

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 143**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

B29C 49/00 (2006.01)

B29C 49/04 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2013** **E 13198115 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017** **EP 2886563**

54 Título: **Artículo moldeado por soplado con buenas propiedades mecánicas y ópticas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2017

73 Titular/es:
BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:
WANG, JINGBO;
KLIMKE, KATJA;
DOSHEV, PETAR;
PHAM, TUNG y
LESKINEN, PAULI

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 635 143 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

Artículo moldeado por soplado con buenas propiedades mecánicas y ópticas

La presente invención se dirige a un nuevo artículo moldeado por soplado que comprende un copolímero de propileno (R-PP) y el uso de un copolímero de propileno (R-PP) para mejorar el impacto-rigidez-equilibrio y/o el factor de aparición de botella de un artículo moldeado por soplado.

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

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

En el proceso de moldeo por extrusión y soplado (EBM) una masa fundida de polímero se extrude primero a través de una boquilla tubular en la formación de un tubo de polímero de aire, posteriormente soplar dicho tubo de polímero (normalmente llamado "preforma" en este campo técnico) hasta que el exterior del tubo llegue a los límites del molde. Cubrir la pared del molde plenamente con el tubo de polímero soplado es bastante difícil en comparación con el moldeo por inyección, debido a que el aire entre el tubo de polímero y el molde se tiene que eliminar totalmente, lo que es una etapa de proceso exigente. Adicionalmente el interior del tubo de polímero no está en contacto con el molde y por lo tanto sólo hay poca posibilidad de influir en la estructura de superficie interna del tubo. Como consecuencia de esto los artículos moldeados por soplado y extrusión, como botellas, normalmente muestran propiedades ópticas inferiores en comparación con algunos de los artículos moldeados por inyección. Por ejemplo, la propiedad de superficie interna y/o externa de las botellas de extrusión y soplado normalmente no es uniforme (líneas de flujo, fractura de fusión) lo que conduce a un menor brillo general y transparencia en comparación con botellas moldeadas por inyección. Un proceso de moldeo por soplado alternativo es el proceso de moldeo por soplado, inyección y estirado (ISBM), donde se produce una preforma mediante moldeo por inyección seguido por estirado y soplado de la preforma hasta que el exterior de la preforma alcanza los límites del molde. Los mismos problemas como para el proceso de moldeo por extrusión y soplado (EBM) también se producen en el proceso de ISBM. Esto conduce, por ejemplo, a que la propiedad de superficie interna y/o externa de inyección, estirado y soplado botellas moldeadas sea normalmente no uniforme (líneas de flujo, fractura de fusión) lo que conduce a un menor brillo general y transparencia en comparación con las botellas moldeadas por inyección.

Adicionalmente, ha quedado claro que, mientras tanto, brillo o transparencia no deben ser los únicos valores que se utilizarán para juzgar la calidad de las propiedades ópticas de los artículos moldeados por soplado (EBM). Por ejemplo, se ha reconocido que la apariencia visual de los artículos moldeados por soplado, como artículos moldeados por extrusión y soplado, es inaceptable a pesar de que los valores de brillo han sido más bien altos. De este modo, se hizo evidente que los valores de brillo por sí solos no fueron suficientes para juzgar el aspecto óptico de las botellas y por lo tanto un nuevo parámetro, se ha introducido el factor llamado apariencia de botella (BAF), que se define como $BAF = \frac{\text{claridad} \cdot \text{brillo}}{\text{turbidez}}$. En este contexto, adicionalmente es de señalar que los artículos moldeados por soplado, como artículos moldeados por extrusión y soplado, como botellas, debe cumplir con todas las regulaciones estrictas (Pharmacopoeia y FDA) que rigen las aplicaciones de soplado, llenado y sellado si se consideran para el mercado de la salud. Uno de los requisitos para los artículos moldeados por soplado, como artículos moldeados por extrusión y soplado, es que son esterilizables. Eso significa, que es importante que los artículos moldeados por soplado, como artículos moldeados por extrusión y soplado, tengan una temperatura de punto de fusión bastante alta con el fin de resistir el proceso de esterilización sin deterioro de la apariencia óptica.

Adicionalmente, los artículos moldeados por soplado, como los artículos moldeados por extrusión y soplado, tendrán una alta resistencia al impacto ya que esto evita los daños provocados por caídas desde altitudes muy altas y permitir ampliar el área de aplicación y utilizar menos material durante la producción, lo que resulta en una huella de CO₂ reducida.

Adicionalmente también se desea una alta capacidad de flujo del polímero utilizado para reducir los costes de producción. Desafortunadamente la alta fluidez normalmente se paga con la pérdida de propiedades mecánicas, como resistencia al impacto.

De acuerdo con lo anterior, subsiste una demanda de artículos moldeados por soplado, como artículos moldeados por extrusión y soplado, que tengan un factor de apariencia de botella (BAF) mejorado y un buen comportamiento al impacto y que se pueda producir de una manera económica, es decir, con una presión de fusión más baja.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado por soplado, como un artículo moldeado por extrusión y soplado, que tenga un factor de apariencia botella (BAF) mejorado y un buen comportamiento al impacto.

5 El hallazgo de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado por soplado, como un artículo moldeado por extrusión y soplado, que comprende un copolímero de propileno con inserción regular del comonomero en la cadena de polímero, al mantener el contenido total de comonomero en un rango específico. Preferiblemente, la distribución del peso molecular del copolímero de propileno utilizado es bastante amplia. De acuerdo con lo anterior, la presente invención se dirige a un artículo moldeado por soplado, como un artículo moldeado por extrusión y soplado, que comprende un copolímero de propileno (R-PP) en una cantidad de por lo menos 75.0% en peso con base en el peso total del artículo moldeado por soplado, en el que el artículo moldeado por soplado, como el artículo
10 moldeado por extrusión y soplado, y/o el copolímero de propileno (R-PP) tiene/tienen

(a) un índice de fluidez MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con ISO 1133 en el rango de más de 2.0 a 12.0 g/10 min,

(b) un contenido de comonomero en el rango de 4.0 a por debajo de 14.0% en mol,

(c) una temperatura de fusión en el rango de 125 a por debajo de 143°C, y

15 (d) una fracción soluble en frío de xileno (XCS) en el rango de por encima de 15.0 a 40.0% en peso.

De forma sorprendente, se ha encontrado que dicho artículo moldeado por soplado, como artículo moldeado por extrusión y soplado, tiene un muy buen comportamiento de impacto, así como un factor de apariencia de botella (BAF) mejorado del artículo de moldeo por soplado, como el artículo moldeado por extrusión y soplado (EBM)

A continuación, la invención se define en más detalle.

20 En primer lugar el copolímero de propileno (R-PP) es parte del artículo moldeado por soplado de la invención, como el artículo moldeado por extrusión y soplado, se describe en más detalle.

El copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención es preferiblemente monofásico. De acuerdo con lo anterior, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) no contenga (co)polímeros elastoméricos que formen inclusiones como una segunda fase para mejorar las propiedades mecánicas. Un polímero que contiene (co)polímeros elastoméricos como inserciones de una segunda fase por el contrario se puede llamar heterofásico y preferiblemente no es parte de la presente invención. La presencia de segundas fases o las denominadas inclusiones son, por ejemplo, visibles por microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en el DMTA la presencia de una estructura de múltiples fases se puede identificar por la presencia de por lo menos dos
25 temperaturas de transición vítrea distintas.
30

De acuerdo con lo anterior se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención no tenga temperatura de transición vítrea por debajo de -30, preferiblemente por debajo de -25°C, más preferiblemente por debajo de -20°C.

35 Por otro lado, en una realización preferida el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención tiene una temperatura de transición vítrea en el rango de -12 a +2°C, más preferiblemente en el rango de -10 a +2°C.

Adicionalmente el copolímero de propileno (R-PP) tenga una temperatura de fusión de por lo menos 125°C, más preferiblemente en el rango de 125 a por debajo de 143°C, aún más preferiblemente en el rango de 128 a 142°C, como en el rango de 129 a 140°C.

40 Adicionalmente se aprecia que el copolímero de propileno (R-PP) tenga una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 88°C, más preferiblemente de por lo menos 90°C. De acuerdo con lo anterior el copolímero de propileno (R-PP) invención tenga preferiblemente una temperatura de cristalización (T_c) en el rango de 88 a 110°C, más preferiblemente en el rango de 90 a 105°C.

45 El copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con ISO 1133 en el rango de más de 2.0 a 12.0 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 2.5 a 11.5 g/10 min, aún más preferiblemente en el rango de 3.0 a 10.0 g/10 min, aún más preferiblemente en el rango de 3.5 a 8.0 g/10 min, como en el rango de 4.0 a 6.0 g/10 min.

El contenido de solubles de xileno puede estar en un rango más amplio. De acuerdo con lo anterior se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) tenga una fracción soluble en frío de xileno (XCS) en el rango de 15.0 a 40.0% en

peso, preferiblemente en el rango de 18.0 a 35.0% en peso, más preferiblemente en el rango de igual o más de 22.0 a 30.0% en peso.

