

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 324**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2013 PCT/EP2013/076117**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14090818**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2013 E 13802640 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2931809**

54 Título: **Botellas moldeadas por extrusión y soplado**

30 Prioridad:

12.12.2012 EP 12196784

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

19.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERNREITNER, KLAUS y
KLIMKE, KATJA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 625 324 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 moldeadas por extrusión y soplado

5 La presente invención se dirige a un nuevo artículo moldeado por extrusión y soplado, así como al uso de una nueva composición de polipropileno para mejorar las propiedades ópticas de un artículo moldeado por extrusión y soplado que comprende dicha nueva composición de polipropileno.

Es bien conocido en el campo de los polímeros que diferentes aplicaciones requieren polímeros adaptados específicamente para conseguir las propiedades exigentes individuales. Por ejemplo un polímero usado para el moldeo por inyección necesariamente debe tener otras propiedades que un polímero usado para el moldeo por soplado.

10 El proceso de moldeo por extrusión y soplado, por ejemplo, es un proceso muy especial que permite la preparación, de una manera flexible y barata, de diferentes tipos de botellas con respecto al tamaño y la forma. El principal inconveniente de este proceso es que la etapa de solidificación es muy especial en comparación con el moldeo por inyección normal.

15 En el proceso de moldeo por extrusión y soplado (MES) una masa fundida de polímero primero se extruye a través de una matriz tubular en aire formando un tubo de polímero, posteriormente el soplado de dicho tubo de polímero (normalmente llamado "parisón" en este campo técnico) hasta que el exterior del tubo alcance los límites del molde. Cubrir plenamente la pared del molde 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 tiene que eliminarse totalmente, que es una etapa del proceso exigente. Además el interior del tubo de polímero no está en contacto con el molde y por lo tanto hay poca posibilidad de influir en la estructura de la superficie interior del tubo. Como consecuencia, los artículos moldeados por extrusión y soplado, tales como botellas, normalmente muestran propiedades ópticas inferiores en comparación con cualquiera de los artículos moldeados por inyección. Por ejemplo, la propiedad de la superficie interior y/o exterior de las botellas de extrusión soplado normalmente no es uniforme (líneas de flujo, fractura de fusión) que da lugar a un menor brillo y transparencia generales en comparación con botellas moldeadas por inyección o artículos moldeados por soplado estirados de inyección (ISBM).

25 Además, entre tanto se hizo evidente que el brillo o la transparencia no deben ser los únicos valores que se utilizarán para juzgar la calidad de las propiedades ópticas de los artículos moldeados por extrusión y soplado. Por ejemplo, se ha reconocido que la apariencia visual de los artículos moldeados por extrusión y soplado es inaceptable a pesar de que los valores de brillo sean bastante altos. Por lo tanto, quedó claro que los valores de brillo por sí solos no eran suficientes para juzgar el aspecto óptico de las botellas y por lo tanto se definió un nuevo parámetro, el llamado factor de aspecto de la botella (BAF), como $BAF = (claridad * brillo)/turbidez$.

30 Además, los productos moldeados por extrusión y soplado (MES) deberán ser bastante blandos y tendrán un punto de fusión bastante alto que extiende aún más la zona de aplicación.

35 Desafortunadamente polímeros blandos muy a menudo tienen un contenido soluble en hexano bastante alto. Sin embargo, una alta cantidad de extraíbles de hexano no son aceptables en el sector de la alimentación y la salud. Por lo tanto, junto a las propiedades ópticas y mecánicas, el contenido soluble en hexano de polímeros blandos es una cuestión crítica.

40 Por lo tanto todavía existe demanda de productos moldeados por extrusión y soplado (MES) con propiedades ópticas mejoradas que sean muy blandos y contengan una cantidad de extraíbles en hexano bastante baja. Así, el objeto de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado por extrusión y soplado con propiedades ópticas mejoradas y bajo contenido de hexano. Además dicho artículo moldeado por extrusión debe ser bastante blando.

45 El hallazgo de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado por extrusión y soplado que comprende copolímero de propileno con un contenido global de comonomero bastante alto, pero un contenido de soluble en xileno frío moderado (XCS). Además, el contenido de propileno en la fracción soluble 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 de comonomero y una distribución del peso molecular bimodal.

50 Por consiguiente, la presente invención se dirige a un artículo moldeado por extrusión y soplado que comprende al menos el 90 % en peso de un copolímero de propileno basado en la cantidad total del artículo moldeado por extrusión y soplado, en el que el copolímero de propileno (PC) tiene

(a) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,0 a 6,0 g/10 min;

(b) un contenido de soluble en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el

ES 2 625 324 T3

intervalo del 20,0 al 40,0 % en peso;

(c) un contenido de comonomero en el intervalo de más del 4,5 al 12,0 % en peso; y

(d) cumpla la inequación (II) $\frac{Co (total)}{XCS} \leq 0,35$

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

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

en la que, además

(e) el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC) está en el intervalo del 12,0 al 28,0 % en peso.

Preferentemente, el copolímero de propileno (PC) de dicho artículo moldeado por extrusión y soplado tiene

10 (a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,0 a 6,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 2,5 a 6,0 g/10 min;

(b) un contenido de soluble en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 20,0 al 40,0 % en peso basado en la cantidad total del copolímero de propileno (PC); y

15 (c) un contenido de comonomero en el intervalo de más del 4,5 al 12,0 % en peso, preferentemente de más del 4,5 al 11,0 % en peso, basado en la cantidad total del copolímero de propileno (PC);

(d) cumpla la inequación (II) $\frac{Co (total)}{XCS} \leq 0,35$

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

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

en la que, además

20 (e) el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC) está en el intervalo del 12,0 al 28,0 % en peso, preferentemente en el intervalo del 12,0 al 22,0 % en peso.

Preferentemente, el artículo moldeado por extrusión y soplado y/o copolímero de propileno (PC) está(n) alfa-nucleado(s), es decir, comprende(n) un agente α -nucleante.

25 Sorprendentemente, se ha comprobado que dicho artículo moldeado por extrusión y soplado tiene valores de BAF muy altos y una baja cantidad de extraíbles en hexano.

En primer lugar se define el copolímero de propileno (PC) que es parte del artículo de moldeo por extrusión y soplado. Posteriormente se especifica el artículo moldeado por extrusión, así como el uso del copolímero de propileno (PC) para mejorar las propiedades ópticas del artículo moldeado por extrusión que comprende el copolímero de propileno (PC).

30 Copolímero de propileno (PC)/copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)

Como se define en detalle a continuación el presente copolímero de propileno (PC) en una forma de realización preferida es un copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero aleatorio de propileno (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en dicha matriz (M). Por consiguiente, todas las propiedades relacionadas con el copolímero de propileno (PC) también son aplicables al copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) si no se indica lo contrario.

35 En consecuencia, el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), comprende, también comonomeros aparte de propileno. Preferentemente, el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), comprende, aparte de propileno, etileno y/o α -olefinas

C₄ a C₁₂. Por consiguiente, el término "copolímero de propileno (PC)" y el término "copolímero heterofásico de propileno (RAHECO)" según la presente invención se entienden como un polipropileno que comprende, preferentemente que consiste en unidades derivables de

(a) propileno

5 y

(b) etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂.

Así, el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), comprende monómeros copolimerizables con propileno, como por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), comprende, especialmente
10 consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), comprende -aparte de propileno- unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO),
15 comprende solamente unidades derivables de etileno y propileno.

Además se valora que el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), tenga preferentemente un contenido de comonómero en un intervalo muy específico que contribuye a la blandura y a las buenas propiedades ópticas. Por lo tanto se requiere que el contenido de comonómero, preferentemente el contenido de etileno, del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), esté en el intervalo del 4,5 al 12,0 % en peso, tal como en el intervalo del 4,5 hasta por debajo del 12,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 4,5 al 11,0 % en peso, tal como en el intervalo del 4,5 hasta por debajo del 11,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de igual o superior del 4,5 al 10,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de más del 5,0 al 9,0 % en peso, tal como en el intervalo del 6,0 al 9,0 % en peso.

25 El copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), se puede definir adicionalmente por la cantidad de comonómeros dentro de la fracción soluble en xileno frío (XCS). Por consiguiente, se prefiere que el contenido de comonómero, preferentemente el contenido de etileno, en la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), esté en el intervalo del 12,0 al 28,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 12,0 al 22,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 14,0 al 20,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 15,0 al 19,0 % en peso.

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 (PC), por ejemplo, para el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO). Por consiguiente, en una realización específica la fracción soluble en xileno frío (XCS) comprende, consiste especialmente 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 solamente unidades derivables de etileno y propileno.

40 Teniendo en cuenta la información proporcionada anteriormente, se prefiere que el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), cumpla la inecuación (I), más preferentemente la inecuación (Ia), aún más preferentemente la inecuación (Ib), aún más preferentemente la inecuación (Ic),

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

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

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

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

en la que

- 5 Co (total) es el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);
 Co (XCS) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

- 10 En una realización preferida adicional, el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), adicional o alternativamente está definido por el contenido de comonomero general más que por su fracción soluble en xileno frío (XCS). Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), cumpla la inecuación (II), más preferentemente la inecuación (IIa), aún más preferentemente la inecuación (IIb),

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

$$0,21 \leq \frac{Co (total)}{XCS} \leq 0,32, \quad (IIa)$$

$$0,22 \leq \frac{Co (total)}{XCS} \leq 0,29, \quad (IIb)$$

en la que

- 15 Co (total) es el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

XCS es el contenido de la fracción soluble en xileno frío (XCS) [% en peso] del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

- 20 Además, se valora que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo, del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), se especifique por su viscosidad intrínseca. Un valor bajo de viscosidad intrínseca (VI) refleja un peso molecular promedio en peso bajo. Para la presente invención preferentemente se requiere que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), tenga una viscosidad intrínseca (VI) en el intervalo de 1,3 a 3,0 dl/g, tal como en el intervalo de 1,5 a 3,0 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 1,7 a menos de 2,8 dl/g, aún más preferentemente en el intervalo de 1/8 a 2/7 dl/g.

