonómeros utilizados en el copolímero de propileno elastomérico (E) se hace referencia a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), respectivamente. De acuerdo con lo anterior el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, especialmente consiste de, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. De esta manera en una realización especialmente preferida el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende solo unidades derivables de etileno y propileno. Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) comprenden los mismos comonómeros. De acuerdo con lo anterior en una realización específica el copolímero de propileno aleatorio (RPP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) solo comprenden propileno y etileno.

El contenido de comonómero del copolímero de propileno elastomérico (E) preferiblemente no es mayor de 25.0% en peso, más preferiblemente no mayor de 22% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 10.0 a 22.0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 12.0 a 20.0% en peso.

El copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), como se define en la presente invención puede contener hasta 1.0% en peso aditivos, como agentes de nucleación y antioxidantes, así como también agentes de deslizamiento y agentes antibloqueadores.

El presente copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), preferiblemente se obtiene mediante un proceso específico. De acuerdo con lo anterior el presente copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), preferiblemente se obtiene mediante un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

(a) polimerizar en un primer reactor (R1)

propileno y

etileno y/o a α -olefina C₄ a C₁₂, preferiblemente etileno,

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

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

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

propileno y

etileno y/o a α -olefina C₄ a C₁₂, preferiblemente etileno,

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

(d) transferir dicha primera mezcla, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), en un tercer reactor (R3),

(e) polimerizar en dicho tercer reactor (R3) en la presencia de la primera mezcla, es decir el copolímero de propileno aleatorio (R-PP),

propileno y

etileno y/o un α -olefina C₄ a C₁₂, preferiblemente etileno,

obteniendo una tercera fracción de polímero, dicha tercera fracción de polímero es preferiblemente la primera fracción del copolímero de propileno elastomérico (E); la tercera fracción de polímero y la primera mezcla, es decir el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), forman una segunda mezcla,

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

(g) polimerizar en dicho cuarto reactor (R4) en la presencia de la segunda mezcla propileno y

etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , preferiblemente etileno,

5 obteniendo una cuarta fracción de polímero, dicha cuarta fracción de polímero es preferiblemente la segunda fracción del copolímero de propileno elastomérico (E); la cuarta fracción de polímero y la segunda mezcla forman el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y

(h) eliminar el copolímero de propileno desde el cuarto reactor (R4).

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

10 El término "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se produce en por lo menos cuatro reactores, preferiblemente en cuatro reactores, conectados en serie. De acuerdo con lo anterior el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), un tercer reactor (R3), y un cuarto reactor (R4). El término "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. De esta manera en caso de que el proceso
15 consista de cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso general comprenda por ejemplo una etapa de polimerización previa en un reactor de polimerización previa. El término "consiste de" es sólo una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principal.

Como se indicó anteriormente en los primeros dos reactores se produce la matriz (M), es decir el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es. Más precisamente, en el primer reactor (R1) se produce la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) mientras que en el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2).
20

Los comonómeros preferidos utilizados en el primer reactor (R1) son los mismos como se indicó anteriormente, para la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1). De acuerdo con lo anterior los comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica el comonómero es etileno.

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

De acuerdo con lo anterior en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) que tiene un contenido de comonómero igual o por debajo de 5.0% en peso, más preferiblemente de igual o por debajo de 4.0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 0.5 a 5.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 0.5 a 4.0% en peso, como en el rango de 1.0 a 3.5% en peso.
30

En el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) obteniendo de esta manera el copolímero de propileno aleatorio (R-PP).

Los comonómeros preferidos utilizados en el segundo reactor (R2) son los mismos como se indicó anteriormente, para el primer reactor (R1). De acuerdo con lo anterior los comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica el comonómero es etileno.
35

La segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) preferiblemente tiene contenido de comonómero de por lo menos 7.0% en peso, más preferiblemente en el rango de 7.0 a 20.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 9.0 a 19.0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 10.0 a 18.0% en peso.

40 De esta manera el contenido de comonómero general en el segundo reactor (R2), es decir el contenido de comonómero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), es por lo menos 4.0% en peso, más preferiblemente por lo menos 6.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 4.0 a 15.0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 6.0 a 12.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 7.0 a 11.0% en peso.

Los comonómeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), y de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) copolimerizable con propileno son etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , en particular etileno y/o α -olefinas C_4 a C_8 , por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden, especialmente
45