Adicionalmente se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) tenga un contenido de solubles de hexano por debajo de 8.0% en peso, más preferiblemente en el rango de por encima de 1.5 a por debajo de 8.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 2.0 a 5.0% en peso.

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

10 (a) propileno y

(b) etileno y/o α -olefinas C₄-C₁₂, preferiblemente etileno.

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

En una realización preferida el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención comprende unidades derivables de propileno y solo etileno.

Adicionalmente se aprecia que el copolímero de propileno (R-PP) preferiblemente tiene un contenido de comonómero en un rango muy específico que contribuye a la resistencia al impacto y las buenas propiedades ópticas. De esta manera se requiere que el contenido de comonómero del copolímero de propileno (R-PP) esté en el rango de 4.0 a 14.0, preferiblemente en el rango de 5.0 a 13.5% en mol, más preferiblemente en el rango de 5.5 a 13.0% en mol, aún más preferiblemente en el rango de 6.0 a 12.5% en mol, aún más preferiblemente en el rango de 6.5 a por debajo de 12.0% en mol, aún más preferiblemente en el rango de igual o más de 7.0 a 11.5% en mol.

Preferiblemente el copolímero de propileno (R-PP) se caracteriza por una distribución de peso molecular más amplia. La distribución de peso molecular se puede determinar mediante Cromatografía de Permeación en Gel o mediante viscosidad de corte. De acuerdo con lo anterior se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) tenga

30 (a) una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de por lo menos 2.7, más preferiblemente en el rango de 2.7 a 4.5, aún más preferiblemente en el rango de 2.8 a 4.0, como en el rango de 2.8 s 3.7; y/o

(b) un índice de polidispersidad (PI) de por lo menos 2.3, más preferiblemente en el rango de 2.3 a 3.5, aún más preferiblemente en el rango de 2.4 a 3.2, como en el rango de 2.5 a 3.0.

Preferiblemente se ha producido el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención en la presencia de un catalizador de metaloceno. El catalizador influye en particular en la microestructura del polímero. En particular, polipropilenos preparados al utilizar un catalizador de metaloceno proporcionan una microestructura diferente en comparación con polipropilenos preparados al utilizar catalizadores de Ziegler-Natta (ZN). La diferencia más significativa es la presencia de regio-defectos en polipropilenos elaborados de metaloceno. Estos regio-defectos pueden ser de tres tipos diferentes, a saber 2,1-eritro (2,1e), 2,1-treo (2,1t) y 3,1 defectos. Una descripción detallada de la estructura y mecanismo de formación de regio-defectos de polipropileno se pueden encontrar en Chemical Reviews 2000, 100 (4), páginas 1316-1327. Al introducir defectos en la cadena polimérica, tales como comonómeros, estéreo-errores o regio-defectos, se pueden modificar las propiedades físicas del polipropileno. En particular, al aumentar la cantidad de defectos de cadena, se puede reducir la cristalinidad y punto de fusión del polipropileno.

45 El término "2,1 regio defectos" como se utiliza en la presente invención define la suma de 2,1 eritro regio-defectos y 2,1 treo regio-defectos.

De acuerdo con lo anterior se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención tiene 2,1 regio-defectos, como 2,1 eritro regio-defectos, de por lo menos 0.1 %, más preferiblemente de por lo menos 0.2%, aún más preferiblemente en el rango de 0.2 a 4.0 %, determinado por espectroscopia ¹³C RMN. Por ejemplo, el copolímero de propileno (R-PP) de la presente invención tiene 2,1 regio-defectos, como 2,1 eritro regio-defectos, desde 0.4 hasta 2.0 %, determinado por espectroscopia ¹³C RMN.

5 El copolímero de propileno (R-PP) preferiblemente comprende por lo menos dos fracciones de polímero, como dos o tres fracciones de polímero, todos los cuales son copolímeros de propileno. Preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende por lo menos dos fracciones de copolímero de propileno diferentes, como dos fracciones de copolímero de propileno diferentes, en las que adicionalmente las dos fracciones de copolímero de propileno aleatorias difieren en el contenido de comonómero y/o en el índice de fluidez MFR₂ (230°C), preferiblemente difieren en el contenido de comonómero y en el índice de fluidez MFR₂ (230°C).

10 Preferiblemente una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero del copolímero de propileno (R-PP) es la fracción pobre de comonómero y la otra fracción es la fracción rica en comonómero, en la que más preferiblemente la fracción pobre y la fracción rica cumplen juntas la desigualdad (I), más preferiblemente la desigualdad (Ia), aún más preferiblemente la desigualdad (Ib),

$$\frac{Co(rico)}{Co(pobre)} \geq 2.0 \quad (I),$$

$$2.0 \leq \frac{Co(rico)}{Co(pobre)} \leq 10.0 \quad (Ia),$$

$$3.0 \leq \frac{Co(rico)}{Co(pobre)} \leq 8.0 \quad (Ib)$$

en la que

15 Co (pobre) es el contenido de comonómero [% mol] del copolímero de fracción de propileno con el menor contenido de comonómero,

Co (rico) es el contenido de comonómero [% mol] del copolímero de fracción de propileno con el mayor contenido de comonómero.

20 En adición o alternativamente a la desigualdad (I) una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero del copolímero de propileno (R-PP) es el bajo fracción índice de fluidez MFR₂ (230°C) y la otra fracción es la alta fracción de índice de fluidez MFR₂ (230°C), en la que más preferiblemente la fracción de bajo flujo y la fracción de alto flujo juntas cumplen la desigualdad (II), más preferiblemente la desigualdad (IIa), aún más preferiblemente la desigualdad (IIb),

$$\frac{MFR(alto)}{MFR(bajo)} \geq 1.1 \quad (II),$$

$$1.1 \leq \frac{MFR(alto)}{MFR(bajo)} \leq 5.0 \quad (IIa),$$

$$1.2 \leq \frac{MFR(alto)}{MFR(bajo)} \leq 4.0 \quad (IIb)$$

en la que

30 MFR (alto) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) [g/10 min] del copolímero de fracción de p ropileno con el más alto índice de fluidez MFR₂ (230°C),

MFR (bajo) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) [g/10 min] del copolímero de fracción de p ropileno con el índice de fluidez MFR₂ más bajo (230°C).

El copolímero de propileno aún más preferido (R-PP) comprende, preferiblemente consiste de, un primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) y un segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2), en el que

adicionalmente el primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) y el segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2) difieren en el contenido de comonomero y/o en el índice de fluidez MFR₂ (230°C), preferiblemente difieren en el contenido de comonomero y en el índice de fluidez MFR₂ (230°C).

5 De esta manera en una realización el primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un más alto contenido de comonomero e índice de fluidez MFR₂ (230°C) que el segundo copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP2).

En otra realización el primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un más alto contenido de comonomero, pero un índice de fluidez MFR₂ más bajo (230°C) que el segundo copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP2).

10 En aún otra realización el segundo copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP2) tiene un más alto contenido de comonomero, pero un índice de fluidez MFR₂ más bajo (230°C) que el primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1).

15 En aún otra realización el segundo copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP2) tiene un más alto contenido de comonomero y índice de fluidez MFR₂ (230°C) que el primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1). Esta realización se prefiere especialmente.

De acuerdo con lo anterior se prefiere que el primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1) y el segundo copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP2) cumplen juntos la desigualdad (III), más preferiblemente la desigualdad (IIIa), aún más preferiblemente la desigualdad (IIIb),

$$\frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \geq 2.0 \quad (III),$$

20 $2.0 \leq \frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \leq 10.0 \quad (IIIa),$

$$3.0 \leq \frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \leq 8.0 \quad (IIIb)$$

en la que

Co (R-PP1) es el contenido de comonomero [% mol] del primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1),

Co (R-PP2) es el contenido de comonomero [% mol] del segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2).

25 Adicionalmente o alternativamente a la desigualdad (III) el primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) y el segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2) cumplen juntos la desigualdad (IV), más preferiblemente la desigualdad (IVa), aún más preferiblemente la desigualdad (IVb),

$$\frac{MFR(R-PP2)}{MFR(R-PP1)} \geq 1.1 \quad (IV)$$

1.1 $\leq \frac{MFR(R-PP2)}{MFR(R-PP1)} \geq 5.0 \quad (IVa)$

30 $1.2 \leq \frac{MFR(R-PP2)}{MFR(R-PP1)} \geq 4.0 \quad (IVb)$

en la que

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

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

- 5 Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno (R-PP) tenga un más alto contenido de comonómero y/o índice de fluidez MFR₂ (230°C) que el primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1). Se prefiere en particular que el copolímero de propileno (R-PP) tenga un más alto contenido de comonómero e índice de fluidez MFR₂ (230°C) que el primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1).