- 25 Adicional o alternativamente, la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), tiene una polidispersidad (Mw/Mn) en el intervalo de más de 3,5 a 8,0, más preferentemente en el intervalo de 4,0 a 7,5, todavía más preferentemente en el intervalo de 4,5 a 7,0.

Otro rasgo característico del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), es su fracción soluble en xileno frío (XCS) bastante moderada. Por consiguiente, se valorará que el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), tenga una fracción soluble en xileno frío en el intervalo del 20,0 al 40,0 % en peso, preferentemente en el intervalo del 22,0 al 35,0 % en peso, tal como en el intervalo del 25,0 a menos del 34,0 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo del 27,0 al 33,5 % en peso.

La parte del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), que no es soluble en xileno frío es la fracción insoluble en xileno frío (XCI). Preferentemente esta fracción también presenta algunas propiedades específicas.

Por consiguiente, se prefiere que la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), tenga una viscosidad intrínseca (VI) igual o por encima de 1,8 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 1,8 a menos de 3,0 dl/g, aún más preferentemente en el intervalo de 1,8 a 2,7 dl/g, aún más preferentemente en el intervalo de 1,9 a 2,6 dl/g.

Por consiguiente, se prefiere que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno frío (XCS) y de la fracción insoluble en xileno frío (XCI) sean bastante similares. Así, se prefiere que el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), cumpla la inecuación (III), más preferentemente la inecuación (IIIa), aún más preferentemente la inecuación (IIIb),

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

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

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

en la que

IV (XCS) es la viscosidad intrínseca (VI) [dl/g] del soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

IV (XCI) es la viscosidad intrínseca (VI) [dl/g] del insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

Preferentemente, la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 2,0 a 6,0 g/10 min, por ejemplo, más de 2,0 a 6,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 2,5 a 6,0 g/10 min, por ejemplo, más de 2,5 a 5,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 5,0 g/10 min, por ejemplo, más de 2,0 a 5,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 2,5 a 4,5 g/10 min, es decir, más de 2,5 a 4,5 g/10 min.

Adicional o alternativamente, la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), tiene una polidispersidad (Mw/Mn) en el intervalo de más de 3,5 a 8,0, más preferentemente en el intervalo de 4,0 a 7,5, todavía más preferentemente en el intervalo de 4,5 a 7,0.

Por consiguiente, se prefiere que la polidispersidad (Mw/Mn) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) y de la fracción insoluble en xileno frío (XCI) sean bastante similares. Así, se prefiere que el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), cumpla la inecuación (VI), más preferentemente la inecuación (IVa), aún más preferentemente la inecuación (IVb),

$$0,70 \leq \frac{P(XCS)}{P(XCI)} \leq 1,35 \text{ (IV)}$$

$$0,80 \leq \frac{P(XCS)}{P(XCI)} \leq 1,30 \text{ (IVa)}$$

$$0,85 \leq \frac{P(XCS)}{P(XCI)} \leq 1,25 \text{ (IVb)}$$

en la que

P (XCS) es la polidispersidad (Mw/Mn) del soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

- 5 P (XCI) es la polidispersidad (Mw/Mn) del soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

- 10 En una realización preferida, el contenido de comonómero, preferentemente el contenido de etileno, en la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), está en el intervalo de 2,0 a 7,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 6,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 2,5 al 5,0 % en peso.

Además se prefiere que el contenido de comonómero, preferentemente el contenido de etileno, en ambas fracciones se encuentre en una relación específica entre sí. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), cumpla la inecuación (V), más preferentemente la inecuación (Va), aún más preferentemente la inecuación (Vb), aún más preferentemente la inecuación (Vc),

$$2,8 \leq \frac{Co(XCS)}{Co(XCI)} \leq 6,0 \text{ (V)}$$

$$2,8 \leq \frac{Co(XCS)}{Co(XCI)} \leq 5,5 \text{ (Va)}$$

$$3,0 \leq \frac{Co(XCS)}{Co(XCI)} \leq 5,0 \text{ (Vb)}$$

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

15

en la que

Co (XCS) es el contenido de comonómero [% en peso] del soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

- 20 Co (XCI) es el contenido de comonómero [% en peso] del insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

- 25 Preferentemente se desea que el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), sea termomecánicamente estable, de modo que por ejemplo se pueda conseguir un proceso de esterilización térmica. Por consiguiente, se valorará que el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), tenga una temperatura de fusión de al menos 145 °C, como de 145 a 160 °C, más preferentemente en el intervalo de 146 a 159 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 148 a 158 °C, tal como en el intervalo de 148 a 155 °C.

ES 2 625 324 T3

El copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 2,0 a 6,0 g/10 min, por ejemplo, más de 2,0 a 6,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 5,0 g/10 min, por ejemplo, más de 2,0 a 5,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 2,5 a 4,5 g/10 min, es decir, más de 2,5 a 4,5 g/10 min.

- 5 El copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), además se caracteriza especialmente por sus propiedades ópticas específicas. Por consiguiente, el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), tiene un factor de aspecto de la botella (BAF) antes de la esterilización de fórmula (I), preferentemente (Ia), más preferentemente (Ib),

$$BAF = \frac{C \times G}{H} > 70 \quad (I)$$

$$BAF = \frac{C \times G}{H} > 110 \quad (Ia)$$

$$BAF = \frac{C \times G}{H} > 150 \quad (Ib)$$

- 10 en la que

H es el valor de la turbidez

C es el valor de la claridad,

G es el valor del brillo,

en la que, además

- 15 la turbidez, la claridad y el brillo se determinan de acuerdo con la norma ASTM D 1003-07 en un espécimen de ensayo de 0,3 x 60 x 60 mm³ de tamaño de corte de una botella que tiene un espesor de pared de 0,3 mm fabricada a partir del copolímero de propileno (PC), por ejemplo, de copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

Adicional o alternativamente, el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), tiene un factor de aspecto de la botella (BAF) después de la esterilización de la fórmula (II), preferentemente (IIa), más preferentemente (IIb),

- 20

$$BAF = \frac{C \times G}{H} > 30 \quad (II)$$

$$BAF = \frac{C \times G}{H} > 40 \quad (IIa)$$

$$BAF = \frac{C \times G}{H} > 50 \quad (IIb)$$

en la que

H es el valor de la turbidez

C es el valor de la claridad,

- 25 G es el valor del brillo,

en la que, además

- 30 la turbidez, la claridad y el brillo se determinan de acuerdo con la norma ASTM D 1003-07 en un espécimen de ensayo de 0,3 x 60 x 60 mm³ de tamaño de corte de una botella esterilizada (como se describe en la sección de ejemplos) que tiene un espesor de pared de 0,3 mm fabricada a partir del copolímero de propileno (PC), por ejemplo, a partir del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

Además se prefiere que el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), tenga un contenido soluble en hexano por debajo del 10,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de por encima del 0,5 hasta por debajo del 8,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 2,0 al 6,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 2,5 a menos del 5,5 % en peso, aún todavía más preferentemente en el intervalo del 2,5 al 5,2 % en peso, tal como en el intervalo del 2,5 al 5,0 % en peso.

Como se ha indicado anteriormente, el copolímero de propileno (PC) se caracteriza por una cantidad considerable de una fracción soluble en xileno frío (XCS). Por otro lado el copolímero de propileno (PC) preferentemente también se caracteriza por una cantidad bastante alta de una fracción cristalina que funde a alta temperatura. Por consiguiente, el copolímero de propileno (PC) es una mezcla de un polímero cristalino y material amorfo. Un polímero de ese tipo se clasifica como copolímero de propileno heterofásico. Un copolímero de propileno heterofásico comprende una matriz de polímero, tal como un polipropileno (semi)cristalino, en el que se dispersa el material amorfo, tal como un copolímero de propileno elastomérico. Así, en una realización preferida el copolímero de propileno (PC) es el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO). Más precisamente el copolímero de propileno (PC) es el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero aleatorio de propileno (R-PP) y en su interior un copolímero de propileno elastomérico dispersado (E). Por lo tanto la matriz (M) contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). El término "inclusión" según la presente invención preferentemente debe indicar que la matriz (M) y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), dichas inclusiones son, por ejemplo visibles por microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en DMTA se puede identificar la presencia de una estructura de múltiples fases por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

Preferentemente el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) según esta invención comprende como componentes de polímero solo el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E). En otras palabras, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) puede contener otros aditivos, especialmente agentes α -nucleantes, pero no otro polímero en una cantidad superior al 5 % en peso, más preferentemente inferior o igual al 3 % en peso, tal como superior al 1 % en peso, basado 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 por la preparación de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) (ver en detalle a continuación). Por consiguiente, en particular se valorará que el copolímero de propileno heterofásico instantánea (RAHECO) solo contenga el copolímero aleatorio de propileno (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (E) y opcionalmente polietileno en cantidades como se ha mencionado en este párrafo.

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

A continuación, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) se definen con mayor precisión.

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

El contenido de comonómero del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) no es superior al 7,0 % en peso, más preferentemente no superior al 6,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 1,0 al 7,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 1,5 al 6,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 2,5 al 6,0 % en peso, tal como en el intervalo del 3,0 a menos del 5,5 % en peso.

Además se valora que el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) cumpla la inecuación (VI), más preferentemente la inecuación (VIa), aún más preferentemente la inecuación (VIb), aún más preferentemente la inecuación (VIc), todavía aún más preferentemente la inecuación (VI d),

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

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

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

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

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

en la que

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

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

El término "aleatorio" indica que los comonomeros del copolímero aleatorio de propileno (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 aleatorio se entiende según la IUPAC (Glosario de términos básicos en la ciencia de polímeros; recomendaciones de la IUPAC 1996).