- consiste de, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden los mismos comonómeros, es decir solo etileno.
- Adicionalmente la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), es decir el polímero del primer reactor (R1), tiene preferiblemente una fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de igual o por debajo de 12.0% en peso, más preferiblemente en el rango de 3.0 a 12.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 4.0 a 11.0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 5.0 a 10.0% en peso.
- Por otro lado la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), es decir el polímero producido en el segundo reactor (R2), preferiblemente tiene una fracción de solubles en xileno en frío (XCS) igual o mayor de 20% en peso, más preferiblemente en el rango de 25 a 95% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 40 a 90% en peso.
- De acuerdo con lo anterior el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) general en el segundo reactor, es decir la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), preferiblemente es igual o mayor de 20% en peso, más preferiblemente está en el rango de 20 a 45% en peso, aún más preferiblemente está en el rango de 25 a 43% en peso, todavía más preferiblemente está en el rango de 30 a 42% en peso.
- Preferiblemente la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) preferiblemente tiene un índice de fluidez MFR₂ (230° C) en el rango de en el rango de 0.3 a 1.9 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 0.7 a 1.5 g/10 min.
- Por otro lado la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), es decir el polímero producido en el segundo reactor (R2), preferiblemente tiene un índice de fluidez MFR₂ (230° C) en el rango de 0.4 a 1.0 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 0.4 a 0.9 g/10 min.
- De acuerdo con lo anterior el índice de fluidez MFR₂ general (230° C) en el segundo reactor, es decir el índice de fluidez MFR₂ (230° C) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), preferiblemente está en el rango de 0.3 a 5.0 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 0.3 a 3.0 g/10 min, todavía más preferiblemente en el rango de 0.3 a 2.5 g/10 min, aún más preferiblemente en el rango de 0.5 a 2.0 g/10 min como 0.5 a 1.0 g/10 min.
- De esta manera después del segundo reactor (R2) la matriz (M), es decir el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), del copolímero de propileno, es decir se obtiene el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Esta matriz (M) posteriormente se transfiere en el tercer reactor (R3) en la que se produce la primera fracción del copolímero de propileno elastomérico (E) (etapa (e)).
- Los comonómeros preferidos utilizados en el tercer reactor (R3) son los mismos como se indicó anteriormente, para el primer reactor (R¹). De acuerdo con lo anterior los comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica el comonómero es etileno.
- La segunda mezcla obtenida comprende la matriz (M) en la que se dispersa la primera fracción del copolímero de propileno elastomérico (E). Dicha segunda mezcla tiene preferiblemente un contenido de comonómero que es mayor que el contenido de comonómero del segundo reactor (R2). De esta manera se prefiere que el contenido de comonómero de la segunda mezcla, es decir después de la etapa (e)), es por lo menos 8.0% en peso, preferiblemente en el rango de 8.0 a 18.0% en peso, más preferiblemente en el rango de 8.0 a 15.0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 9.0 a 14.0% en peso.
- Otro rasgo característico de la segunda mezcla es su contenido de solubles en xileno en frío (XCS). De acuerdo con lo anterior se aprecia que la segunda mezcla tiene fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de por lo menos 30% en peso, más preferiblemente de por lo menos 35% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 30 a 55% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 35 a 50% en peso, aún todavía más preferiblemente en el rango de 38 a 50% en peso.
- El contenido de comonómero en la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la segunda mezcla preferiblemente es igual o está por debajo de 20.0% en peso, más preferiblemente en el rango de 6.0 a 20.0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 8.0 a 18.0% en peso.
- La fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la segunda mezcla adicionalmente se puede especificar por su viscosidad intrínseca. De acuerdo con lo anterior la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la segunda mezcla preferiblemente tiene una viscosidad intrínseca (IV) medido de acuerdo con ISO 1628/1 (a 135° C en

decalina) de igual o por debajo de 2.6 dl/g, más preferiblemente en el rango de 1.5 a por debajo de 2.6 dl/g, aún más preferiblemente en el rango de 1.8 a por debajo de 2.6 dl/g, todavía más preferiblemente como en el rango de 2.0 a 2.5 dl/g.

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

Los comonómeros preferidos utilizados en el cuarto reactor (R4) son los mismos como se indicó anteriormente para el primer reactor (R1). De acuerdo con lo anterior comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica el comonómero es etileno.

10 El polímero obtenido de esta manera es el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), de la presente invención.

Preferiblemente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) después de la etapa (g) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230° C) en el rango de 0.5 a 2.5 g/10 min, preferiblemente en el rango de 0.5 a 2.0 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 0.6 a 2.0 g/10 min, como 0.7 a 2.0 g/10 min.

15 Se prefiere que el contenido de comonómero de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) después de la etapa (g), es decir el contenido de comonómero de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno, es decir del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), es igual o está por debajo de 25.0% en peso, preferiblemente igual o por debajo de 20.0% en peso, más preferiblemente en el rango de 8.0 a 20.0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 10.0 a 19.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 12.0 a 18.0% en peso.

20 El contenido de comonómero total después de la etapa (g), es decir del copolímero de propileno (el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)), es por lo menos 7.0% en peso, preferiblemente en el rango de 7.0 a 17.0% en peso, más preferiblemente en el rango de 7.0 a 15.0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 8.0 a 14.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 9.0 a 13.5% en peso.

25 El polímero después de la etapa (g), es decir el copolímero de propileno (el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)), también cumple las inecuaciones (I) como se indicó anteriormente.

La cantidad de solubles en xileno en fríos (XCS) en la segunda mezcla y en el copolímero de propileno después de la etapa (g) es más o menos el mismo. Lo mismo ocurre con las viscosidades intrínsecas de las fracciones de solubles en xileno en frío (XCS) respectivas.

30 De acuerdo con lo anterior el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), tiene fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de por lo menos 35% en peso, más preferiblemente en el rango de 35 a 60% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 35 a 55% en peso, todavía más preferiblemente en el rango de 37 a 55% en peso.