De acuerdo con lo anterior el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende, preferiblemente consiste de, el primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1) y el segundo copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP2), en el que adicionalmente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) cumple

- 10 (a) la desigualdad (V), más preferiblemente la desigualdad (Va), aún más preferiblemente la desigualdad (Vb),

$$\frac{Co (R-PP)}{Co (R-PP1)} > 1.0 \quad (V),$$

$$1.0 < \frac{Co (R-PP)}{Co (R-PP1)} \leq 8.0 \quad (Va),$$

$$2.5 \leq \frac{Co (R-PP)}{Co (R-PP1)} \leq 7.0 \quad (Vb)$$

en la que

Co (R-PP1) es el contenido de comonómero [% mol] del primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1),

- 15 Co (R-PP) es el contenido de comonómero [% mol] del copolímero de propileno (R-PP).

y/o

- (b) la desigualdad (VI), más preferiblemente la desigualdad (VIa), aún más preferiblemente la desigualdad (VIb),

$$\frac{MFR (R-PP)}{MFR (R-PP1)} > 1.0 \quad (VI)$$

$$1.0 < \frac{MFR (R-PP)}{MFR (R-PP1)} \leq 3.0 \quad (VIa)$$

$$1.0 < \frac{MFR (R-PP)}{MFR (R-PP1)} \leq 2.0 \quad (VIb)$$

en la que

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

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

Por lo tanto se prefiere que el primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un contenido de comonómero de igual o por debajo de 8.0% mol, más preferiblemente de igual o por debajo de 5.0% en mol, aún más preferiblemente en el rango de 0.5 a 8.0% mol, aún más preferiblemente en el rango de 0.8 a 5.0% mol, como en el rango de 1.0 a 4.5% mol.

- 5 Preferiblemente el primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1) preferiblemente tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C) en el rango de en el rango de 1.5 a 8.0 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 2.0 a 6.0 g/10 min, aún más preferiblemente en el rango de 2.5 a 5.5 g/10 min.

10 Por otro lado el segundo copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP2) preferiblemente tiene un contenido de comonómero en el rango de más de 8.0 a 20.0% mol, aún más preferiblemente en el rango de 10.0 a 18.0% mol, aún más preferiblemente en el rango de 12.0 a 16.0% mol.

Preferiblemente el segundo copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP2) preferiblemente tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C) en el rango de 2.0 a 20.0 g/10 min, más pr eferiblemente en el rango de 3.0 a 15.0 g/10 min, aún más preferiblemente en el rango de 4.0 a 10.0 g/10 min.

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

25 Preferiblemente la relación en peso entre el primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) y el segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2) es 20/80 a 80/20, más preferiblemente 30/70 a 70/30, como 35/65 a 65/35.

El copolímero de propileno (R-PP) como se define en la presente invención puede contener hasta 5.0% en peso de aditivos, como agentes de α -nucleación y antioxidantes, así como también agentes antideslizantes y agentes antibloqueo. Preferiblemente el contenido de aditivo (sin agentes de α -nucleación) está por debajo de 3.0% en peso, como por debajo de 1.0% en peso.

30 El copolímero de propileno (R-PP) puede comprender un agente α -nucleante. Incluso se prefiere más que la presente invención está libre de agentes β -nucleantes. El agente α -nucleante, si está presente, se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, y
- 35 (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3: 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol alquilo C₁-C₈ sustituidos, tal como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 di (metilbenciliden) sorbitol), o derivados nonitol sustituidos, tal como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y
- (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, sodio 2,2'-metilenbis (4,6,-di-tert-butilfenil) fosfato o 40 aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato], y
- (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano (como se discute en más detalle adelante), y
- (v) mezclas de los mismos.

Dichos aditivos están disponibles generalmente comercialmente y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 5th edition, 2001 of Hans Zweifel.

45 Si se utiliza un agente α -nucleante, el copolímero de propileno (R-PP) contiene hasta 2.0 % en peso del agente α -nucleante. En una realización preferida, el copolímero de propileno (R-PP) contiene no más de 2000 ppm, más preferiblemente de 10 a 2000 ppm, más preferiblemente de 50 a 1500 ppm de un agente α -nucleante, seleccionado particularmente del grupo que consiste de dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 dibenciliden sorbitol), derivados dibencilidensorbitol, preferiblemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 di (metilbenciliden) sorbitol), o

derivados nonitol sustituido, tal como 1,2,3,-trideoxi-4,6: 5,7-bis-O-[(4-propil-fenil)metilen]-nonitol, polímero vinilcicloalcano, polímero vinilalcano, y mezclas de los mismos.

Sin embargo, se prefiere especialmente que el copolímero de propileno (R-PP) y/o el artículo moldeado por soplado, como el artículo moldeado por extrusión y soplado, está libre de cualquier agente α -nucleante.

5 La presente invención se dirige especialmente a un artículo moldeado por soplado, como un artículo moldeado soplado de extrusión (EBM) o un artículo moldeado por soplado de estiramiento e inyección (ISBM), que comprende el copolímero de propileno (R-PP) como se define en la presente invención.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención se dirige a un artículo moldeado por soplado, como un artículo moldeado por soplado y extrusión (EBM) similar o un artículo moldeado por soplado de estiramiento e inyección (ISBM), que comprende el copolímero de propileno (R-PP) como se definió anteriormente en una cantidad de por lo menos 75.0% en peso, preferiblemente por lo menos 80.0% en peso, más preferiblemente por lo menos 90.0% en peso, aún más preferiblemente por lo menos 95.0% en peso, aún más preferiblemente por lo menos 99.0% en peso, basado en el peso total del artículo moldeado por soplado, como del artículo moldeado por soplado y extrusión (EBM) o del artículo moldeado por soplado estiramiento e inyección (ISBM). En una realización de la presente invención, el artículo moldeado por soplado, como el artículo moldeado por soplado y extrusión (EBM) o artículo moldeado por soplado de estiramiento e inyección (ISBM), consiste preferiblemente de copolímero de propileno (R-PP) como se define anteriormente.

El artículo moldeado por soplado es preferiblemente un (EBM) moldeado soplado por extrusión. De acuerdo con lo anterior, como el copolímero de propileno (R-PP) es el componente principal del artículo moldeado por soplado, el artículo moldeado por soplado, como el artículo moldeado por soplado y extrusión (EBM) el artículo moldeado por soplado estiramiento e inyección (ISBM), tiene preferiblemente las mismas propiedades que el copolímero de propileno (R-PP). De acuerdo con lo anterior, todas las propiedades mencionadas del copolímero de propileno (R-PP) se aplican igualmente para los artículos moldeados por soplado, como para el artículo moldeado por soplado extrusión (EBM) o para el artículo moldeado por soplado estiramiento e inyección (ISBM). Esto aplica en particular, pero no sólo, para el índice de fluidez MFR₂ (230°C), el contenido de comonomero, las propiedades DSC, como la temperatura de fusión, y los contenidos solubles fríos (XCS) en xileno.

Preferiblemente, los artículos moldeados soplados por extrusión son botellas o recipientes, preferiblemente botellas para productos químicos domésticos o industriales, para cosméticos, para empaques farmacéuticos, aplicaciones para el cuidado de la salud o para bebidas y alimentos. En el documento de la presente invención, los artículos moldeados por soplado y extrusión son botellas adecuadas para aplicaciones para el cuidado de la salud, como aplicaciones de soplado, llenado y sellado. Se prefiere que las botellas tengan dimensiones de hasta 101, preferiblemente 100 ml a 51, como 200 ml a 21, y/o un espesor de pared de 0.1 a 1.2 mm, como 0.2 a 0.8 mm.

En una realización de la presente invención, el artículo moldeado soplado (extrusión) tiene un factor de aparición botella (BAF) antes de esterilización de desigualdad (VII), más preferiblemente de desigualdad (VIIa), aún más preferiblemente de desigualdad (VIIb),

$$\text{BAF} > 180 \quad (\text{VII}),$$

$$180 < \text{BAF} \leq 500 \quad (\text{VIIa})$$

$$300 < \text{BAF} \leq 450 \quad (\text{VIIb})$$

en el que

40 BAF se define como:
$$= \frac{C \times G}{H}$$
 en el que

H es el valor de turbidez

C es el valor de la claridad,

G es el valor de brillo,

45 en el que, adicionalmente la turbidez, la claridad y el brillo se determinan de acuerdo con ASTM D 1003-07 en un corte de ejemplar de prueba en una botella que tiene un espesor de pared de 0.3 mm hecho de copolímero de propileno (R-PP).

La preparación de artículos moldeado por soplado y extrusión (EBM), así como los artículos moldeados por sopladados estiramiento e inyección (ISBM) son bien conocidos en la técnica y se describen por ejemplo en "Propylene handbook", Nello Pasquinin (Ed.), 2nd edition (2005), paginas 445, Hanser.

5 En el moldeo soldado por extrusión (EBM), el polímero se funde y extrude en un tubo hueco (una preforma). Esta preforma se captura luego al encerrarla en un molde para formación enfriado. El aire comprimido se sopla luego en la preforma, inflándola en la forma de botella hueca, contenedor, o parte. Después que el polímero se ha enfriado suficientemente, se abre el molde y se expulsa la parte.