10 El contenido de comonomero de la matriz (M), es decir, del copolímero aleatorio de propileno (R-PP), también tiene un impacto en la cantidad de solubles en xileno frío en la matriz (M). Así, se prefiere que la cantidad de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la matriz (M), es decir, del copolímero aleatorio de propileno (R-PP), sea igual o inferior al 20,0 % en peso, preferentemente esté en el intervalo del 5,0 a igual o inferior al 20,0 % en peso, más preferentemente esté en el intervalo del 8,0 a igual o inferior al 20,0 % en peso, tal como en el intervalo del 10,0 al 15 19,0 % en peso.

El copolímero aleatorio de propileno (R-PP) preferentemente comprende al menos dos fracciones de polímero, tal como dos o tres fracciones de polímero, todos ellos que son copolímeros de propileno. Preferentemente, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprende al menos dos fracciones diferentes de copolímeros aleatorios de propileno, tal como dos fracciones de copolímero aleatorio de propileno diferentes, en las que además las dos 20 fracciones de copolímero aleatorio de propileno difieren en el contenido de comonomero.

Preferentemente una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero aleatorio del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) es la fracción pobre en comonomero y la otra fracción es la fracción rica en comonomero, en la que además la fracción pobre en comonomero y la fracción rica en comonomero satisfacen la inecuación (VII), más preferentemente la inecuación (VIIa), aún más preferentemente la inecuación (VIIb),

$$\frac{Co (lean)}{Co (rich)} \leq 0,60 \quad (VII),$$

$$0,10 \leq \frac{Co (lean)}{Co (rich)} \leq 0,50 \quad (VIIa),$$

$$0,15 \leq \frac{Co (lean)}{Co (rich)} \leq 0,45 \quad (VIIb)$$

en la que

Co (lean) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción de copolímero aleatorio de propileno con el contenido de comonomero más bajo, es decir, la fracción pobre en comonomero;

5 Co (rich) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción de copolímero aleatorio de propileno con el contenido más alto de comonomero, es decir, la fracción rica en comonomero.

Aún más preferido, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprende, preferentemente consiste en, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), en la 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 de comonomero.

10 Así, en una realización, la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero más alto que la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2).

En otra realización, la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) tiene un contenido de comonomero más alto que la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1).

15 Así, se prefiere especialmente que la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) cumplan juntas la inecuación (VIII), más preferentemente la inecuación (VIIIa), aún más preferentemente la inecuación (VIIIb),

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

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

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

en la que

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

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

25 Por lo tanto, se prefiere que la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) tenga un contenido de comonomero igual o por debajo del 4,0 % en peso, más preferentemente igual o por debajo del 3,5 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 0,2 al 4,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 3,5 % en peso, tal como en el intervalo del 1,0 al 3,0 % en peso.

30 Por otro lado la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) preferentemente tiene un contenido de comonomero en el intervalo del 1,0 al 12,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 1,5 al 10,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 2,5 al 9,0 % en peso, con la condición de que el contenido de comonomero de la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) sea superior, al menos al 2,5 % en peso, más preferentemente al menos del 3,0 % en peso, como del 3,0 al 7,0 % en peso, mayor que el contenido de comonomero de la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1).

35 Los comonomeros de la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2), respectivamente, copolimerizables con propileno son etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (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 aleatorio de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2), respectivamente, comprenden -aparte de propileno- unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización

40

preferida, la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) comprenden los mismos comonómeros, es decir, solamente etileno.

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

Como se ha mencionado anteriormente un componente adicional del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) es el copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en la matriz (M), es decir, en el copolímero aleatorio de propileno (R-PP). Con respecto a los comonómeros utilizados en el copolímero de propileno elastomérico (E) se hace referencia a la información proporcionada para el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) y el copolímero aleatorio de propileno (R-PP), respectivamente. Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende monómeros copolimerizables con propileno, como por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , en particular etileno y/o α -olefinas C_4 a C_8 , por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, 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. Así, en una realización especialmente preferida, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende solamente unidades derivables de etileno y propileno. Se prefiere especialmente que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) comprendan los mismos comonómeros. Por consiguiente, en una realización específica el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) comprenden solamente propileno y etileno.

El contenido de comonómero del copolímero de propileno elastomérico (E) preferentemente no es superior al 38,0 % en peso, tal como en el intervalo del 12 al 38 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 12,0 al 25,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de más del 14,0 al 22,0 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo de más del 15,0 al 20,0 % en peso.

Como se menciona en detalle a continuación el copolímero de propileno final (PC), por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico final (RAHECO), preferentemente es el resultado de un paso de reducción de la viscosidad. En consecuencia, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP), así como sus fracciones individuales y el copolímero de propileno elastomérico (E) no se pueden obtener como tal. Sin embargo, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP), la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1), así como el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) se pueden obtener antes de la reducción de la viscosidad del proceso de polimerización como se define a continuación. A partir de estos materiales sin reducción de la viscosidad se puede analizar el contenido de comonómero. A su vez el contenido de comonómero de la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) se puede calcular a partir de los valores de comonómero medidos a partir del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) y la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y el comonómero contenido del copolímero de propileno elastomérico (E) se puede calcular a partir de los valores de comonómero medidos a partir del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) y el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO). El paso de reducción de la viscosidad no altera el contenido de comonómero en el copolímero aleatorio de propileno (R-PP), la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1), la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2), y el copolímero de propileno elastomérico (E).

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

Preferentemente, el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico final (RAHECO), comprende un agente α -nucleante. Aún más preferentemente, la presente invención está libre de agentes β -nucleantes. En consecuencia, el agente α -nucleante preferentemente se selecciona del grupo que consiste en

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

(ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo C_1 - C_8 , tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 di (metilbenciliden) sorbitol), o derivados de nonitol sustituido, tales como 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propil-fenil)metilen]-nonitol, y

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

- (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano (como se describe en más detalle a continuación), y
- (v) mezclas de los mismos.

5 Dichos aditivos generalmente están disponibles en el mercado y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", páginas 871-873, 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel. Preferentemente, el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico final (RAHECO), contiene hasta el 5 % en peso del agente α -nucleante. En una realización preferida, el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno final (RAHECO), contiene no más de 200 ppm, más preferentemente de 1 a 200 ppm, más preferentemente de 5 a 100 ppm de un agente α -nucleante, en particular seleccionado del grupo que consiste en dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4-dibenciliden sorbitol), derivado de dibencilidensorbitol, preferentemente 10 dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol, o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-trideoxi-4,6: 5,7-bis-O-[(4-propil-fenil) metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

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

20 El copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico final (RAHECO), se obtiene preferentemente mediante un proceso específico. Por consiguiente, el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno final (RAHECO), se obtiene preferentemente por un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

(a) polimerizar en un primer reactor (R1)
 25 propileno y
 etileno y/o una α -olefina C₄ a C₁₂, preferentemente etileno,
 con la obtención de una primera fracción de polímero, es decir, una primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1),

30 (b) transferir la primera fracción de polímero, es decir, la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (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 aleatorio de propileno (R-PP1),
 propileno y
 etileno y/o una α -olefina C₄ a C₁₂, preferentemente etileno,

35 con la obtención de una segunda fracción de polímero, es decir, una segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2), la primera y segunda fracción de polímero que forman el copolímero aleatorio de propileno (R-PP),

(d) transferir dicho copolímero aleatorio de propileno (R-PP), a un tercer reactor (R3),
 (e) polimerizar en dicho tercer reactor (R3) en presencia del copolímero aleatorio de propileno (R-PP),

40 propileno y
 etileno y/o una α -olefina C₄ a C₁₂, preferentemente etileno,
 con la obtención de una tercera fracción de polímero, dicha tercera fracción de polímero que es copolímero de propileno elastomérico (E); la tercera fracción de polímero y el copolímero aleatorio de propileno (R-PP), forman el copolímero de propileno, es decir, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO),

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

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

Preferentemente entre el segundo reactor (R2), y el tercer reactor (R3) se eliminó el exceso de monómeros.

5 El término "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico final (RAHECO), se produce en al menos tres reactores, preferentemente en tres reactores, conectados en serie. En consecuencia, el presente proceso comprende al menos un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), y un tercer reactor (R3). El término "reactor de polimerización" debe indicar que se
10 lleva a cabo la polimerización principal. Así, en caso de que el proceso consista en tres reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso global comprenda por ejemplo una etapa de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. El término "consistir en" solo es una formulación de cierre en vista de los principales reactores de polimerización.

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

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

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

25 Por consiguiente, en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) mientras que en el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) obteniendo de este modo el copolímero aleatorio de propileno (R-PP).

30 Los comonómeros del copolímero aleatorio de propileno (R-PP), de la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y de la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) son copolimerizables con propileno son etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP), la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (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 aleatorio de propileno (R-PP), la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) comprenden -
35 aparte de propileno- unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP), la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) comprenden los mismos comonómeros, es decir, solamente etileno.

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

Por otro lado la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2), es decir, el polímero producido en el segundo reactor (R2), preferentemente tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) igual o inferior al 40 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 2,0 al 35 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 3,0 en peso al 30 % en peso.

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

50 Preferentemente, la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 0,3 a 7,0 g/10 min, más preferentemente en entre 1,0 y 5,5 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 4,5 g/10 min.

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

En consecuencia, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprende preferentemente al menos dos fracciones de polímero, tal como dos o tres fracciones de polímero, todos ellos que son copolímeros de propileno. Preferentemente, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprende al menos dos fracciones diferentes de copolímero aleatorio de propileno, tal como dos fracciones diferentes de copolímero aleatorio de propileno, es decir, una primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2), en la que además las dos fracciones de copolímero aleatorio de propileno difieren en el contenido de comonómero y/o en el índice de fluidez MFR₂ (230 °C), preferentemente se diferencian en el contenido de comonómero y en el índice de fluidez MFR₂ (230 °C).