35 Adicionalmente la viscosidad intrínseca (IV) medido de acuerdo con ISO 1628/1 (a 135° C en decalina) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de copolímero de propileno después de la etapa (g) preferiblemente es igual o está por debajo de 2.8 dl/g, más preferiblemente en el rango de 1.5 a por debajo de 2.8 dl/g, aún más preferiblemente en el rango de 1.8 a por debajo de 2.6 dl/g, todavía más preferiblemente como en el rango de 2.0 a 2.5 dl/g.

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

40 Preferiblemente la relación en peso entre la matriz (M), es decir el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), después de la etapa (c) y el copolímero de propileno elastomérico (E) producido en las etapas (e) a (g) es 50/50 a 80/20, más preferiblemente 60/40 a 77/23, todavía más preferiblemente 62/38 a 75/25.

45 El primer reactor (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque continuo o de tanda agitada simple o reactor de bucle que opera en masa o suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende de por lo menos 60% (p/p) monómero. De acuerdo con la presente invención el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (LR) (masa).

El segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3), y el cuarto reactor (R4) son preferiblemente reactores de fase de gas (GPR). Dichos reactores de fase de gas (GPR) pueden ser cualesquier reactores de lecho de fluido o mezclados mecánicamente. Preferiblemente los reactores de fase de gas (GPR) comprenden un reactor de lecho de fluido

agitado mecánicamente con velocidades de gas de por lo menos 0.2 m/sec. De esta manera se aprecia que el reactor de fase de gas es un reactor de tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.

5 De esta manera en una realización preferida el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), como reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2), tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son reactores de fase de gas (GPR). De acuerdo con lo anterior para el proceso actual por lo menos cinco, preferiblemente cuatro reactores de polimerización, a saber se utilizan un reactor de suspensión (SR), como reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase de gas (GPR-1), un segundo reactor de fase de gas (GPR-2) y un tercer reactor de fase de gas (GPR-3) conectados en serie. Si es necesario antes del reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de polimerización previa.

10 Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de "fase de gas- bucle", tales como los desarrollados por Borealis A/S, Dinamarca (conocidos como tecnología BORSTAR®) descritos por ejemplo en la literatura de patente, tal como en los documentos EP 0 887 379 WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315.

Un proceso de fase de suspensión-gas adecuado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

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

- la temperatura está dentro del rango de 40° C a 110° C, preferiblemente entre 60° C y 100° C, 68 a 90° C,

- la presión está dentro del rango de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar a 70 bar,

20 - se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar en una forma conocida per se.

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

- la temperatura está dentro del rango de 50° C a 130° C, preferiblemente entre 60° C y 100° C,

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

25 - se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar en una forma conocida per se.

La condición en el tercer reactor (R3), preferiblemente en el segundo reactor de fase de gas (GPR-2), y el cuarto reactor (R4), preferiblemente en el tercer reactor de fase de gas (GPR-3), son similares al segundo reactor (R2).

30 En una realización del proceso para producir el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), el tiempo de residencia en el primer reactor (R1), es decir el reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), está en el rango de 0.2 a 4 horas, por ejemplo 0.3 a 1.5 horas y el tiempo de residencia en los reactores de fase de gas generalmente será de 0.2 a 6.0 horas, como 0.5 a 4.0 horas.

Si se desea, la polimerización se puede efectuar en una forma conocida bajo 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 de gas (GPR).

35 Preferiblemente el proceso comprende también una polimerización previa con el sistema de catalizadores, como se describe en detalle adelante, comprende un procatalizador Ziegler-Natta, un donante externo y opcionalmente un cocatalizador.

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

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

45 La presión en el reactor de polimerización previa no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. De esta manera, la presión puede ser desde 20 hasta 100 bar, por ejemplo 30 a 70 bar.

Los componentes de catalizador preferiblemente todos se introducen en la etapa de polimerización previa. Sin embargo, cuando el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se pueden cargar por separado es posible que solo una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de polimerización previa y la parte restante en etapas de polimerización posteriores. También en dichos casos es necesario introducir mucho cocatalizador en la etapa de polimerización previa que se obtenga una reacción de polimerización suficiente allí.

5

También es posible agregar otros componentes a la etapa de polimerización previa. De esta manera, se puede agregar hidrógeno en la etapa de polimerización previa para controlar el peso molecular del prepolímero como se conoce en la técnica. Adicionalmente, se puede utilizar aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

10 El control preciso de las condiciones de polimerización previa y parámetros de reacción están dentro de la experticia de la técnica.