10 La presente invención también se dirige al uso de copolímero de propileno (R-PP) para la fabricación de un artículo moldeado por soplado, como de un artículo moldeado por soplado y extrusión (EBM) o de un artículo moldeado por soplado estiramiento e inyección (ISBM). La presente invención se dirige en particular al uso de un copolímero de propileno (R-PP) como se definió anteriormente para mejorar el comportamiento los impactos y/o el factor de aparición apariencia de la botella antes de esterilización de un artículo moldeado soplado, preferiblemente de un artículo moldeado soplado por extrusión (EBM) o de artículo moldeado por soplado estiramiento e inyección (ISBM), como una botella moldeada por soplado y extrusión o recipiente moldeado por moldeado y extrusión, que
15 comprende, preferiblemente comprende por lo menos 75.0% en peso, más preferiblemente comprende por lo menos 80.0% en peso, todavía más preferiblemente comprende por lo menos 90.0% en peso, aún más preferiblemente comprende por lo menos 95.0% en peso, aún más preferiblemente comprende por lo menos 99.0% en peso, que consiste similarmente de, dicho copolímero de propileno (R-PP).

20 La mejora se logra cuando el artículo moldeado por soplado (extrusión), como la botella moldeada por soplado y extrusión o el recipiente moldeado por soplado y extracción comprende por lo menos 75.0% en peso, preferiblemente por lo menos 80.0% en peso, más preferiblemente por lo menos 90.0% en peso, aún más preferiblemente por lo menos 95.0% en peso, todavía aún más preferiblemente por lo menos 99.0% en peso, que consiste similarmente de, dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene un factor de apariencia botella (BAF) antes de esterilización de la desigualdad (VII), más preferiblemente de la desigualdad (VIIa), aún más preferiblemente de la
25 desigualdad (VIIb),

$$\text{BAF} > 180 \quad (\text{I}),$$

$$180 < \text{BAF} \leq 500 \quad (\text{Ia})$$

$$300 < \text{BAF} \leq 450 \quad (\text{Ib})$$

en el que

30 H es el valor de turbidez

C es el valor de la claridad,

G es el valor de brillo,

35 en el que, adicionalmente la turbidez, la claridad y el brillo se determinan de acuerdo con ASTM D 1003-07 en un corte de ejemplar de prueba en una botella que tiene un espesor de pared de 0.3 mm hecho de copolímero de propileno (P).

El copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención se produce preferiblemente en un proceso de polimerización secuencial en la presencia de un catalizador de metaloceno, más preferiblemente en la presencia de un catalizador (sistema) como se define adelante.

40 El término "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno (R-PP) se produce en por lo menos dos reactores, preferiblemente en dos reactores, conectados en serie. De acuerdo con lo anterior, el proceso actual comprende por lo menos un primer reactor (R1) y un segundo reactor (R2). El término "reactor de polimerización" indicara que tiene lugar la polimerización principal. De esta manera, en el caso en que el proceso consista de dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso general comprende por ejemplo una etapa de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. El término "consiste
45 de" es sólo una formulación cerrada en vista de los principales reactores de polimerización.

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

El segundo reactor (R2) es preferiblemente un reactor de fase de gas (GPR). Dicho reactor de fase de gas (GPR) puede ser cualquier reactor de lecho fluido o mezclado mecánicamente. Por ejemplo, el reactor de fase de gas (GPR) puede ser un reactor de lecho de fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de por lo menos 0.2 m/seg. De esta manera, se aprecia que el reactor de fase de gas es un reactor de tipo de lecho fluidizado, opcionalmente con un agitador mecánico.

De esta manera, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de lechada (SR), similar a un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2) es un reactor de fase de gas (GPR). De acuerdo con lo anterior para el presente proceso se conectan en serie dos reactores de polimerización, a saber, un reactor de lechada (SR), similar a un reactor de bucle (LR), y un reactor de fase de gas (GPR). Si se necesita antes del reactor de lechada (SR) se coloca un reactor de pre-polimerización.

Preferiblemente, en el primer reactor (R1) se produce la primera fracción de copolímero propileno (R-PP1) del copolímero de propileno, mientras que en el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

Un proceso multietapas preferido es un proceso "fase de gas bucle", tal como lo desarrolló Borealis A/S, Dinamarca (conocido como BORSTAR® technology), descrito por ejemplo en la bibliografía de patentes, tal como en la EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en la WO 00/68315.

Un proceso de fase de gas lechada adecuado adicional es el proceso Spheripol® de Basell descrito por ejemplo en la figura 20 del documento de Galli y Vecello, Prog.Polym.Sci. 26 (2001) 1287-1336.

Preferiblemente, en el proceso actual para producir el copolímero de propileno (R-PP) como se definió anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de lechada (SR), similar a un reactor de bucle (LR), de la etapa (a) puede ser como sigue:

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

Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) (que contiene preferiblemente la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1)) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, el reactor de fase de gas (GPR), con lo cual las condiciones preferiblemente son como sigue:

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

El tiempo de residencia puede variar en las dos zonas de reacción.

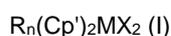
En una realización del proceso para producir el copolímero de propileno (R-PP) el tiempo de residencia en el primer reactor (R1), es decir, el reactor de lechada (SR), como un reactor de bucle (LR), está en el rango 0.2 a 4 horas, por ejemplo 0.3 a 1.5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de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

Si se desea, la polimerización se puede efectuar en una forma conocida bajo condiciones supercríticas en el primer reactor (R1), es decir, en el reactor de lechada (SR), como en el reactor de bucle (LR), y/o como un modo condensado en el reactor de fase de gas (GPR).

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

La polimerización tiene lugar preferiblemente en la presencia de un sistema catalizador de metalloceno, por ejemplo, un sistema catalizador de sitio único sólido, dicho sistema catalizador de metalloceno, por ejemplo dicho sistema de catalizador de sitio único sólido comprende

(i) un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en el que

'M' es zirconio (Zr) o hafnio (Hf),

Cada uno de 'X' es independientemente un σ -ligando aniónico monovalente,

5 cada "Cp" es un ligando orgánico de tipo ciclopentadienilo seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste de ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido o no sustituido, dichos ligandos orgánicos se coordinan con el metal de transición (M),

"R" es un grupo puente bivalente que enlaza dichos ligandos orgánicos (Cp'),

"n" es 1 o 2, preferiblemente 1, y

(ii) opcionalmente un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente un cocatalizador (Co) que comprende un compuesto de Al.

10 En una realización específica el sistema catalizador de sitio único sólido tiene una porosidad medida de acuerdo con ASTM 4641 de menos de 1,40 ml/g y/o un área de superficie medida de acuerdo con ASTM D 3663 de menos de 25 m²/g. Preferiblemente, el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene un área de superficie de menos de 15 m²/g, todavía aún menos de 10 m²/g y más preferido menos de 5 m²/g, que es el límite más bajo de medición. El área de superficie de acuerdo con esta invención se mide de acuerdo con el ASTM D 3663 (N₂). Alternativamente o
15 adicionalmente se aprecia que el sistema de catalizador de sitio único sólido tiene una porosidad de menos de 1.30 ml/g y más preferiblemente menos de 1.00 ml/g. La porosidad se ha medido de acuerdo con ASTM 4641 (N₂). En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con un método aplicado de acuerdo con ASTM 4641 (N₂).

20 Adicionalmente el sistema catalizador de sitio único sólido tiene normalmente un tamaño de partícula medio de no más de 500 μ m, es decir, preferiblemente en el rango de 2 a 500 μ m, más preferiblemente 5 a 200 μ m. Se prefiere en particular, que el tamaño de partícula medio esté por debajo de 80 μ m, aún más preferiblemente por debajo de 70 μ m. Un rango preferido para el tamaño de partícula medio es de 5 a 70 μ m, o incluso 10 a 60 μ m.

Como se indicó anteriormente el metal de transición (M) es de zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr).

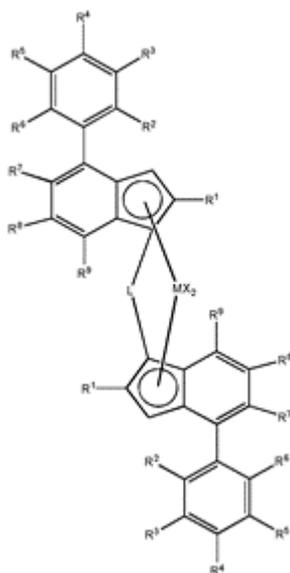
25 El término " σ -ligando" se entiende en la descripción completa en una forma conocida, es decir, un grupo que se une al metal a través de un enlace sigma. De esta manera los ligandos aniónicos "X" pueden ser independientemente halógeno o ser seleccionado del grupo que consiste de R' OR', SiR'₃, OSiR'₃, OSO₂CF₃, OCOR' SR', NR'₂ o grupo PR'₂ en donde R' es independientemente hidrógeno, un alquilo C₁-C₂₀ cíclico o acíclico, lineal o ramificado, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀, arilalquenilo C₈-C₂₀, en el
30 que el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14 a 16. En realizaciones preferidas, los ligandos aniónicos 'X' son idénticos y son halógeno, como Cl, o metilo o bencilo,

Un ligando aniónico monovalente preferido es halógeno, en particular cloro (Cl).