Preferentemente una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero aleatorio del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) es la fracción pobre en comonómero y la otra fracción es la fracción rica en comonómero, en la que además la fracción pobre en comonómero y la fracción rica en comonómero satisfacen la inecuación (VII), más preferentemente la inecuación (VIIa), aún más preferentemente la inecuación (VIIb),

$$\frac{Co (lean)}{Co (rich)} \leq 0,60 \quad (VII),$$

$$0,10 \leq \frac{Co (lean)}{Co (rich)} \leq 0,50 \quad (VIIa),$$

$$0,15 \leq \frac{Co (lean)}{Co (rich)} \leq 0,45 \quad (VIIb)$$

15 en la que

Co (lean) es el contenido de comonómero [% en peso] de la fracción de copolímero aleatorio de propileno con el contenido de comonómero más bajo, es decir, la fracción pobre en comonómero;

20 Co (rich) es el contenido de comonómero [% en peso] de la fracción de copolímero aleatorio de propileno con el contenido más alto de comonómero, es decir, la fracción rica en comonómero.

Además o alternativamente a la inecuación (VII) una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero aleatorio del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) es la fracción del índice de fluidez bajo MFR₂ (230 °C) y la otra fracción es la fracción del índice de fluidez alto MFR₂ (230 °C), en la que además la fracción de bajo índice de fluidez y la fracción de alto índice de fluidez satisfacen la inecuación (IX), más preferentemente la inecuación (IXa), aún más preferentemente la inecuación (IXb),

$$\frac{MFR (high)}{MFR (low)} \geq 1,80 \quad (IX)$$

$$15,0 \geq \frac{MFR (high)}{MFR (low)} \geq 2,50 \quad (IXa)$$

$$12,0 \geq \frac{MFR (high)}{MFR (low)} \geq 4,50 \quad (IXb)$$

en la que

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

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

5 Aún más preferido, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprende, preferentemente consiste en, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), en la 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 de comonomero y/o en el índice de fluidez MFR₂ (230 °C), preferentemente difieren en el contenido de comonomero y en el índice de fluidez MFR₂ (230 °C).

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

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

15 En todavía otra realización, la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) tiene un mayor contenido de comonomero, pero un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) más bajo que la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2).

En una realización adicional, la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) tiene un mayor contenido de comonomero, pero un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) más bajo que la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1).

20 Así, se prefiere especialmente que la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) cumplan juntas la inecuación (VIII), más preferentemente la inecuación (VIa), aún más preferentemente la inecuación (VIIIb),

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

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

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

en la que

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

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

30 Además o alternativamente a la inecuación (VIII), la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) satisfacen juntas la inecuación (X), más preferentemente la inecuación (Xa), aún más preferentemente la inecuación (Xb),

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

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

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

en la que

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

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

En una realización específica, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprende, preferentemente consiste en, la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2), en la que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) adicionalmente satisface

- 10 (a) la inecuación (XI), más preferentemente la inecuación (XIa), aún más preferentemente la inecuación (XIb),

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

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

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

en la que

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

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

y/o

- (b) la inecuación (XII), más preferentemente la inecuación (XIIa), aún más preferentemente la inecuación (XIIb),

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

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

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

en la que

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

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

Los valores proporcionados para la fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP), la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) hacen referencia a la reducción de la viscosidad previa (etapas (a) a (d)).

10 Después del segundo reactor (R2), se obtiene la matriz (M), es decir, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP), del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO). Esta matriz (M) a continuación se transfiere al tercer reactor (R3) en el que se produce el copolímero de propileno elastomérico (E) (etapa (e)) y por lo tanto se obtiene el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), de la presente invención.

15 En cuanto a las propiedades individuales del copolímero de propileno elastomérico (E) y el copolímero de propileno, es decir, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), se hace referencia a la información proporcionada anteriormente.

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

20 El primer reactor (R1) preferentemente es un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque agitado continuo o discontinuo o reactor de bucle 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) preferentemente es un reactor de bucle (en masa) (LR).

25 El segundo reactor (R2), y el tercer reactor (R3) preferentemente son reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho mezclado o fluido mecánicamente. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluidizado agitado mecánicamente con caudales de gas de al menos 0,2 m/s. Así, se valora que el reactor de fase gaseosa sea un reactor de tipo lecho fluidizado preferentemente con un agitador mecánico.

30 Así, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2), y el tercer reactor (R3) son reactores de fase gaseosa (GPR). En consecuencia para el presente proceso se utilizan al menos tres, preferentemente tres reactores de polimerización, en concreto, un reactor de suspensión (SR), tal 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 pre-polimerización.

35 Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de "bucle en 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 WO 00/68315.

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

40 Preferentemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), como se define anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), de la etapa (a) pueden ser como sigue:

– la temperatura está dentro del intervalo de 40 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, tal como de 68 a 95 °C,

45 – la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar (2000-8000 kPa), preferentemente de 40 bar a 70 bar (4000-7000 kPa),

– se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

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

- la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- 5 – la presión está dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar (500-5000 kPa), preferentemente de 15 bar a 35 bar (1500-3500 kPa),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

Las condiciones en el tercer reactor (R3), preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2), son similares al segundo reactor (R2).

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

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

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

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

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

25 La reacción de prepolimerización normalmente se lleva a cabo a una temperatura de 0 a 50 °C, preferentemente de 10 a 45 °C, y más preferentemente de 15 a 40 °C.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bar (2000-10.000 kPa), por ejemplo 30 a 70 bar (3000-7000 kPa).

30 Los componentes del catalizador preferentemente se introducen todos en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (II) se pueden introducir por separado, es posible introducir solo una parte del cocatalizador en la etapa de prepolimerización, y la parte restante en etapas de polimerización posteriores. También en dichos casos, es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización que se obtenga una reacción de polimerización suficiente en la misma.

35 También es posible añadir otros componentes a la etapa de prepolimerización. Por lo tanto, se puede añadir hidrógeno en la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como se conoce en la técnica. Además, se puede utilizar aditivo antiestático para evitar 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 de la experiencia de la técnica.

Según la invención, el copolímero de propileno (PC), por ejemplo el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), se obtiene por un proceso de polimerización secuencial, como se describe anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador de Ziegler-Natta y opcionalmente un donador externo, preferentemente un sistema catalizador que comprende tres componentes, en concreto, 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 la fórmula (IIIa) o (IIIb), preferentemente representado por la fórmula (IIIa).

45

El proceso es especialmente eficiente mediante el uso de un sistema catalizador de Ziegler-Natta, preferentemente mediante el uso de un sistema catalizador de Ziegler-Natta como se define en detalle a continuación en el presente documento, y a una relación de comonomero/propileno específica en el segundo (R2) y/o en el tercer reactor (R3), respectivamente. Por consiguiente, se prefiere que

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

y/o

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

y/o

- 15 (c) la relación comonomero/propileno [Co/C3], tal como la relación de etileno/propileno [C2/C3], en el tercer reactor (R3), es decir, en la etapa (e), esté en el intervalo de por encima de 120 hasta 400 mol/kmol, más preferentemente en el intervalo de 120 hasta 300 mol/kmol, incluso más preferentemente en el intervalo de 120 a 200 mol/kmol, aún más preferentemente en el intervalo de 130 a 180 mol/kmol.

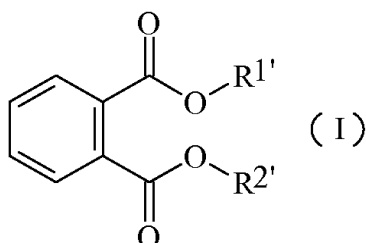
A continuación se define con más detalle el catalizador utilizado.

Preferentemente, 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 cristalizado en pulverizado o solidificado en emulsión de $MgCl_2$ y un alcohol C_1 - C_2 con $TiCl_4$

b) haciendo reaccionar el producto de la etapa 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 que se lleva a cabo una transesterificación entre dicho alcohol C_1 a C_2 y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el donador interno

c) lavar el producto de la etapa b) o

d) hacer 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 de los documentos 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 por referencia.

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

- 35 El aducto, que se funde primero y a continuación cristalizado en un pulverizado o solidificado en emulsión, se usa como soporte de catalizador.

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

- adición a dicho soporte titanizado

5 (i) de un ftalato de dialquilo de fórmula (I) con R^1 y R^2 que son independientemente al menos un alquilo C_5 , tal como al menos un alquilo C_8 ,

o preferentemente

(ii) de un ftalato de dialquilo de fórmula (I) con R^1 y R^2 que son iguales y que son al menos un alquilo C_5 , tal como al menos un alquilo C_8 ,

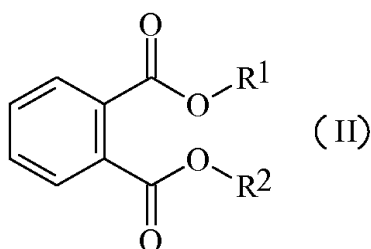
10 o más preferentemente

(iii) de 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), todavía más preferentemente el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es un ftalato de dioctilo (DOP), tal como ftalato de di-iso-octilo o ftalato de dietilhexilo, en particular ftalato de dietilhexilo,

15 para formar un primer producto,

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

20



con R^1 y R^2 que es metilo o etilo, preferentemente etilo,

el ftalato de dialquilo de fórmula (II) que es el donador interno y

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

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

30 Este aducto cristalizado se usa preferentemente como soporte del catalizador y se hace reaccionar al procatalizador útil en la presente invención como se describe en el documento WO 92/19658 y el documento WO 92/19653.

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

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

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

Preferentemente, el procatalizador que se usa según la invención contiene el 2,5 % en peso de titanio como máximo, preferentemente el 2,2 % en peso como máximo y más preferentemente el 2,0 % en peso como máximo.

Su contenido de donador preferentemente está entre el 4 y el 12 % en peso y más preferentemente entre el 6 y el 10 % en peso.

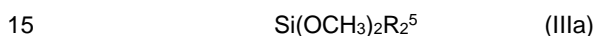
Más preferentemente, el procatalizador que se usa según la invención se ha producido usando etanol como alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto donador interno.

Aún más preferentemente el catalizador utilizado según la invención es un catalizador como se describe en la sección de ejemplos; especialmente con el uso de ftalato de dioctilo como ftalato de dialquilo de fórmula (I).