De acuerdo con la invención el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se obtiene mediante un proceso de polimerización secuencial, como se describió anteriormente, en la presencia de un sistema de catalizadores que comprende de catalizador de Ziegler-Natta y opcionalmente un donante externo, preferiblemente un sistema de catalizadores que comprende tres componentes, a saber como

15

El proceso es especialmente eficiente al utilizar un sistema de catalizadores Ziegler-Natta, preferiblemente al utilizar un sistema de catalizadores Ziegler-Natta como se define aquí en detalle adelante, y una relación de comonómero/propileno específica en el segundo reactor (R2) y/o en el tercer (R3) y cuarto reactor (R4), respectivamente. De acuerdo con lo anterior se prefiere que

20

(a) la relación de comonómero/propileno [Co/C3], como la relación de etileno/propileno [C2/C3], en el segundo reactor (R2), es decir en la etapa (c), está en el rango de 30 a 200 mol/kmol, más preferiblemente en el rango de 40 a 150 mol/kmol, y/o

25

(b) la relación de comonómero/propileno [Co/C3], como la relación de etileno/propileno [C2/C3], en el tercer reactor (R3), es decir en la etapa (e), está en el rango de 100 a 200 mol/kmol, más preferiblemente en el rango de 110 a 160 mol/kmol, y/o

30

(c) la relación de comonómero/propileno [Co/C3], como la relación de etileno/propileno [C2/C3], en el cuarto reactor (R4), es decir en la etapa (g), está en el rango de 100 a 200 mol/kmol, más preferiblemente en el rango de 110 a 160 mol/kmol.

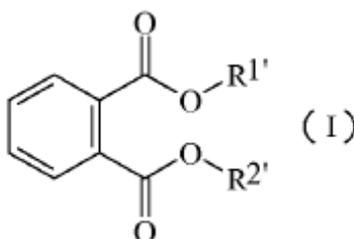
En lo siguiente el catalizador utilizado se define en más detalle.

El procatalizador utilizado de acuerdo con la invención se prepara al

35

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

b) hacer reaccionar el producto de la etapa a) con un dialquiltalato de fórmula (I)



en la que R^1 y R^2 son independientemente por lo menos un alquilo C_5

40

bajo condiciones donde tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol C_1-C_2 y dicho dialquiltalato de fórmula (I) para formar donantes internos

c) lavar el producto de la etapa b) o

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

El procatalizador se produce como se definió 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 aquí como referencia.

- 5 Primero se forma un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol C_1-C_2 de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es metilo o etilo y n es 1 a 6. Preferiblemente se utiliza etanol como alcohol.

El aducto, que se funde primero y luego se cristaliza por pulverización o solidifica por emulsión, se utiliza como portador de catalizador.

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

- agregar a dicho portador titanizado

(i) un dialquiltalato de la fórmula (I) con R^1 y R^2 que son independientemente por lo menos un alquilo C_5 , como por lo menos un alquilo C_8 , o preferiblemente

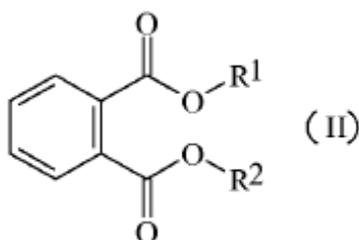
- 15 (ii) un dialquiltalato de la fórmula (I) con R^1 y R^2 siendo los mismos y siendo por lo menos un alquilo C_5 , como por lo menos un alquilo C_8 ,

o más preferiblemente

- 20 (iii) un dialquiltalato de la fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste de propilhexiltalato (PrHP), dioctiltalato (DOP), di-iso-deciltalato (DIDP), y ditrideciltalato (DTDP), todavía más preferiblemente el dialquiltalato de la fórmula (I) es un dioctiltalato (DOP), como di-iso-octiltalato o dietilhexiltalato, en particular dietilhexiltalato,

para formar un primer producto,

- 25 • someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir a una temperatura por encima de $100^\circ C$, preferiblemente entre 100 a $150^\circ C$, más preferiblemente entre 130 a $150^\circ C$, de tal manera que dicho metanol o etanol se transesterifica con dichos grupos éster de dicho dialquiltalato de la fórmula (I) para formar preferiblemente por lo menos 80% en mol, más preferiblemente 90% en mol, aún más preferiblemente 95% en mol, de un dialquiltalato de la fórmula (II)



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

el dialquiltalato de la fórmula (II) es el donante interno y

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

El aducto de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es metilo o etilo y n es 1 a 6, en una realización preferida se funde y luego el fundido preferiblemente se inyecta por un gas en un solvente frío o un gas frío, por lo cual el aducto se cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, como por ejemplo se describe en el documento WO 87/07620.

- 35 El aducto cristalizado preferiblemente se utiliza como el portador de catalizador y se hace reaccionar con el procatalizador útil en la presente invención como se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

Cuando se elimina el residuo de catalizador mediante extracción, se obtiene un aducto del portador titanizado y el donante interno, en el que se ha cambiado el grupo que se deriva del alcohol éster tiene.

En caso de que permanezca suficiente titanio en el portador, este actuará como un elemento activo del procatalizador.

- 5 De lo contrario la titanización se repite después del tratamiento anterior con el fin de asegurar una suficiente concentración de titanio y de esta manera la actividad.

Preferiblemente el procatalizador utilizado de acuerdo con la invención contiene 2.5% en peso de titanio a lo sumo, preferiblemente 2.2% en peso a lo sumo y más preferiblemente 2.0% en peso a lo sumo. Su contenido de donante está preferiblemente entre 4 a 12% en peso y más preferiblemente entre 6 y 10% en peso.

- 10 Más preferiblemente el procatalizador utilizado de acuerdo con la invención se ha producido al utilizar etanol como el alcohol y dioctilftalato (DOP) como dialquilftalato de la fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como el compuesto de donante interno.