35 Los ligandos de ciclopentadienilo sustituidos pueden tener uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste de halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, como alquilo C₁-C₂₀ sustituido cicloalquilo C₅-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, cicloalquilo C₅-C₂₀ sustituido alquilo C₁-C₂₀ en el que el residuo cicloalquilo se sustituye por alquilo C₁-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂ que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomos en el grupo funcional del anillo, heteroarilo C₆-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, -SiR'₃, -SR', -PR'₂ o -NR'₂, cada R" es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₁-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, o arilo C₆-C₂₀) o, por ejemplo en el caso de -NR'₂, los dos sustituyentes R" pueden
40 formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis elementos, junto con el átomo de nitrógeno en donde se unen.

Adicionalmente "R" de la fórmula (I) es preferiblemente un puente de 1 a 4 átomos, dichos átomos se seleccionan independientemente de átomos carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), con lo cual cada uno de los átomos puente puede tener sustituyentes independientemente, tal como hidrocarbilo C₁-C₂₀, tri (alquilo C₁-C₂₀) sililo, tri (alquilo C₁-C₂₀) siloxi y más preferiblemente "R" es un átomo puente de un solo, como por ejemplo -SiR'₃, en el
45 que cada R'" es independientemente alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo o arilalquilo, o residuo tri (alquil C₁-C₂₀) sililo, tal como trimetilsililo, o los dos R'" pueden ser parte de un sistema de anillo que incluye el átomo puente Si.

En una realización preferida el compuesto de metal de transición tiene la fórmula (II)



en el que

M es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr),

5 X son los ligandos con un enlace σ al "M" metal, preferiblemente aquellas como se definió anteriormente para la fórmula (I), preferiblemente cloro (Cl) o metilo (CH₃), se prefiere especialmente el anterior,

10 R¹ es igual o diferente entre sí, y se seleccionan del grupo que consiste de alquilo C₁-C₂₀ saturado lineal alquilo C₁-C₂₀ insaturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁-C₂₀ insaturado ramificado, C₁-C₂₀-alquilo, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀, y arilalquilo C₇-C₂₀, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14 a 16 de la Tabla periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales entre sí, y son hidrocarbilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, más preferiblemente son iguales entre sí, y son alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado,

15 R² a R⁶ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ saturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ insaturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁-C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀, y arilalquilo C₇-C₂₀, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales entre sí y son hidrocarbilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, más preferiblemente son alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado,

20 R⁷ y R⁸ son iguales a o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ saturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ insaturado lineal, ramificado, alquilo C₁-C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁-C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla periódica (IUPAC), SiR¹⁰₃, GeR¹⁰₃, OR¹⁰, SR¹⁰ y NR¹⁰₂,

en el que

25 R¹⁰ se selecciona se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀ saturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ insaturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁-C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀, y arilalquilo C₇-C₂₀, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla periódica (IUPAC), y/o

R⁷ y R⁸ son opcionalmente parte de un sistema de anillo de carbono C₄-C₂₀ junto con los carbonos indenilo a los que se unen, preferiblemente un anillo C₅, opcionalmente un átomo de carbono se puede sustituir por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

30 R⁹ es igual a o diferente de otro y se seleccionan del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ saturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ insaturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁-C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀ cicloalquilo, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, OR¹⁰, y SR¹⁰, en el que

R¹⁰ se define como anteriormente, preferiblemente R⁹ es igual o diferente de otro y son H o CH₃, más preferiblemente R⁹ es H.

L es un grupo bivalente que conecta los dos ligandos indenilo, preferiblemente es una unidad C₂R¹¹₄ o un SiR¹¹₂ o GeR¹¹₂, en el que,

- 5 R¹¹ se selecciona del grupo que consiste de alquilo C₁-C₂₀ saturado lineal, C₁-C₂₀-alquilo lineal insaturado, alquilo C₁-C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁-C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₇-C₂₀, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla periódica (IUPAC), de preferencia Si (CH₃)₂, SiCH₃C₆H₁₁, o SiPh₂, en el que C₆H₁₁ es ciclohexilo.

- 10 Preferiblemente, el compuesto de metal de transición de la fórmula (II) es C₂-simétrico o pseudo-C₂-simétrico. En lo que se refiere a la definición de simetría se hace referencia a Resconi et al. Chemical Reviews, 2000, vol. 100, No. 4 1263 y referencias citadas allí.

- 15 Preferiblemente, los residuos R¹ son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente igual, y se seleccionan del grupo que consiste de alquilo C₁-C₁₀ saturado lineal, alquilo C₁-C₁₀ insaturado lineal, alquilo C₁-C₁₀ saturado ramificado, alquilo C₁-C₁₀ insaturado ramificado y arilalquilo C₇-C₁₂. Aún más preferiblemente los residuos R¹ son iguales o diferentes de otros, más preferiblemente igual, y se seleccionan del grupo que consiste de alquilo C₁-C₆ saturado lineal, alquilo C₁-C₆ insaturado lineal, alquilo C₁-C₆ saturado ramificado, alquilo C₁-C₆ insaturado ramificado y arilalquilo C₇-C₁₀. Aún más preferiblemente los residuos R¹ son iguales a o diferentes de otros, más preferiblemente igual, y se seleccionan del grupo que consiste de hidrocarbilo C₁-C₄ lineal o ramificado, tal como por ejemplo metilo o etilo.

- 20 Preferiblemente, los residuos R² a R⁶ son iguales a o diferentes de otro y son alquilo C₁-C₄ saturado lineal o alquilo C₁-C₄ saturado ramificado. Aún más preferiblemente los residuos R² a R⁶ son iguales a o diferentes de otros, más preferiblemente igual, y se seleccionan del grupo que consiste de metilo, etilo, iso-propilo y tert-butilo.

- 25 Preferiblemente, R⁷ y R⁸ son iguales a o diferentes de otro y se seleccionan del grupo de hidrógeno y metilo, o hacen parte de un anillo de 5 carbonos que incluye los dos carbonos del anillo indenilo al que se unen. En otra realización preferida, R⁷ se selecciona de OCH₃ y OC₂H₅, y R⁸ es tert-butilo.

En una realización preferida el compuesto de metal de transición es dicloruro rac-metil (ciclohexil) silanediil bis(2-metil-4- (4-tert-butilfenil) indenil) zirconio.

En una segunda realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro rac-dimetil silanediil bis(2-metil-4-fenil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il) zirconio.

- 30 En una tercera realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetil silanediil bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butilindenil) zirconio.

- 35 Como un requisito adicional el sistema de catalizador de sitio único sólido de acuerdo con esta invención puede comprender un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, el cocatalizador (Co) comprende un compuesto de Al. Ejemplos de dichos cocatalizador (Co) son compuestos de organoaluminio, tal como compuestos de aluminoxano.

- 40 Dichos compuestos de Al, preferiblemente aluminoxanos, se pueden utilizar como el único compuesto en el cocatalizador (Co) o junto con otros compuestos cocatalizadores. Así, a pesar de o en adición a los compuestos de Al, es decir, los aluminoxanos, se pueden utilizar otros compuestos cocatalizadores que forman complejos de cationes, como compuestos de boro. Dichos cocatalizadores están comercialmente disponibles o se pueden preparar de acuerdo con la bibliografía de la técnica anterior. Sin embargo, preferiblemente, se emplean en la fabricación del sistema de catalizador sólido solo los compuestos de Al como cocatalizador (Co).

En los cocatalizadores (Co) preferidos particulares están los aluminoxanos, en particular los alquilaluminoxanos C₁ a C₁₀, más particularmente los metilaluminoxanos (MAO).

- 45 Preferiblemente, el compuesto de órgano-circonio de la fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema de catalizador de sitio único sólido representa por lo menos 70% en peso, más preferiblemente por lo menos 80% en peso, aún más preferiblemente por lo menos 90% en peso, incluso aún más preferiblemente por lo menos 95% en peso del sistema catalizador sólido.

- 50 Así se aprecia que el sistema de catalizador de sitio único sólido se caracteriza por el hecho de que está autosoportado, es decir no comprende ningún material de soporte catalíticamente inerte, como por ejemplo sílice, alúmina o MgCl₂, que se utiliza de otra forma comúnmente en sistemas de catalizadores heterogéneos, es decir el

catalizador no está soportado en el soporte externo o material portador. Como consecuencia de eso el sistema de catalizador de sitio único sólido es autoportado y tiene un área de superficie bastante baja.

5 En una realización, el sistema de catalizador de sitio sencillo sólido se obtiene mediante tecnología de emulsión/solidificación, cuyos principios básicos se describen en el documento WO 03/051934. Este documento se incluye con el presente en su totalidad mediante referencia.