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

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

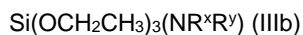
El componente (iii) del sistema de catalizadores utilizado es un donador externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb). La fórmula (IIIa) se define por



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

En particular se prefiere que 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



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

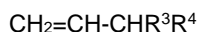
R^x y R^y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de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

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

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

Más preferentemente, el donador externo se selecciona del grupo que consiste en dietilaminotrietoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$, dicitropentil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclo-pentilo})_2]$, diisopropil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ y mezclas de los mismos. Más preferentemente, el donador externo es dicitropentildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclo-pentilo})_2]$.

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



en la que R^3 y R^4 juntos forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 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 (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

Después de la etapa (f) el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), opcionalmente se puede someter a una etapa de reducción de la viscosidad (etapa (g)) obteniendo de este modo un copolímero de propileno (PC), es decir, un copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), con un índice de fluidez mejorado, es decir, con el índice de fluidez tal como se define por el producto como tal. La reducción de la viscosidad se puede llevar a cabo de cualquier manera conocida, pero por lo general la presente invención prevé la reducción química de la viscosidad utilizando un agente de reducción de la viscosidad de peróxido. Los agentes de reducción de la viscosidad típicos son 2,5-dimetil-2,5-bis (terc-butil-peroxi) hexano (DHBP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis (terc-butil-peroxi) hexano-3 (DYBP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), peróxido de dicumilo (DCUP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), peróxido de di-terc-butilo (DTBP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales Trigonox B y Luperox dl), terc-butil-cumiloperóxido (Bcup) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis (terc-butilperoxiisopropil) benceno (DIPP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales Perkadox 14S y Lupperox DC). Las cantidades adecuadas de peróxido que han de emplearse de acuerdo con la presente invención en principio son conocidas por el experto y se pueden calcular fácilmente sobre la base de la cantidad del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), de la etapa (f) a someter a reducción de la viscosidad, el valor de MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), de la etapa (g) a someter a reducción de la viscosidad y el MFR₂ (230 °C) diana deseado del producto a obtener. En consecuencia, las cantidades típicas del agente de reducción de la viscosidad de peróxido son del 0,001 al 0,10 % en peso, más preferentemente del 0,002 al 0,05 % en peso, basado en la cantidad de polímero empleado.

Normalmente, la reducción de la viscosidad de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en una extrusora, de modo que bajo las condiciones adecuadas, se obtiene un aumento del índice de fluidez. Durante la reducción de la viscosidad, las cadenas de masa molar más alta del producto de partida estadísticamente se rompen con más frecuencia que las moléculas de masa molar más baja, lo que resulta en una disminución general del peso molecular promedio y un aumento en el índice de fluidez.

Debido a la de reducción de la viscosidad, el índice de fluidez, la polidispersidad (Mw/Mn), y la viscosidad intrínseca (VI), y la cantidad de solubles en xileno frío (XCS) se ven afectados. Por otra parte, la temperatura de fusión, el contenido de comonomero total y el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), no se ven afectados. Así, el copolímero de propileno sin viscosidad reducida (después de la etapa (f)) y el copolímero de viscosidad reducida de propileno (después de la etapa (g)) tienen la misma temperatura de fusión, el mismo contenido de comonomero total y el mismo contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS). Por lo tanto, con respecto a estas formas de realización, se hace referencia a la información proporcionada anteriormente.

Los aditivos que se han indicado anteriormente se añaden al copolímero de propileno (PC), es decir, al copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) preferentemente mediante extrusión. Para la mezcla/extrusión, se pueden utilizar una composición o un aparato de mezcla convencionales, por ejemplo un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una co-amasadora Buss o una extrusora de doble tornillo. Los materiales de polímero recuperados de la extrusora por lo general están en forma de gránulos. Estos gránulos entonces se procesan adicionalmente, por ejemplo mediante un proceso de moldeo por extrusión y soplado como se describe a continuación.

Artículo moldeado por extrusión y soplado (MES)

La presente invención está especialmente dirigida a un artículo moldeado por extrusión y soplado que comprende el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

Los artículos moldeados por extrusión y soplado difieren esencialmente de los artículos moldeados por inyección y soplado y de los artículos moldeados por inyección, estiramiento y soplado. Por ejemplo, el artículo moldeado por extrusión y soplado difiere de artículos moldeados por inyección y soplado y artículos moldeados por inyección, estiramiento y soplado en al menos una de las propiedades seleccionadas del grupo que consiste en el aspecto de la superficie, comportamiento al impacto, emisiones, cantidad de compuestos volátiles y extraíbles en hexano, por mencionar unas pocas.

Por consiguiente, la presente invención se dirige a un artículo moldeado por extrusión y soplado que comprende, preferentemente que comprende al menos el 75 % en peso, más preferentemente que comprende al menos el 80 % en peso, todavía más preferentemente que comprende al menos el 90 % en peso, aún más preferentemente que comprende al menos el 95 % en peso, aún todavía más preferentemente que comprende al menos el 99 % en peso, tal como que consiste en, un copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

5 Por consiguiente, como el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), es el componente principal en el artículo moldeado por extrusión y soplado, el artículo moldeado por extrusión y soplado preferentemente tiene las mismas propiedades que el copolímero de propileno (PC) y el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), respectivamente. Por consiguiente, todas las propiedades mencionadas para el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), son igualmente aplicables al artículo moldeado por extrusión y soplado. Esto se aplica en particular, pero no solamente, al índice de fluidez MFR₂ (230 °C), el contenido de comonomero (total, en XCS, en XCI), la viscosidad intrínseca (en XCS, en XCI), la polidispersidad (en XCS, en XCI), y el contenido de soluble en xileno frío (XCS).

10 Preferentemente, los artículos moldeados por extrusión y soplado son botellas o recipientes, preferentemente botellas para productos químicos domésticos o industriales, para cosméticos, para el envasado farmacéutico o para alimentos y bebidas. Aún más preferido, las botellas tienen unas dimensiones de hasta 10 l, tal como de 200 ml a 1 l, y/o un espesor de pared de 0,1 a 1,0 mm, tal como de 0,2 a 0,6 mm.

15 La preparación de artículos moldeados por extrusión y soplado es bien conocida en la técnica y por ejemplo se describe en "Propylene handbook", Nello Pasquinin (Ed.), Segunda edición (2005), página 445, Hanser.

En el moldeo por extrusión y soplado (MES), el polímero se funde y se extruye en un tubo hueco (un parisón). Esta preforma se captura mediante su cierre en un molde de conformación enfriado. Entonces se sopla aire comprimido en el parisón, inflándolo en la forma de la hueca botella, recipiente, o parte. Después de que el polímero se haya enfriado suficientemente, el molde se abre y la pieza se expulsa.

20 Uso del copolímero de propileno (PC)/uso del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO)

La presente invención también está dirigida al uso del copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el uso del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), para la fabricación de un artículo moldeado por extrusión y soplado. La presente invención en particular está dirigida al uso del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), como se define anteriormente para mejorar las propiedades ópticas de un artículo moldeado por extrusión y soplado, como una botella moldeada por extrusión y soplado, que comprende, preferentemente que comprende al menos el 75 % en peso, que comprende más preferentemente al menos el 80 % en peso, todavía más preferentemente que comprende al menos el 90 % en peso, aún más preferentemente que comprende al menos el 95 % en peso, todavía aún más preferentemente que comprende al menos el 99 % en peso, tal como que consiste en, dicho copolímero de propileno (PC), por ejemplo, dicho copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

La mejora se logra especialmente cuando el artículo moldeado por extrusión y soplado, como la botella moldeada por extrusión y soplado, que comprende, preferentemente que comprende al menos el 70 % en peso, que comprende más preferentemente al menos el 80 % en peso, todavía más preferentemente que comprende al menos el 90 % en peso, aún más preferentemente que comprende al menos el 95 % en peso, todavía aún más preferentemente que comprende al menos el 99 % en peso, tal como que consiste en, dicho copolímero de propileno (PC), por ejemplo, dicho copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), tiene un factor de aspecto de la botella (BAF) antes de la esterilización de la fórmula (I), más preferentemente (Ia), aún más preferentemente (Ib),

$$BAF = \frac{C \times G}{H} > 70 \quad (I)$$

$$BAF = \frac{C \times G}{H} > 110 \quad (Ia)$$

$$BAF = \frac{C \times G}{H} > 150 \quad (Ib)$$

en la que

40 H es el valor de la turbidez

C es el valor de la claridad,

G es el valor del brillo,

en la que, además

ES 2 625 324 T3

la turbidez, la claridad y el brillo se determinan de acuerdo con la norma ASTM D 1003-07 en un espécimen de ensayo de 0,3 x 60 x 60 mm³ de tamaño de corte de una botella que tiene un espesor de pared de 0,3 mm fabricada a partir del copolímero de propileno (PC), por ejemplo, de la copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

- 5 Adicional o alternativamente, la mejora se logra especialmente cuando el artículo moldeado por extrusión y soplado que comprende el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), en las cantidades que se indican en el párrafo anterior tiene un factor de aspecto de la botella (BAF) después de la esterilización de fórmula (II), más preferentemente (IIa), aún más preferentemente (IIb)

$$\text{BAF} = \frac{C \times G}{H} > 30 \quad (\text{II})$$

$$\text{BAF} = \frac{C \times G}{H} > 40 \quad (\text{IIa})$$

$$\text{BAF} = \frac{C \times G}{H} > 50 \quad (\text{IIb})$$

en la que

- 10 H es el valor de la turbidez

C es el valor de la claridad,

G es el valor del brillo,

en la que, además

- 15 la turbidez, la claridad y el brillo se determinan de acuerdo con la norma ASTM D 1003-07 en un espécimen de ensayo de 0,3 x 60 x 60 mm³ de tamaño de corte de una botella esterilizada (como se describe en la sección de ejemplos) que tiene un espesor de pared de 0,3 mm fabricada a partir del copolímero de propileno (PC), por ejemplo, a partir del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

Teniendo en cuenta la información proporcionada anteriormente, las siguientes realizaciones son especialmente preferidas:

- 20 [1] artículo moldeado por extrusión y soplado que comprende copolímero de propileno, en el que el artículo moldeado por extrusión y soplado y/o el copolímero de propileno (PC) tiene/tienen

(a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo del 2,0 al 6,0 g/10 min;

- 25 (b) un contenido de soluble en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 20,0 al 40,0 % en peso; y

(c) un contenido de comonomero en el intervalo de más del 4,5 al 12,0 % en peso;

en la que, además

- 30 (d) el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del artículo moldeado por extrusión y soplado y/o el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC) está/están en el intervalo del 12,0 al 28,0 % en peso.