Aún más preferiblemente el catalizador utilizado de acuerdo con la invención es el catalizador como se describe en la sección de ejemplos; especialmente con el uso de dioctilftalato como dialquilftalato de la fórmula (I).

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

De acuerdo con lo anterior se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste de trialkilaluminio, como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquilo aluminio y sesquicloruro de alquilo aluminio.

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



- 25 en la que R^5 representa un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 6 átomos de carbono, o un ciclo-alquilo que tiene 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un ciclo-alquilo que tiene 5 a 8 átomos de carbono.

Se prefiere en particular que R^5 se selecciona del grupo que consiste de iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert.-butilo, tert.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

La fórmula (IIIb) se define por



- 30 en la que R^x y R^y pueden ser los mismos o diferentes a representa un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

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

Más preferiblemente ambos R^x y R^y son los mismos, todavía más preferiblemente ambos R^x y R^y son un grupo etilo.

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

- 40 Más preferiblemente el donante externo se selecciona del grupo que consiste de dietilaminotrietoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$, dicitopentil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclo-pentil})_2]$, diisopropil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ y mezclas de los mismos. Aún más preferiblemente el donante externo es dicitopentil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclo-pentilo})_2]$.

Se agregan los aditivos como se indicó anteriormente, por ejemplo se mezclan, con el copolímero de propileno, es decir con el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

5 Para mezclar se puede utilizar un aparato para combinar o mezclar convencional, por ejemplo un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, coamasador Buss o un extrusor de sin fin gemelo. Los materiales de polímero recuperados del extrusor usualmente están en la forma de gránulos. Estos gránulos luego se procesan adicionalmente, por ejemplo mediante proceso de formación por moldeo como se describió anteriormente.

En lo siguiente la presente invención se ilustra adicionalmente por medio de los ejemplos.

EJEMPLOS

1. Métodos de medición

10 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como también para los ejemplos adelante a menos que se defina lo contrario. Cálculo de contenido de 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 el que

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

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

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

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

20 $C(PP2)$ es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

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

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

en el que

25 $w(PP1)$ es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

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

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

30 $XS(PP)$ es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),

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

Cálculo de índice de fluidez MFR_2 (230° C) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

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

ES 2 609 113 T3

en el que

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

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

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

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

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

$$10 \quad \frac{C(\text{RAHECO}) - w(\text{PP}) \times C(\text{PP})}{w(\text{E})} = C(\text{E}) \quad (\text{IV})$$

en el que

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

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

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

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

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

MFR₂ (230° C) se mide de acuerdo con ISO 1133 (230° C, 2.16 kg de carga).

25 Contenido de comonomero, se mide especialmente el contenido de etileno con espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier cuantitativa (FTIR) calibrada con espectroscopia de resonancia magnética nuclear ¹³C (RMN). Al medir el contenido de etileno en polipropileno, se preparó una película delgada de la muestra (grosor aproximadamente 250 μm) mediante presión en caliente. Se midió el área de picos de absorción 720 y 733 cm⁻¹ para copolímeros de propileno- etileno con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. Se evaluaron los copolímeros de propileno-1-butenoa 767 cm⁻¹. El método se calibró por los datos de contenido de etileno medidos por ¹³C-RMN. Véase también "IRSpektroskopie für Anwender"; WILEY-VCH, 1997 y "Validierung in der Analytik", WILEY-VCH, 1997.

30 La viscosidad intrínseca se mide de acuerdo con DIN ISO 1628/1, Octubre1999 (en decalina a 135° C).

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

35 Solubles de hexano

40 1 g de la muestra se colocó en un matraz Erlenmeyer de 300 ml y se agregó 100 ml de hexano. La mezcla se hirvió bajo agitación en un condensador de reflujo durante 4 horas. La solución caliente inmediatamente se filtró a través de un papel de filtro doblado No. 41 y se secó (en horno de vacío a 90° C) y se pesó (0.0001 g exactamente) en recipiente tipo shenk redondo. El matraz Erlenmeyer y el filtro se lavaron con n-hexano. Luego el hexano se evaporó bajo un chorro de nitrógeno en un evaporador rotatorio. El recipiente tipo shenk redondo se secó en un horno de vacío a 90° C durante la noche y se colocó en un de secador durante por lo menos 2 horas para enfriar. El recipiente tipo shenk se pesó otra vez y el hexano soluble se calculó allí.

ES 2 609 113 T3

Se midió la temperatura de fusión (T_m) con calorimetría de escaneo diferencial (DSC) Mettler TA820 en 5 a 10 mg de muestra. La DSC se ejecuta de acuerdo con ISO 11357-3:1999 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de escaneo de de 10° C/min en el rango de temperatura de +23 a +210°C.

5 se determinó la turbidez acuerdo con ASTM D1003-07 sobre placas moldeadas por inyección de de 60x60x1 mm³ en línea con EN ISO 1873-2 utilizando una temperatura de fusión de 200°C.

Módulo de flexión: Se determinó el módulo de flexión en doblado de 3 puntos a 23°C de acuerdo con ISO 178 en barras de prueba de 80x10x4 mm³ moldeadas por inyección en línea con EN ISO 1873-2.