Por lo tanto el sistema de catalizador de sitio único sólido está preferiblemente en la forma de partículas de catalizador sólidas, que se pueden obtener mediante un proceso que comprende las etapas de

- a) preparar una solución de uno o más componentes de catalizador;
 - b) suministrar dicha solución en un segundo disolvente para formar una emulsión en la que dicho uno o más
 - 10 componentes de catalizador están presentes en las gotas de la fase dispersa,
 - c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotas a partículas sólidas y opcionalmente recubrir dichas partículas para obtener dicho catalizador.
- Preferiblemente, un primer disolvente, más preferiblemente un primer disolvente orgánico, se utiliza para formar dicha solución. Aún más preferiblemente el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste de un alcano
- 15 lineal, ciclo alcano, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

Más aún el segundo disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte hacia a los componentes catalizadores. El segundo disolvente puede ser inmiscible hacia la solución de los componentes catalizadores por lo menos bajo las condiciones (temperatura similar) durante la etapa de dispersión. El término "inmiscible con la solución catalizadora" significa que el segundo disolvente (fase continua) es completamente inmiscible o

20 parcialmente inmiscible es decir no completamente miscible con la solución de fase dispersa.

Preferiblemente, el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, aún más preferiblemente el disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semi, altamente o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. Se prefiere en particular, que dicho disolvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferiblemente perfluoroalcanos C₃-C₃₀, alquenos o cicloalcanos, más preferiblemente perfluoroalcanos C₄-C₁₀, alquenos o cicloalcanos, particularmente preferido perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro (metilciclohexano) o perfluoro (1,3-dimetilciclohexano) o una mezcla de los mismos. Adicionalmente se prefiere que la emulsión comprenda dicha fase continua y dicha fase dispersa es un sistema bi-o multifásico como se conoce en la técnica. Se puede utilizar una emulsificación para formar y estabilizar la emulsión. Después de la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma in situ a partir de componentes del catalizador en dicha solución.

25

30

En principio, el agente emulsificador puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tiene ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsificador puede por ejemplo ser un surfactante basado en hidrocarburos opcionalmente interrumpidos con (a) heteroátomos, preferiblemente hidrocarburos halogenados opcionalmente que tiene un grupo funcional, preferiblemente hidrocarburos semi-, altamente o perfluorados como se conoce en la técnica. Alternativamente, el agente emulsificante se puede preparar durante la preparación de emulsión, por ejemplo, al hacer reaccionar un precursor surfactante con un compuesto de la solución catalizadora. Dicho precursor surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado con por lo menos un grupo funcional, por ejemplo, alcohol C₁-C_n (adecuadamente C₄-C₃₀ o C₅-C₁₅) (altamente fluorado por ejemplo, heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxido (por ejemplo propenóxido) o éster de acrilato que reacciona por ejemplo con un componente cocatalizador, tal como aluminóxano para formar el surfactante "actual".

35

40

En principio se puede utilizar cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas de las gotas dispersas. De acuerdo con una realización preferida, la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por lo tanto, la emulsión sometida a cambio de temperatura gradual de hasta 10°C/min, preferiblemente 0.5 a 6°C/min y más preferiblemente de 1 a 5°C/min. Aún más preferido, la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40°C, preferiblemente más de 50°C dentro de menos de 10 segundos, preferiblemente menos de 6 segundos.

45

Para detalles adicionales, las realizaciones y ejemplos del sistema de fase continua y dispersa, método de formación de emulsión, agente emulsificante y método de solidificación se hace referencia por ejemplo a la solicitud de patente internacional citada anteriormente WO 03/051934.

50

Todos o parte de las etapas de preparación se puede hacer de una forma continua. Se hace referencia al documento WO 2006/069733 que describe principios de dichos métodos de preparación continua o semi-continua de los tipos de catalizadores sólidos, preparados a través del método de emulsión/solidificación.

Los anteriores componentes de catalizadores descritos se preparan de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 01/48034.

En lo siguiente, se describe la presente invención por vía de ejemplos.

Ejemplos

5 A. Métodos de medición

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

Cuantificación de microestructuras mediante espectroscopia (RMN)

10 Se utiliza espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonómeros de los polímeros.

15 Se registra el espectro RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativo en el estado de solución utilizando un espectrómetro RMN Bruker Advance III 400 que funciona en 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Se registran todos los espectros utilizando una punta de sonda ^{13}C de temperatura extendida de 10 mm optimizada a 125°C utilizando gas nitrógeno para todos los neumáticos. Se disuelve aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con cromo (III)-acetilacetonato ($\text{Cr}(\text{acac})_3$), que resulta en una solución de 65 mM de agente de relajación en disolvente como se describe en G. Singh, A. Kothari, V. Gupta, *Testing Polymer* 2009, 28(5), 475.

20 Para asegurar una solución homogénea, después de preparación de muestra inicial en un bloque caliente, se calienta adicionalmente un tubo de RMN en un horno rotatorio durante por lo menos 1 hora. Luego de la inserción en el imán se gira el tubo a 10 Hz. Esta configuración se seleccionó principalmente por la alta resolución y cuantitativamente necesita cuantificación de contenido de etileno precisa. Se empleó excitación de pulso único estándar sin NOE, utilizando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclaje 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles como se describe en Z. Zhou, R. Kuemmerle, X. Qiu, D. Redwine, R. Cong, A. Taha, D. Baugh, B. Winniford, J. Mag. Reson. 187 (2007) 225 and V. Busico, P. Carbonniere, R. Cipullo, C. Pellicchia, J. Severn, G. Talarico, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128. Se adquiere un total de 6144 (6k) transitorio por espectro. Se procesa el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN cuantitativo, se determinan las propiedades integradas y relevantes cuantitativas a partir de las integrales. Todos los cambios químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm, utilizando un cambio químico del disolvente. Este método permitió la referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estuvo presente.

30 Con las señales características que corresponden a 2,1 defectos regio eritro observados (como se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, y en Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950, and in W-J. Wang and S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157) se requiere la corrección para la influencia de los defectos regio en propiedades determinadas. No se observaron señales características que corresponden a otros tipos de defectos regio.

35 Se observaron señales características que corresponden a la incorporación de etileno (como se describe en Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950) y la fracción de comonómero calculada como la fracción de etileno en el polímero con respecto a todo el monómero en el polímero.

40 La fracción de comonómero se cuantifica utilizando el método de W.J. Wang y S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157. a través de la integración de múltiples señales y a través de toda la región espectral $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método se selecciona por su naturaleza robusta y la capacidad de representar la presencia de los regio-defectos cuando se necesita. Se ajustan ligeramente las regiones espectrales para aumentar la aplicabilidad a través del rango completo de contenidos de comonómero encontrados.

Se calcula el porcentaje de mol de incorporación de comonómeros a partir de la fracción mol.

Se calcula el porcentaje en peso de incorporación de comonómero a partir de la fracción mol.

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

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

en el que

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

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

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

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

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

Índice de fluidez (MFR)

10 El índice de fluidez se mide con una carga de 2.16 kg (MFR₂) a 230°C. El índice de fluidez es aquella cantidad de polímero en gramos que el aparato de prueba estandarizado para ISO 1133 extrude dentro de 10 minutos a una temperatura de 230°C bajo una carga de 2.16 kg.

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

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

15 en el que

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

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

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

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

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

Los solubles de xileno (XCS, % en peso): Se determina el contenido de solubles en frío de xileno (XCS) a 25°C de acuerdo con el ISO 16152; primera edición; 2005-07-01

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

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

En el que

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

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

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

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

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

Solubles en hexano

Sección FDA 177.1520

- 5 1 g de una película de polímero de espesor de 100 µm se agrega a 400 ml de hexano a 50°C durante 2 horas mientras se agita con un enfriador de reflujo.

Después de 2 horas la mezcla se filtra inmediatamente sobre un papel de filtro No. 41.

El precipitado se recolecta en un recipiente de aluminio y el hexano residual se evapora en un baño de vapor bajo flujo de N₂.

- 10 Se calcula la cantidad de solubles en hexano mediante la fórmula

$$((\text{peso de muestra} + \text{peso de crisol}) - (\text{peso de crisol})) / (\text{peso de muestra}) \cdot 100$$

- 15 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 exploración diferencial (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. Se corre el DSC de acuerdo con la ISO 3146/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con un índice de exploración de 10°C/min en un rango de temperatura de +23 a +210°C. Se determina la temperatura de cristalización y calor de cristalización (H_c) a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que se determina la temperatura de fusión y del calor de fusión (H_f) de la segunda etapa de calefacción.

- 20 La temperatura de transición vítrea T_g se determina mediante análisis mecánico dinámico de acuerdo con la ISO 6721-7. Se hacen mediciones en el modo de torsión en las muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm³) entre -100°C y +150°C con un índice de calefacción de 2°C/min y una frecuencia de 1 Hz.