[2] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con el párrafo [1], en el que el artículo moldeado por extrusión y soplado comprende al menos el 90 % en peso del copolímero de propileno (PC), basado en la cantidad total del artículo moldeado por extrusión y soplado.

- 35 [3] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con el párrafo [1] o [2], en el que el artículo moldeado por extrusión y soplado y/o el copolímero de propileno (PC)

(a) comprenden un agente(s) α-nucleante(s);

y/o

(b) tiene/tienen un contenido soluble en hexano por debajo del 10,0 % en peso;

y/o

5 (c) tiene/tienen una temperatura de fusión T_m que se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el intervalo de 145 a 160 °C.

[4] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con uno cualquiera de los párrafos anteriores [1] a [3], en el que la fracción fría de insoluble en xileno frío (XCI) del artículo moldeado por extrusión y soplado y/o la fracción insoluble en xileno frío (XCI) o del copolímero de propileno (PC) tiene/tienen

(a) un contenido de comonomero en el intervalo de 2,0 a 7,0;

10 y/o

(b) una viscosidad intrínseca (VI) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) en el intervalo de 1,8 a menos de 3,0 dl/g;

y/o

(c) una polidispersidad (Mw/Mn) de más de 3,5 a 8,0.

15 [5] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con uno cualquiera de los párrafos anteriores [1] a [4], en el que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del artículo moldeado por extrusión y soplado y/o la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC) tiene/tienen

(a) una viscosidad intrínseca (VI) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) en el intervalo de más de 1,3 a 3,0 dl/g;

20 y/o

(b) una polidispersidad (Mw/Mn) de más de 3,5 a 8,0.

[6] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con uno cualquiera de los párrafos anteriores [1] a [5], en el que el artículo moldeado por extrusión y soplado y/o del copolímero de propileno (PC) satisface(n)

(a) la inecuación (I)

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

25

en la que

Co (total) es el contenido de comonomero [% en peso] del artículo moldeado por extrusión y soplado y el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero de propileno (PC), respectivamente;

30 Co (XCS) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del artículo moldeado por extrusión y soplado y el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), respectivamente;

y/o

(b) la inecuación (II)

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

en la que

Co (total) es el contenido de comonomero [% en peso] del artículo moldeado por extrusión y soplado y el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero de propileno (PC), respectivamente,

5 XCS es el contenido de la fracción soluble en xileno frío (XCS) [% en peso] del artículo moldeado por extrusión y soplado y el contenido de la fracción soluble en xileno frío (XCS) [% en peso] del copolímero de propileno (PC), respectivamente;

y/o

(c) la inecuación (V)

$$2,8 \leq \frac{Co(XCS)}{Co(XCI)} \leq 6,0 \quad (V)$$

10 en la que

Co (XCS) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del artículo moldeado por extrusión y soplado y el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), respectivamente;

15 Co (XCI) es el contenido de comonomero [% en peso] del insoluble en xileno frío (XCI) del artículo moldeado por extrusión y soplado y el contenido de comonomero [% en peso] del insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno (PC), respectivamente.

[7] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con uno cualquiera de los párrafos anteriores [1] a [6], en el que el artículo moldeado por extrusión y soplado y/o del copolímero de propileno (PC) satisface(n)

(a) la inecuación (III)

20

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

en la que

IV (XCS) es la viscosidad intrínseca (VI) [dl/g] del soluble en xileno frío (XCS) del artículo moldeado por extrusión y soplado y la viscosidad intrínseca (VI) [dl/g] del soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), respectivamente;

25 IV (XCI) es la viscosidad intrínseca (VI) [dl/g] del insoluble en xileno frío (XCI) del artículo moldeado por extrusión y soplado y la viscosidad intrínseca (VI) [dl/g] del insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno (PC), respectivamente.

(b) la inecuación (VI)

$$0,70 \leq \frac{P(XCS)}{P(XCI)} \leq 1,35 \quad (IV)$$

30 en la que

P (XCS) es la polidispersidad (Mw/Mn) del soluble en xileno frío (XCS) del artículo moldeado por extrusión y soplado y la polidispersidad (Mw/Mn) del soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), respectivamente;

P (XCI) es la polidispersidad (Mw/Mn) del soluble en xileno frío (XCS) del artículo moldeado por extrusión y soplado y la polidispersidad (Mw/Mn) del soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), respectivamente.

35 [8] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con uno cualquiera de los párrafos anteriores [1] a [7], en el que el copolímero de propileno (PC) es un copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) que comprende una

matriz (M) que es un copolímero aleatorio de propileno (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en dicha matriz (M), en la que preferentemente la relación en peso entre la matriz (M) y el copolímero de propileno elastomérico (e) es de 60/40 a 90/10.

5 [9] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con el párrafo [8], en el que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP)

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

y/o

(b) satisface la inecuación (VI)

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

10 en la que

Co (total) es el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO),

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

y/o

15 (c) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 5,0 a menos del 20,0 % en peso.

[10] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con el párrafo [8] o [9], en el que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprende al menos dos fracciones de copolímero aleatorio de propileno, dichas dos fracciones de copolímero aleatorio de propileno que difieren en el contenido de comonomero, es decir, una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero aleatorio es la fracción pobre en comonomero y la otra fracción es la fracción rica en comonomero, en la que, además

20 (a) la relación en peso entre la fracción pobre en comonomero y la fracción rica en comonomero es de 20/80 a 80/20;

y/o

(b) dicha fracción pobre y dicha fracción rica que satisfacen la inecuación (VII)

$$\frac{Co (lean)}{Co (rich)} \leq 0,60 (VII)$$

25

en la que

Co (lean) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción pobre en comonomero;

Co (rich) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción rica en comonomero;

y/o

30 (c) la fracción pobre en comonomero tiene un contenido de comonomero en el intervalo del 0,2 al 4,0 % en peso;

(d) la fracción rica en comonomero tiene un contenido de comonomero en el intervalo del 1,0 al 12,0 % en peso.

35 [11] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con una cualquiera de los párrafos anteriores [8] a [10], en el que el copolímero de propileno elastomérico (E) tiene un contenido de comonomero en el intervalo del 12,0 al 38,0 % en peso.

[12] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con uno cualquiera de los párrafos anteriores [1] a [11],

en el que el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), se ha sometido a reducción de la viscosidad.

5 [13] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con el párrafo [12], en la que el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) comprende el copolímero aleatorio de propileno (R-PP), en el que además dicho copolímero aleatorio de propileno (R-PP) antes de la reducción de la viscosidad comprende al menos dos fracciones diferentes de copolímero aleatorio de propileno, en el que además las dos fracciones de copolímero aleatorio de propileno difieren en el contenido de comonomero y/o en el índice de fluidez MFR₂ (230 °C), preferentemente difieren en el contenido de comonomero y en el índice de fluidez MFR₂ (230 °C).

[14] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con el párrafo [13], en la que

10 (a) una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero aleatorio es la fracción pobre en comonomero y la otra fracción es la fracción rica en comonomero, en el que además la fracción pobre en comonomero y la fracción rica en comonomero satisfacen la inecuación (VII)

$$\frac{Co (lean)}{Co (rich)} \leq 0,60 \quad (VII)$$

en la que

15 Co (lean) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción de copolímero aleatorio de propileno con el contenido más bajo de comonomero,

Co (rich) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción de copolímero aleatorio de propileno con el contenido más alto de comonomero;

y/o, preferentemente y,

20 (b) una fracción de las dos fracciones de copolímero aleatorio de propileno es la fracción del índice de fluidez bajo MFR₂ (230 °C) y la otra fracción es la fracción de índice de fluidez alto MFR₂ (230 °C), en el que además la fracción de índice de fluidez bajo y la fracción de índice de fluidez alto satisface la inecuación (IX)

$$\frac{MFR (high)}{MFR (low)} \geq 1,80 \quad (IX)$$

en la que

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

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

30 [15] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con el párrafo [13] o [14], en el que las dos fracciones de copolímero de polímero aleatorio son una primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2), en la que, además

(a) la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) tiene un mayor contenido de comonomero e índice de fluidez MFR₂ (230 °C) que la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2);

o

35 (b) la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) tiene un mayor contenido de comonomero e índice de fluidez MFR₂ (230 °C) que la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1);

o

40 (c) la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) tiene un mayor contenido de comonomero, pero un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) más bajo que la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2);

o

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

5 [16] Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con uno cualquiera de los párrafos anteriores [1] a [15], en el que el artículo moldeado por extrusión y soplado es una botella.

[17] Uso de un copolímero de propileno (PC) de acuerdo con uno cualquiera de los párrafos anteriores [1], y, [3] a [15] para mejorar las propiedades ópticas de un artículo moldeado por extrusión y soplado, como una botella moldeada por extrusión y soplado, que comprenden al menos el 90 % en peso de dicho copolímero de propileno (PC).
10

[18] Uso de acuerdo con el párrafo [17], en el que la mejora se logra cuando el artículo moldeado por extrusión y soplado, como la botella moldeada por extrusión y soplado, tiene un factor de aspecto de la botella (BAF) antes de la esterilización de al menos 70, preferentemente de al menos 110.