10 La esterilización por vapor se realizó en una máquina de la serie D de Systec (Systec Inc., EE.UU.). Las muestras se calentaron a una velocidad de calentamiento de 5°C/min desde 23° C. Después de haber sido mantenidas durante 30 minutos a 121° C, se retiraron inmediatamente del esterilizador de vapor y se almacenaron a temperatura ambiente hasta que se procesaron adicionalmente.

Descripción/Dimensión de las botellas

11 botellas, que tienen un diámetro exterior de 90 mm, grosor de pared: 0.6 mm; Altura total de 204 mm, altura de la capa cilíndrica de 185 mm

15 Prueba de caída en botellas (encuadramiento)

La prueba de caída se realiza en 11 botellas moldeadas por soplado por extrusión, que tienen un diámetro externo de 90 mm, un grosor de pared de 0.6 mm, una altura total de 204 mm y una altura del manto cilíndrico de 185 mm. Las botellas se llenan hasta el hombro con agua.

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

20 La prueba final se realizará en 20 botellas, comenzando en la altura de caída predeterminada. Para cada serie se dejan caer 2 botellas.

Dependiendo de 2 rupturas o 1 ruptura/1 sin ruptura (= neutro) o 2 sin rupturas, se elige la siguiente altura de caída para que sea inferior/igual/superior para la ronda siguiente.

25 El aumento o disminución de altura es de 0.25 m, sólo en alturas de caída <1.5 m el aumento o disminución es de 0.1 m.

La altura final de caída se determina dependiendo de las alturas de caída de los recipientes después del primer cambio de tendencia o después del primer resultado "neutro" de acuerdo con la fórmula siguiente

$$h_c = \Sigma (n_i \cdot h_i) / n_g$$

en la que

30 h_c = altura de caída al 50%

h_i = altura de caída

n_i = número de recipientes que cayeron a la altura correspondiente

n_g = número total de recipientes que caen

Transparencia, Claridad y Turbidez en botellas

35 Instrumento: Haze-gard más BYK-Gardner

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

40 Método: La medición se realiza en la pared externa de las botellas. Se corta la parte superior e inferior de las botellas. La pared redonda resultante luego se divide en dos, horizontalmente. Luego de esta pared se cortan seis muestras iguales de aproximadamente 60x60 mm desde cerca hasta la mitad. Los especímenes se colocan en el instrumento con su lado convexo mirando hacia el puerto de turbidez. A continuación, se miden la transparencia, la

turbidez y la claridad para cada una de las seis muestras y el valor de turbidez se indica como el promedio de estos seis paralelos.

Ensayo de tracción en botellas

5 Se corta la parte superior e inferior de las botellas. Se perforan 12 muestras de acuerdo con ISO527/1B a lo largo del cilindro restante. El módulo de tracción y el esfuerzo de tracción luego se determinan de acuerdo con ISO 527-2, aplicando una velocidad de tracción de 1 mm/min para el módulo y 100 mm/min para la resistencia a la deformación.

2. Ejemplos

10 El catalizador utilizado en el proceso de polimerización para los ejemplos comparativos y de la invención se ha producido como sigue: Primero, se suspendieron 0.1 mol de $MgCl_2 \times 3 EtOH$ en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a la temperatura de $-15^\circ C$ y se agregaron 300 ml de $TiCl_4$ frío mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel. Luego, se aumentó lentamente la temperatura de la suspensión a $20^\circ C$. A esta temperatura, se agregaron 0.02 moles de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se elevó a $135^\circ C$ durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. Luego se agregaron otros 300 ml de $TiCl_4$ y se mantuvo la temperatura a $135^\circ C$ durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a $80^\circ C$. Luego, el componente catalizador sólido se filtró y se secó. El catalizador y su concepto de preparación se describen en general, por ejemplo en las publicaciones de patentes EP491566, EP591224 y EP586390. Se utilizaron como co-catalizador trietil-aluminio (TEAL) y como donante dicitlo-pentil dimetoxisilano (donante D). La relación de aluminio a donante se indica en la tabla 1.

20 Como aditivos se utilizaron 0.04% en peso de hidrotalcita sintética (DHT-4A suministrada por Kisuma Chemicals, Países Bajos) y 0.15% en peso de Irganox B 215 (mezcla 1: 2 de Irganox 1010 (Pentaeritritil-tetrakis (3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxitoluil)-propionato y fosfato de tris (2,4-di-t-butilfenil) fosfito) de BASF AG, Alemania a los polímeros en la misma etapa. Para la producción de botellas redondas de 1 litro como las utilizadas para el ensayo en el trabajo de la invención se utilizó una máquina de moldeo por soplado "Fischer Müller". Los parámetros principales de procesamiento para la producción son los siguientes:

- 25
- Perfil de temperatura: 180 a $200^\circ C$ aplicado en extrusor, adaptador y cabeza
 - Temperatura de fusión medida: 190 a $200^\circ C$
 - Velocidad del extrusor (revoluciones por minuto; rpm): 13 a 16 rpm
 - 30 - Espacio de boquilla: se ajustó el espacio de boquilla para obtener una botella con un peso de 40 g con grado Borealis RB307MO (copolímero de propileno aleatorio con una densidad de 902 kg/m^3 y un MFR_2 de 1.5 g/10 min)
 - Tiempo de ciclo: 12 a 16 segundos