Número de peso molecular promedio (M_n), peso molecular promedio ponderado (M_w) y polidispersidad (M_w/M_n)

Se determina mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

- 25 El peso molecular promedio ponderado M_w y la polidispersidad (M_w/M_n), en el que M_n es el número de peso molecular promedio y M_w es el peso molecular promedio ponderado) medido mediante un método basado en la ISO 16014-1: 2003 e ISO 16014-4:2003. Se utiliza un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con un detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 x TSK-columnas de gel (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L 2,6-Di tert butil-4-metil-fenol) como disolvente a 145°C y un índice de flujo constante de 1 mL/min. Se inyecta 216.5 µL de por análisis. Se calibra el grupo de columna utilizando calibración relativa con 19 estándares de poliestireno (PS) angostos MWD en el rango de 0.5 kg/mol a 11 500 kg/mol
- 30 y un grupo de estándares de polipropileno amplio bien caracterizado. Se preparan todas las muestras al disolver 5-10 mg de polímero en 10 mL (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y conservando durante 3 horas con agitación continua antes de muestreo en el instrumento GPC.

- 35 Reología: se llevan a cabo mediciones reológicas dinámicas con Rheometrics RDA-II QC en compresión de muestras moldeadas bajo atmósfera de nitrógeno a 200°C utilizando una placa de 25 mm de diámetro y geometría de placa. Se realizan experimentos de corte oscilatorio con el rango viscoelástico lineal de deformación en frecuencias de 0.01 a 500 rad/s. (ISO 6721-10). Se obtienen los valores de módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G*) y viscosidad de complejo (η*) como una función de frecuencia (ω).

Se calcula viscosidad de corte cero (η₀) utilizando la fluidez de complejo definida como el recíproco de la viscosidad compleja. La parte imaginaria y real se define así por

40
$$f'(\omega) = \eta'(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

y

$$f''(\omega) = \eta''(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

De las siguientes ecuaciones

$$\eta' = G'' / \omega \quad \eta'' = G' / \omega$$

$$f''(\omega) = G''(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

$$f'(\omega) = G'(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

El índice de polidispersidad, PI,

- 5 PI = 10⁵/G_c, se calcula desde a partir el punto de cruce de G'(ω) y G''(ω), para el cual G'(ω_c) = G''(ω_c) = G_c se mantiene. Porosidad (del catalizador): BET con N₂ gas, ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de muestra: a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío

Área de superficie (del catalizador): BET con gas N₂ ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000: preparación de muestra a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío.

- 10 Módulo de flexión: se determina el módulo de flexión en 3 puntos de doblado a 23°C de acuerdo con la ISO 178 en barras de prueba de 80x10x4 mm³ de inyección moldeada en línea con EN ISO 1873-2.

Descripción/dimensión y producción de las botellas:

- 15 11 botellas, que tienen un diámetro externo de 90 mm, un espesor de pared de 0.3 o 0.6 mm, una altura general de 204 mm y una altura de manto cilíndrico de 185 mm se producen mediante moldeo por soplado y extrusión en una máquina B&W con un extrusor de sinfín sencillo utilizando una temperatura de fusión de 210°C y una temperatura de moldeo de 15°C, si no se indica lo contrario.

Transparencia, la claridad y medición de turbidez en las botellas:

Instrumento: Protector de turbidez plus de BYK-Gardner

Prueba: de acuerdo con ASTM D1003 (según placas moldeadas por inyección)

- 20 Método: el método se hace sobre la pared externa de las botellas. Se corta la parte superior e inferior de las botellas. La pared redonda resultante se divide luego en dos, horizontalmente. Luego de esto se cortan seis muestras iguales de pared de aproximadamente 60x60 mm desde cerca hasta la mitad. Las muestras se colocaron en el instrumento con su lado convexo que enfrenta el puerto de turbidez. Luego se mide la transparencia, turbidez y claridad para cada una de las seis muestras y el valor de turbidez se reporta como el promedio de estos seis paralelos.

- 25 Medición de brillo en las botellas:

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

Prueba: ASTM D 2457 (en cuanto a placas moldeadas por inyección)

- 30 Las botellas: Se miden sobre la pared de las botellas. La parte superior y la parte inferior de las botellas se cortan. Esta pared redonda se divide en dos, horizontalmente. Luego, esta pared se corta en seis muestras 25 iguales de aproximadamente 90x90 mm, sólo para ajustarse en una trampa de luz especial hecha para pruebas sobre partes moldeadas por inyección. Luego, se mide el brillo a 20° sobre estas seis muestras, y se reporta el valor promedio como el brillo a 20°.

Prueba de caída de las botellas

- 35 Se realiza la prueba de caída sobre 11 botellas moldeadas sopladas por extrusión como se describe antes de acuerdo con el ASTM D2463-10b, procedimiento B

Las botellas se llenan hasta su hombro con agua.

ES 2 635 143 T3

Durante una preprueba se determina la altura de caída estimada en 10 botellas.

Se realiza la prueba final sobre 20 botellas, empezando en la altura de caída predeterminada. Para cada serie se dejan caer 2 botellas.

5 Dependiendo de las 2 rupturas o 1 ruptura/1 no ruptura (= neutros) o 2 no rupturas, se selecciona la siguiente altura de caída que es menor/igual/mayor para la siguiente ronda.

En el caso de reducir la altura que es de 0.25 m, solo en alturas <1.5 m de caída el aumento o reducción es 0.1 m.

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

$$h_e = \sum(n_i \cdot h_i) / n_g$$

10 en el que

h_e = 50% de altura de caída

h_i = altura de caída

n_i = número de recipientes que se dejan caer a la altura respectiva

n_g = número total de recipientes que caen

15 B. Ejemplos

El catalizador utilizado para el ejemplo IE1 de la invención se describe en el ejemplo 10 del documento WO 2010/052263 A1. El catalizador utilizado en el proceso de polimerización para el ejemplo CE1 comparativo se describe en el ejemplo 1 del documento EP 1 741 725 A1.

Tabla 1: Preparación del ejemplo IE1 y CE1

20

		IE1	CE1
Catalizador			
Temperatura	(°C)	20	20.8
Tiempo de residencia	(h)	0.33	0.31
Bucle			
Temperatura	(°C)	70	65
Relación H2/C3	[mol/kmol]	0.1	0.01
Relación C6/C3	[mol/kmol]	-	9.1
Relación C2/C3	[mol/kmol]	10.6	-
MFR ₂	[g/10 min]	4.5	0.7
C6	[mol-%]	-	0.7
C2	[mol-%]	2.2	-
XCS	[% en peso]	1.4	2.5
GPR			
Temperatura	(°C)	75	85
Relación H2/C3	[mol/kmol]	0.3	0.5
Relación C6/C3	[mol/kmol]	-	0.4
Relación C2/C3	[mol/kmol]	282	-

ES 2 635 143 T3

MFR ₂ de copo B	[g/10 min]	5.8	5.8
C6 de copo B	[mol-%]	-	2.6
C2 de copo B	[mol-%]	12.8	-
XCS de copo B	[% en peso]	51	1.1
División de bucle/GPR	[%]	51/49	46/54
El bucle define la primera fracción de copolímero de propileno(R-PP1)			

El CE2 es el LE6609-PH de grado comercial disponible de Borealis AG, Austria y es un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 930 kg/m³ y un MFR₂ (190°C/2.16 kg) de 0.3 g/10 min.

5 CE3 es el Purell SM170G grado comercial disponible de LyondellBasell Industries Holdings B.V. y es un copolímero aleatorio de propileno-etileno SSC que tiene una densidad de 900 kg/m³ y un MFR₂ (230°C) de 1.5 g/10 min.

CE4 es el RB801CF-01 grado comercial disponible de Borealis AG, Austria y es un copolímero aleatorio de etileno-propileno ZN que tiene una temperatura de fusión de 140°C y un MFR₂ (230°C) de 1.9 g/10 min.

Es CE5 es la RB206MO grado comercial disponible de Borealis AG, Austria y es un copolímero aleatorio de etileno propileno ZN que tiene una temperatura de fusión de 148°C y un MFR₂ (230°C) de 1.9 g/10 min.

10

Tabla 2: Propiedades del ejemplo IE1 y ejemplos comparativos CE1 a CE5

		IE1	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
Nucleación	[-]	No	No	no	no	no	No
Contenido de comonómeros	[mol-%]	7.4	1.7	-	7.0	7.0	4.4
Tipo de comonómeros	[-]	(C2)	(C6)	-	(C2)	(C2)	(C2)
MFR ₂	[g/10 min]	5.1	2.2	0.3**	1.5	1.9	1.9
solubles C6	[% en peso]	3.7	1.5	< 5	0.8	1.5	
		IE1	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
XCS	[% en peso]	26	1.7				
Mw	kg/mol	216	265				
MWD	[-]	2.9	2.8				
Tm	[°C]	136.2	137.3			140	148
Tc	[°C]	100.6	95.6				
Tg	[°C]	-7					
2,1	[%]	0.6	0.6				
Módulo de tracción	[MPa]	557	774*	420	605	791	1150
* Modulo de flexión							
** MFR ₂ a 190°C							

El ejemplo IE1 y CE1 a CE5 se utiliza en un proceso EBM.