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

15 Ejemplos

1. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general de la invención anterior así como a los ejemplos a continuación a menos que se defina lo contrario. **Cálculo** del contenido de comonómero de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

$$20 \quad \frac{C(PP) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2) \quad (I)$$

en la que

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

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

C (PP1) es el contenido de comonómero [en % en peso] de la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1),
25

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

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

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

$$30 \quad \frac{XS(PP) - w(PP1) \times XS(PP1)}{w(PP2)} = XS(PP2) \quad (II)$$

en la que

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

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

XS (PP1) es el contenido de soluble en xileno frío (XCS) [en % en peso] de la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1),
35

ES 2 625 324 T3

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

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

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

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

5

en la que

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

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

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

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

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

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

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

15

en la que

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

20 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)

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

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 tercer reactor (R4),

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

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

30 El contenido de comonomero, especialmente el contenido de etileno se mide por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN ¹³C. Cuando se mide el contenido de etileno en polipropileno, mediante prensado en caliente se prepara una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 μm). La zona de los picos de absorción a 720 y 733 cm⁻¹ para los copolímeros de propileno y etileno se midió con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR1600. Los copolímeros de propileno y 1-buteno se evaluaron a 767 cm⁻¹. El método se calibró por los datos del contenido de etileno medidos por RMN ¹³C.

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

35 Solubles en xileno (XCS, % en peso): El contenido de solubles en xileno frío (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; primera edición; 2005-07-01. La parte que permanece insoluble es la fracción insoluble en

xileno frío (XCI).

Solubles en hexano (solubles C6, % en peso): El contenido de solubles en hexano se mide según la Farmacopea Europea 6,0, EP316

- 5 Se puso 10 g de una muestra tomada de botellas de 0,3 mm de espesor en un matraz Erlenmeyer de 300 ml y se añadió 100 ml de n-hexano. La mezcla se hirvió con agitación en un condensador de reflujo durante 4 h. La solución caliente se enfrió con agitación durante 45 min y se filtró a vacío (glasfilter G4) y el filtrado se puso en un vástago redondo (secado en un horno de vacío a 90 °C y pesado exactamente a 0,0001 g). A continuación, el hexano se evaporó bajo una corriente de nitrógeno en un evaporador rotatorio. El vástago redondo se secó en un horno de vacío a 90 °C durante la noche y se puso en un desecador durante al menos 2 horas para enfriarlo. El vástago se pesó de nuevo y se calculó el soluble en hexano en el mismo.
- 10

Peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio en peso (M_w) y polidispersidad (M_w/M_n)
Se determinan por cromatografía de exclusión molecular (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

- 15 El peso molecular promedio en peso M_w y la polidispersidad (M_w/M_n), en la que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso se mide mediante un método basado en la norma ISO 16014-1: 2003 y la ISO 16014-4: 2003. Se utilizó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con un detector de índice de refracción y un viscosímetro en línea con columnas TSK-gel 3 x (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l 2, de 6-di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 145 °C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) con una MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno anchos 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 manteniéndolo durante 3 horas con agitación continua antes de la toma de muestras en el instrumento GPC.
- 20

- 25 Temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): medido con calorimetría de barrido diferencial (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. La DSC se lleva a cabo de acuerdo con 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. La temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

- 30 Módulo de flexión: El módulo de flexión se determinó por flexión en 3 puntos a 23 °C de acuerdo con la norma ISO 178 en barras de prueba 80 x 10 x 4 mm³ moldeadas por inyección en línea con la norma EN ISO 1873-2

Descripción/Dimensión de las botellas

Botellas de 1 l, que tienen un diámetro exterior de 90 mm, espesor de pared: 0,3 mm; altura global de 204 mm, altura del manto cilíndrico de 185 mm

- 35 La esterilización por vapor se realizó en una máquina de la serie Systec D (Systec Inc., EE. UU.). Las muestras se calentaron a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a partir de 23 °C. Después de haberse mantenido durante 30 min a 121 °C, se retiraron inmediatamente del esterilizador de vapor y se almacenaron a temperatura ambiente hasta su procesamiento posterior.

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

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

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

- 45 Método: La medición se realiza en la pared exterior de las botellas. La parte superior e inferior de las botellas se cortan. La pared redonda resultante se divide entonces en dos, horizontalmente. A continuación, de esta pared se cortan seis muestras iguales de aproximadamente 60 x 60 mm cerca de la mitad. Las muestras se colocaron en el instrumento con su lado convexo hacia el puerto de a turbidez. A continuación, se miden la transparencia, la turbidez y la claridad para cada una de las seis muestras y el valor de la turbidez se reporta como la media de estos seis paralelos.

Medición del brillo en las botellas

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

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

Botellas: Se mide sobre la pared de las botellas. La parte superior e inferior de las botellas se corta. Esta pared redonda se divide entonces en dos, horizontalmente. A continuación, esta pared se corta en seis muestras iguales de aproximadamente 90 x 90 mm, justo para que encajen en una trampa de luz especial preparada para los ensayos en piezas moldeadas por inyección. A continuación, se mide el brillo a 20 ° sobre estas seis muestras, y el valor medio se indica como brillo a 20 °.

2. Ejemplos

El catalizador utilizado en el proceso de polimerización para los ejemplos CE1, CE2 y CE3 se ha producido como sigue: En primer lugar, 0,1 mol de $MgCl_2 \times 3 EtOH$ se suspendió en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a una temperatura de -15 °C y se añadió 300 ml de $TiCl_4$ frío mientras se mantiene la temperatura a dicho nivel. A continuación, la temperatura de la suspensión se aumentó lentamente a 20 °C. A esta temperatura, se añadió 0,02 mol de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se elevó a 135 °C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. Entonces, se añadió otros 300 ml de $TiCl_4$ y la temperatura se mantuvo a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. A continuación, el componente catalizador sólido se filtró y secó. El catalizador y su concepto de preparación se describe por ejemplo en general en las publicaciones de patentes EP491566, EP591224 y EP586390. Como co-catalizador se utilizó trietil-aluminio (TEAL) y como donador diciticlo pental dimetoxi silano (donador D). La relación de aluminio a donador se indica en la tabla 1. Antes de la polimerización, el catalizador se polimerizó previamente con ciclohexano de vinilo con una cantidad para conseguir una concentración de 200 ppm de poli (vinil ciclohexano) (PVCH) en el polímero final. El proceso correspondiente se describe en las patentes EP 1 028 984 y EP 1 183 307.

Los polímeros resultantes CE1, CE2 y CE3 se sometieron a reducción de la viscosidad para los ejemplos de la invención IE1, IE2 y IE3 en una extrusora de co-rotación de doble husillo (tipo: Coperion ZSK 57) con cantidades adecuadas de 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi) hexano (Trigonox® 101 suministrado por Akzo Nobel, Países Bajos) que se añade a la extrusora como concentrado del 1 % en peso en polvo de polipropileno. Como aditivos, se añadieron el 0,04 % en peso de hidrotalcita sintética (DHT-4A suministrada por Kisuma Chemicals, Holanda) y el 0,15 % en peso de Irganox B 215 (mezcla 1:2 de Irganox 1010 (pentaeritritil-tetraquis (3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxitoluil)-propionato y tris (2,4-di-t-butilfenil) fosfato) fosfito) de BASF AG, Alemania a los polímeros en el mismo paso.

Para la producción de botellas redondas de 1 litro como se ha usado para el ensayo del trabajo de la invención se utilizó una máquina de moldeo por soplado "Fischer Müller". Los principales parámetros de procesamiento para la producción son como sigue:

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

Tabla 1: Condiciones de polimerización

		CE1	CE2	CE3
TEAL/D	[Mol/mol]	15	15	15
Bucle				
MFR ₂	[g/10 min]	6,7	3,4	3,2
Contenido de C2	[% en peso]	2,4	2,0	2,2
XCS	[% en peso]	3,7	3,8	3,9
Relación de H2/C3	[mol/kmol]	5,03	2,99	3,00
Relación de C2/C3	[mol/kmol]	4,02	3,96	3,96

		CE1	CE2	CE3
1 GPR				
MFR ₂	[g/10 min]	1,2	1,1	1,1
contenido de C2	[% en peso]	5,1	5,1	4,9
XCS	[% en peso]	18,1	15,8	16,2
Relación de H2/C3	[mol/kmol]	5,7	5,2	5,4
Relación de C2/C3	[mol/kmol]	52,2	51,8	53,1
2 GPR				
MFR ₂	[g/10 min]	1,9	1,4	1,7
Contenido de C2	[% en peso]	8,6	7,5	7,3
XCS	[% en peso]	33,3	32,8	32,8
Tm	[°C]	150	150	150
Relación de H2/C3	[mol/kmol]	982	369	1011
Relación de C2/C3	[mol/kmol]	307	152	151
División				
Bucle	[% en peso]	35,9	34,3	34,5
1GPR	[% en peso]	43,9	45,5	45,7
2GPR	[% en peso]	20,2	20,2	19,8

Tabla 2: Etapa de reducción de la viscosidad

		IE1	IE2	IE3
Polímero utilizado	[-]	CE1	CE2	CE3
POX *	[% en peso]	0,18	0,70	0,35
* POX es un polímero que contiene el 1 % en peso del 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi) hexano (Trigonox® 101 suministrado por Akzo Nobel, Países Bajos)				

Tabla 3: Propiedades

		CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	IE3
MFR ₂	[g/10 min]	1,9	1,4	1,7	2,8	2,9	3,1
C2	[% en peso]	8,6	7,5	7,3	8,6	7,5	7,3
XCS	[% en peso]	33,3	32,8	32,8	32,1	31,6	31,5
Tm	[°C]	150	150	150	150	150	151
C2 de XCS	[% en peso]	20,5	18,4	17,5	20,2	18,2	17,3
VI de XCS	[Dl/g]	2,1	2,5	2,0	2,1	2,2	2,0
Mw/Mn de XCS	[-]	6,1	6,4	5,5	6,2	6,4	5,6
MFR ₂ de XCI	[g/10 min]	1,7	1,4	1,3	3,0	3,0	3,1
Mw/Mn de XCI	[-]	5,3	5,2	5,3	5,1	5,2	5,2
VI de XCI	[Dl/g]	2,4	2,5	2,6	2,1	2,1	2,1
Módulo de flexión	[MPa]	468	516	522	444	488	492
Solubles en C6	[% en peso]	6,8	4,2	5,0	7,0	4,8	4,8