Tabla 1 (a): Condiciones de polimerización

		CE1	CE2	CE3
TEAL/D	[mol/mol]	15	15	15
Bucle				
MFR_2	[g/10 min]	2.7	0.9	1.3
Contenido de C2	[% en peso]	1.7	2.1	1.8
XCS	[% en peso]	5.3	5.0	6.4
Relación C2/C3	[mol/kmol]	3.5	3.4	3.2
1 GPR				
MFR_2	[g/10 min]	3.7	1.0	1.0

ES 2 609 113 T3

		CE1	CE2	CE3
Contenido de C2	[% en peso]	2.1	4.9	5.4
XCS	[% en peso]	4.7	4.7	13.7
Relación C2/C3	[mol/kmol]	16	20	36
2 GPR				
MFR ₂	[g/10 min]	1.8	1.0	1.3
Contenido de C2	[% en peso]	10.5	12.3	11.8
XCS	[% en peso]	29	35	33
C2 de XCS	[% en peso]	28.0	29.0	27.0
IV de XCS	[dl/g]	2.6	2.2	2.0
Relación C2/C3	[mol/kmol]	306	319	303
3 GPR				
MFR ₂	[g/10 min]	1.2	1.2	1.3
Contenido de C2	[% en peso]	13.9	13.9	13.0
XCS	[% en peso]	41	41	38
C2 de XCS	[% en peso]	30.0	30.0	28.0
IV de XCS	[dl/g]	2.6	2.2	2.0
T _m	[°C]	152	152	150
Relación de C2/C3	[mol/kmol]	309	314	296
bucle de división	[% en peso]	28.6	23.6	24.4
división GPR1	[% en peso]	36.4	35.4	33.6
división (GPR2+GPR3)	[% en peso]	35	41	42
Contenido de C2 producido en GPR1	[% en peso]	2.4	6.8	8.0
XCS producido en GPR1	[% en peso]	4.2	4.5	19.0
Contenido de C2 producido en GPR2+GPR3	[% en peso]	35.8	26.9	23.5

Tabla 1(b): Condiciones de polimerización

		CE4	CE5	E1	E2
TEAL/D	[mol/mol]	15	15	15	15

ES 2 609 113 T3

		CE4	CE5	E1	E2
Bucle					
MFR ₂	[g/10 min]	2.3	1.5	1.0	1.2
Contenido de C2	[% en peso]	2.4	2.4	2.4	2.3
XCS	[% en peso]	6.8	6.8	8.5	6.2
Relación C2/C3	[mol/kmol]	3.2	3.7	3.1	3.2
1 GPR					
MFR ₂	[g/10 min]	1.7	1.5	0.7	0.8
Contenido de C2	[% en peso]	6.1	2.4	8.2	8.6
XCS	[% en peso]	18.4	4.9	39	34
Relación C2/C3	[mol/kmol]	16	16	85	84
2 GPR					
MFR ₂	[g/10 min]	1.2	1.6	0.9	0.8
Contenido de C2	[% en peso]	10.0	8.9	10.1	11.0
XCS	[% en peso]	36	34	44	46
C2 de XCS	[% en peso]	22.0	19.0	12.0	12.0
IV de XCS	[dl/g]	2.6	2.2	2.4	2.3
Relación C2/C3	[mol/kmol]	177	188	145	132
3 GPR					
MFR ₂	[g/10 min]	1.1	1.5	0.8	0.9
Contenido de C2	[% en peso]	9.7	9.4	10.0	11.5
XCS	[% en peso]	37	38	43	47
C2 de XCS	[% en peso]	22.0	20.0	16.0	16.0
IV de XCS	[dl/g]	3.0	2.4	2.3	2.3
T _m	[°C]	150	151	153	152

ES 2 609 113 T3

		CE4	CE5	E1	E2
Relación C2/C3	[mol/kmol]	189	178	133	128
división de bucle	[% en peso]	26.5	27.7	25.8	25.2
división GPR1	[% en peso]	36.5	35.3	42.2	44.8
división (GPR2+GPR3)	[% en peso]	37	37	32	30
Contenido de C2 producido en GPR1	[% en peso]	8.8	2.4	11.8	12.2
XCS producido en GPR1	[% en peso]	26.8	3.4	58	50
Contenido de C2 producido en GPR2+GPR3	[% en peso]	15.8	21.3	13.8	18.3

Tabla 2 (a): Propiedades

		CE1	CE2	CE3
Módulo de flexión	[MPa]	439	403	434
C6-Solubles	[% en peso]	11.9	18.5	13.9
Turbidez b.s.	[%]	87	50	44
Turbidez a.s.	[%]	-	-	59

Tabla 2 (b): Propiedades

		CE4	CE5	E1	E2
Módulo de flexión	[MPa]	442	400	289	235
C6-Solubles	[% en peso]	7.9	14.1	8.8	11.4
Turbidez b.s.	[%]	59	36	29	25
Turbidez a.s.	[%]	71	48	42	37