La Tabla 3 muestra los datos de producción de botellas EBM y el desempeño de las botellas producidas.

15

Tabla 3a: propiedades y datos de producción de botellas EBM

		IE 1	CE1	CE2	CE4	CE5
Espesor de pared botella EBM	[mm]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Temperatura de fusión	[°C]	177	178	198	197	197
Velocidad de tornillo	[1/min]	15.6	15.0	16.0	13.2	15.8
Presión de boquilla	[bar]	60	81	73	72	73
Altura de caída	[m]	2.53	4.55	5.50	3.48	1.11
Brillo	[%]	21	17	na	na	19.7
Claridad	[%]	71	67	89	67	79.2
Turbidez	[%]	25	36	34	47	26
BAF	[-]	58	31	na	na	60

Tabla 3b: propiedades y datos de producción de botellas

		IE 1	CE 1	CE 2	CE 3	CE 4
Espesor de pared botella EBM	[mm]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Temperatura de fusión	[°C]	176	177	196	196	197
Velocidad de tornillo	[1/min]	9.9	10.7	11.1	9.9	10.0
Boquilla de presión	[bar]	66	83	91	71	83
Brillo	[%]	59.0	33.7	30.3	32.5	18.5
Claridad	[%]	89.5	77.8	88.9	89.2	73.3
Turbidez	[%]	14.5	21.7	23.7	17.9	17.6
BAF	[-]	364	121	114	162	77
Factor de apariencia de botella BAF (BAF = claridad de brillo*/turbidez)						

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Artículo moldeado por soplado que comprende un copolímero de propileno (R-PP), en el que el artículo moldeado por soplado comprende dicho copolímero de propileno (R-PP) en una cantidad de por lo menos 75.0% en peso, con base en el peso total del artículo moldeado por soplado y en el que el artículo moldeado por soplado y/o el copolímero de propileno (R-PP) tiene/tienen
- (a) un índice de fluidez MFR_2 (230°C) medido de acuerdo con ISO 1133 en el rango de más de 2.0 a 12.0 g/10 min,
- (b) un contenido de comonomero en el rango de 4.0 a por debajo de 14.0% en mol,
- (c) una temperatura de fusión en el rango de 125 a por debajo de 143°C, y
- (d) una fracción soluble en frío de xileno (XCS) en el rango de por encima de 15.0 a 40.0% en peso.
- 10 2. Artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el comonomero del copolímero de propileno (R-PP) se selecciona de etileno, α -olefina C_4-C_{12} , y mezclas de los mismos, preferiblemente el comonomero es etileno.
3. Artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho copolímero de propileno (R-PP) tenga
- 15 (a) una temperatura de transición vítrea en el rango de -12 a +2°C;
- y/o
- (b) ninguna temperatura de transición vítrea por debajo de -20°C.
4. Artículo moldeado por soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho copolímero de propileno (R-PP) tenga
- 20 (a) una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de por lo menos 2.7;
- y/o
- (b) un índice de polidispersidad (PI) de por lo menos 2.3.
5. Artículo moldeado por soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho copolímero de propileno (R-PP)
- 25 (a) tiene 2,1 regio-defectos de por lo menos 0.2% determinado por espectroscopia ^{13}C RMN;
- y/o
- (b) es monofásico.
6. Artículo moldeado por soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho copolímero de propileno (R-PP) comprende dos fracciones, un primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) y un segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2), dicho primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) difiere de dicho segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2) en el índice de fluidez MFR_2 (230°C) y/o en el contenido de comonomero, preferiblemente en el índice de fluidez MFR_2 (230°C) y en el contenido de comonomero.
- 30 7. Artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 6, en el que
- 35 (a) la relación en peso entre el primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) y el segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2) [(R-PP1):(R-PP2)] es 70:30 a 30:70;
- y/o
- (b) los comonomeros para el primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) y el segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2) se seleccionan de etileno, α -olefina C_4-C_{12} , y mezclas de los mismos, preferiblemente

los comonómeros para el primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) y el segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2) son los mismos y se seleccionan de etileno, α -olefina C₄-C₁₂, y mezclas de los mismos.

8. Artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en el que

5 (a) el primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) es la fracción pobre en comonómero y el segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2) es la fracción rica en comonómero;

y/o, preferiblemente y,

(b) el primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) tiene un índice de fluidez MFR₂ más bajo (230°C) que el segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2).

10 9. Artículo moldeado por soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6 a 8, en el que

(a) el primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonómero menor que el copolímero de propileno (R-PP);

y/o, preferiblemente y,

15 (b) el primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) tiene un índice de fluidez MFR₂ más bajo (230°C) que el copolímero de propileno (R-PP).

10. Artículo moldeado por soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6 a 9, en el que

(a) el primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonómero en el rango de 0.5 a 8.0% mol con base en el primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1);

20 y/o, preferiblemente y,

(b) el segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2) tiene un contenido de comonómero en el rango de más de 8.0 a 20.0% mol con base en el segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2).

11. Artículo moldeado por soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6 a 10, en el que

25 (a) el primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C) en el rango de 1.5 a 8.0 g/10 min;

y/o, preferiblemente y,

(b) el segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C) en el rango de más de 2.0 a 20.0 g/10 min.

30 12. Artículo moldeado por soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6 a 11, en el que

(a) el primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1) y el segundo copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP2) cumplen juntos la desigualdad (IV)

$$\frac{MFR(R-PP2)}{MFR(R-PP1)} \geq 1.1 \quad (IV)$$

35 en la que

MFR (R-PP1) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) [g/10 min] del primer copolímero de fracción de propileno (RPP1), MFR (R-PP2) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) [g/10 min] del segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2); y/o,

(b) el primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1) y el copolímero de fracción de propileno aleatorio (RPP) cumplen juntos la desigualdad (VI)

$$\frac{MFR(R-PP)}{MFR(R-PP1)} > 1.0 \quad (VI)$$

en la que

5 MFR (R-PP 1) es el índice de fluidez MFR_2 (230°C) [g/10 min] del primer copolímero de fracción de propileno (RPP1), MFR (R-PP) es el índice de fluidez MFR_2 (230°C) [g/10 min] del copolímero de fracción de propileno (R-PP).

13. Artículo moldeado por soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6 a 12, en el que

10 (a) el primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1) y el segundo copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP2) cumplen juntos la desigualdad (III)

$$\frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \geq 2.0 \quad (III);$$

en la que

Co (R-PP1) es el contenido de comonomero [% mol] del primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1),

Co (R-PP2) es el contenido de comonomero [% mol] del segundo copolímero de fracción de propileno (R-PP2).

15 y/o,

(b) el primer copolímero de fracción de propileno aleatorio (R-PP1) y el copolímero de fracción de propileno aleatorio (RPP) cumplen juntos la desigualdad (V)

$$\frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} > 1.0 \quad (V)$$

en la que

20 Co (R-PP1) es el contenido de comonomero [% mol] del primer copolímero de fracción de propileno (R-PP1),

Co (R-PP) es el contenido de comonomero [% mol] del copolímero de fracción de propileno (R-PP).

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

25 15. Artículo moldeado por soplado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el artículo moldeado por soplado tiene un factor de apariencia de botella (BAF) antes de esterilización de la desigualdad (I)

$$BAF > 180 \quad (I),$$

en la que

BAF se define como: $BAF = \frac{C \times G}{H}$ en el que

H es el valor de turbidez

C es el valor de claridad,

G es el valor de brillo,

5 en el que adicionalmente la turbidez, la claridad y el brillo se determinan de acuerdo con ASTM D 1003-07 sobre un corte de muestra de prueba de una botella que tiene un grosor de pared de 0.3 mm elaborada de dicho copolímero de propileno (R-PP).

16. Artículo moldeado por soplado y extrusión de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, en el que el artículo moldeado por soplado y extrusión es una botella o un recipiente.

10 17. Uso de un copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 13 para mejorar la rigidez de impacto y equilibrio y/o el factor de apariencia de botella de un artículo moldeado por soplado (extrusión), como una botella moldeada por soplado y extrusión o recipiente moldeado por soplado y extrusión.

15 18. Uso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que la mejora se logra cuando el artículo moldeado por soplado (extrusión) tiene un factor de apariencia de botella (BAF) antes de esterilización de desigualdad (I)

$$BAF > 180 \quad (I),$$

en la que

BAF se define como: $BAF = \frac{C \times G}{H}$ en la que

H es el valor de turbidez

20 C es el valor de claridad,

G es el valor de brillo,

en el que adicionalmente la turbidez, la claridad y el brillo se determinan de acuerdo con ASTM D 1003-07 sobre un corte de muestra de prueba de una botella que tiene un grosor de pared de 0.3 mm elaborada de dicho copolímero de propileno (R-PP)