Tabla 4: Propiedades de las botellas (0,3 mm de espesor y 1 l de volumen)

		CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	IE3
Transparencia b.s.	[%]	89	91	92	89	91	92
Turbidez b.s.	[%]	26	25	22	22	18	17
Claridad b.s.	[%]	72	67	71	82	89	89
Brillo a 20° b.s.	[%]	13	7	10	19	26	32
BAF b.s.	[-]	35	19	34	70	125	171
Transparencia a.s.	[%]	86	90	91	90	92	92
Turbidez a.s.	[%]	30	26	30	29	25	31
Claridad a.s.	[%]	75	66	63	80	86	75
Brillo a 20° a.s.	[%]	10	8	8	18	18	13
BAF a.s.	[-]	25	20	16	50	62	31

REIVINDICACIONES

1. Artículo moldeado por extrusión y soplado que comprende al menos el 90 % en peso de un copolímero de propileno basado en la cantidad total del artículo moldeado por extrusión y soplado, en el que el copolímero de propileno (PC) tiene

- 5 (a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,0 a 6,0 g/10 min;
- (b) un contenido de soluble en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 20,0 al 40,0 % en peso;
- (c) un contenido de comonomero en el intervalo de más del 4,5 al 12,0 % en peso; y
- 10 (d) cumple la inecuación (II)

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

en la que

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

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

- 15 en la que, además

(e) el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC) está en el intervalo del 12,0 al 28,0 % en peso.

- 20 2. Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del artículo moldeado por extrusión y soplado está en el intervalo del 12,0 al 28,0 % en peso.

3. Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el artículo moldeados por extrusión y soplado y/o el copolímero de propileno (PC)

- (a) comprenden (s) un agente α -nucleante;

y/o

- 25 (b) tiene/tienen un contenido soluble en hexano por debajo del 10,0 % en peso (medido con la Farmacopea Europea 6.0 EP316);

y/o

(c) tiene/tienen una temperatura de fusión T_m determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el intervalo de 145 a 160 °C.

- 30 4. Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del artículo moldeado por extrusión y soplado y/o la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno (PC) tiene/tienen

- (a) un contenido de comonomero en el intervalo de 2,0 a 7,0;

y/o

- 35 (b) una viscosidad intrínseca (VI) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) en el intervalo de 1,8 a menos de 3,0 dl/g;

y/o

ES 2 625 324 T3

(c) una polidispersidad (Mw/Mn) de más de 3,5 a 8,0.

5. Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del artículo moldeado por extrusión y soplado y/o la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC) tiene/tienen

5 (a) una viscosidad intrínseca (VI) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) en el intervalo de más de 1,3 a 3,0 dl/g;

y/o

(b) una polidispersidad (Mw/Mn) de más de 3,5 a 8,0.

10 6. Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el artículo moldeado por extrusión y soplado y/o del copolímero de propileno (PC) satisface(n)

(a) la inecuación (I)

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

en la que

15 Co (total) es el contenido de comonomero [% en peso] del artículo moldeado por extrusión y soplado y el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero de propileno (PC), respectivamente;

Co (XCS) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del artículo moldeado por extrusión y soplado y el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), respectivamente;

y/o

20 (b) la inecuación (II)

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

en la que

Co (total) es el contenido de comonomero [% en peso] del artículo moldeado por extrusión y soplado y el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero de propileno (PC), respectivamente,

25 XCS es el contenido de la fracción soluble en xileno frío (XCS) [% en peso] del artículo moldeado por extrusión y soplado y el contenido de la fracción soluble en xileno frío (XCS) [% en peso] del copolímero de propileno (PC), respectivamente;

y/o

(c) la inecuación (V)

$$2,8 \leq \frac{Co (XCS)}{Co (XCI)} \leq 6,0 \quad (V)$$

30

en la que

Co (XCS) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del artículo moldeado por extrusión y soplado y el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), respectivamente;

35 Co (XCI) es el contenido de comonomero [% en peso] del insoluble en xileno frío (XCI) del artículo moldeado por

extrusión y soplado y el contenido de comonomero [% en peso] del insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno (PC), respectivamente.

7. Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el artículo moldeado por extrusión y soplado y/o del copolímero de propileno (PC) satisface(n)

5 (a) la inecuación (III)

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

en la que

10 IV (XCS) es la viscosidad intrínseca (VI) [dl/g] del soluble en xileno frío (XCS) del artículo moldeado por extrusión y soplado y la viscosidad intrínseca (VI) [dl/g] del soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), respectivamente;

IV (XCI) es la viscosidad intrínseca (VI) [dl/g] del insoluble en xileno frío (XCI) del artículo moldeado por extrusión y soplado y la viscosidad intrínseca (VI) [dl/g] del insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno (PC), respectivamente.

(b) la inecuación (VI)

15
$$0,70 \leq \frac{P(XCS)}{P(XCI)} \leq 1,35 \quad (IV)$$

en la que

P (XCS) es la polidispersidad (Mw/Mn) del soluble en xileno frío (XCS) del artículo moldeado por extrusión y soplado y la polidispersidad (Mw/Mn) del soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), respectivamente;

20 P (XCI) es la polidispersidad (Mw/Mn) del soluble en xileno frío (XCS) del artículo moldeado por extrusión y soplado y la polidispersidad (Mw/Mn) del soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (PC), respectivamente.

25 8. Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno (PC) es un copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero aleatorio de propileno (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en dicha matriz (M), en el que preferentemente la relación en peso entre la matriz (M) y el copolímero de propileno elastomérico (E) es de 60/40 a 90/10.

9. Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP)

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

y/o

30 (b) cumple la inecuación (VI)

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

en la que

35 Co (total) es el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero de propileno (PC), por ejemplo del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), Co (RPP) es el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero aleatorio de propileno (R-PP),

y/o

(c) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 5,0 al menos de 20,0 % en peso.

5 10. Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprende al menos dos fracciones de copolímero aleatorio de propileno, dichas dos fracciones de copolímero aleatorio de propileno que difieren en el contenido de comonomero, es decir, una fracción de las dos fracciones del copolímero de polímero aleatorio es la fracción pobre en comonomero y la otra fracción es la fracción rica en comonomero, en la que, además

(a) la relación en peso entre la fracción pobre en comonomero y la fracción rica en comonomero es de 20/80 a 80/20;

y/o

10 (b) dicha fracción pobre y dicha fracción rica cumplen la inecuación (VII)

$$\frac{Co(lean)}{Co(rich)} \leq 0,60 \quad (VII)$$

en la que

Co (lean) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción pobre en comonomero;

Co (rich) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción rica en comonomero;

15 y/o

(c) la fracción pobre en comonomero tiene un contenido de comonomero en el intervalo del 0,2 al 4,0 % en peso;

y/o

(d) la fracción rica en comonomero tiene un contenido de comonomero en el intervalo del 1,0 al 12,0 % en peso.

20 11. Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 8 a 10, en el que el copolímero de propileno elastomérico (E) tiene un contenido de comonomero en el intervalo del 12,0 al 38,0 % en peso.

25 12. Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno (PC), por ejemplo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), se ha sometido a reducción de la viscosidad, y, preferentemente, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) comprende el copolímero aleatorio de propileno (R-PP), en el que además dicho copolímero aleatorio de propileno (R-PP) antes de reducción de la viscosidad comprende al menos dos fracciones diferentes de copolímero aleatorio de propileno, en el que además las dos fracciones de copolímero aleatorio de propileno difieren en el contenido de comonomero y/o en el índice de fluidez MFR₂ (230 °C), preferentemente difieren en el contenido de comonomero y en el índice de fluidez MFR₂ (230 °C).

30 13. Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con la reivindicación 12, en el que

(a) una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero aleatorio es la fracción pobre en comonomero y la otra fracción es la fracción rica en comonomero, en el que además la fracción pobre en comonomero y la fracción rica en comonomero cumplen la inecuación (VII)

$$\frac{Co(lean)}{Co(rich)} \leq 0,60 \quad (VII)$$

35 en la que

Co (lean) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción de copolímero aleatorio de propileno con el contenido más bajo de comonomero,

Co (rich) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción de copolímero aleatorio de propileno con el contenido más alto de comonomero;

y/o, preferentemente y,

(b) una fracción de las dos fracciones de copolímero aleatorio de propileno es la fracción del índice de fluidez bajo MFR₂ (230 °C) y la otra fracción es la fracción de índice de fluidez alto MFR₂ (230 °C), en el que además la fracción de índice de fluidez bajo y la fracción de índice de fluidez alto cumplen la inecuación (IX)

5

$$\frac{MFR(\text{high})}{MFR(\text{low})} \geq 1,80 \quad (\text{IX})$$

en la que

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

10

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

14. Artículo moldeado por extrusión y soplado de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que las dos fracciones de copolímero de polímero aleatorio son una primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2), en la que, además

15

(a) la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) tiene un mayor contenido de comonómero e índice de fluidez MFR₂ (230 °C) que la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2);

o

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

o

20

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

o

25

(d) la segunda fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) tiene un mayor contenido de comonómero, pero un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) más bajo que la primera fracción de copolímero aleatorio de propileno (R-PP1)

en el que, preferentemente, el artículo moldeado por extrusión es una botella.

30

15. El uso de un copolímero de propileno (PC) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 y 3 a 14 para mejorar las propiedades ópticas de un artículo moldeado por extrusión y soplado, como una botella moldeada por extrusión y soplado, que comprende al menos el 90 % en peso de dicho copolímero de propileno (PC), en el que la mejora se logra cuando el artículo moldeado por extrusión y soplado, tal como la botella moldeada por extrusión y soplado, tiene un factor de aspecto de la botella (BAF, BAF = (claridad * brillo)/turbidez; claridad y turbidez medidas de acuerdo con la norma ASTM D1003, brillo medido de acuerdo con la norma ASTM D 2457) antes de la esterilización de al menos 70, preferentemente de al menos 110.