5

Tabla 3 (a): Propiedades en las botellas

		CE1	CE2	CE3
Promedio de altura de caída (23°C)	[m]	5.5	5.5	5.5

ES 2 609 113 T3

		CE1	CE2	CE3
Promedio de altura de caída (0°C)	[m]	5.5	5.5	5.5
Antes de esterilización				
Transparencia	[%]	76	72	76
Turbidez	[%]	88	61	57
Claridad	[%]	9	54	50
Módulo de tracción	[MPa]	447	395	515
Después de esterilización				
Transparencia	[%]	70	66	70
Turbidez	[%]	93	71	64
Claridad	[%]	9	53	52
Módulo de tracción	[MPa]	505	415	457

Tabla 3 (b): Propiedades en las botellas

		CE4	CE5	CE6	CE7	E1	E2
Promedio de altura de caída (23°C)	[m]	5.5	5.5	3.5	5.5	-	5.5
Promedio de altura de caída (0°C)	[m]	5.5	5.5	3.5	3.0	-	5.5
Antes de esterilización							
Transparencia	[%]	80	80	92	87	-	87
Turbidez	[%]	65	49	47	34	-	40
Claridad	[%]	30	56	67	89	-	47
Módulo de tracción	[MPa]	442	380	515	279	-	226
Después de esterilización							
Transparencia	[%]	75	73	90	85	-	79
Turbidez	[%]	73	56	42	45	-	48
Claridad	[%]	29	61	73	89	-	43
Módulo de tracción	[MPa]	473	410	737	473	-	271

CE6 es el copolímero aleatorio de etileno propileno Bormed RB801CF comercial de Borealis AG

CE7 es el LDPE Bormed LE6609PH comercial de Borealis AG

E2 no está de acuerdo con la invención

REIVINDICACIONES

1. Artículo moldeado que comprende un copolímero de propileno que tiene

(a) un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) determinado de acuerdo con ISO 16152 (25° C) en el rango de 35 a 60% en peso,

5 (b) un contenido de comonomero en el rango de 7.0 a 17.0% en peso, en el que adicionalmente el copolímero de propileno cumple la inecuación (I)

$$\frac{Co (total)}{Co (XCS)} \geq 0.5$$

en la que

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

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

y en la que el copolímero de propileno tiene una turbidez antes de esterilización determinada de acuerdo con ASTM D 1003-07 de menos de 35%.

15 2. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de comonomero de fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno está en el rango de 8.0 a 20.0% en peso.

3. Artículo moldeado que comprende un copolímero de propileno que tiene

(a) un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) determinado de acuerdo con ISO 16152 (25° C) en el rango de 35 a 60% en peso,

(b) un contenido de comonomero en el rango de 7.0 a 17.0% en peso,

20 en el que adicionalmente el contenido de comonomero de fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno está en el rango de 8.0 a 20.0% en peso.

4. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el copolímero de propileno cumple la inecuación (I)

$$\frac{Co (total)}{Co (XCS)} \geq 0.5$$

25 en la que

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

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

30 5. Artículo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad del copolímero de propileno en el artículo moldeado es por lo menos 50% en peso con base en el peso total del artículo moldeado.

6. Artículo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de propileno tiene

(a) una temperatura de fusión Tm determinada por calorimetría de escaneo diferencial (DSC) en el rango de 145 a 160° C, y/o

35 (b) una viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) determinada de acuerdo con DIN ISO 1628/1, (en decalina a 135° C) en el rango de 1.5 a por debajo de 2.8 dl/g.

ES 2 609 113 T3

7. Artículo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de propileno tiene un índice de fluidez MFR₂ (230° C) medido de acuerdo con ISO 1133 en el rango de 0.5 a 2.5 g/10 min.

8. Artículo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de propileno tiene

5 (a) un módulo de flexión medido de acuerdo con ISO 178 de no más de 350 MPa,

y/o

(c) una turbidez después de esterilización determinada de acuerdo con ASTM D 1003-07 de menos de 50%.

10 9. Artículo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, 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) disperso en dicha matriz (M), en la que dicha matriz (M) es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP).

10. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la relación en peso entre la matriz (M) y el copolímero de propileno elastomérico (E) es 50/50 a 80/20.

11. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que

15 (a) el contenido de comonomero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) está en el rango de 4.0 a 15.0% en peso, y/o

(b) el copolímero de propileno cumple la inecuación (II)

$$\frac{Co \text{ (total)}}{Co \text{ (RPP)}} \geq 0.9$$

en el que

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

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

y/o

(c) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene una fracción de solubles en xileno en frío (XCS) en el rango de 20 a 45% en peso.

25 12. Artículo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes 9 a 11, en el que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende por lo menos dos fracciones diferentes, una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), en el que adicionalmente

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

y/o

(b) la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 0.5 a 5.0% en peso,

y/o

35 (c) la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene un contenido de comonomero en el rango de 7.0 a 20.0% en peso.

ES 2 609 113 T3

13. Artículo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes 9 a 12, en el que el copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un contenido de comonomero en el rango de 10.0 a 22.0% en peso.

5 14. Artículo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el artículo es un artículo moldeado por soplado.

15. Artículo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el artículo es una botella.