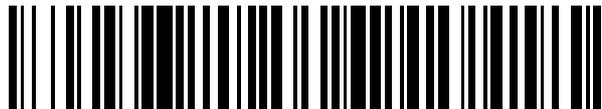


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 323**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

B29C 45/00 (2006.01)

B65D 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2014 PCT/EP2014/059601**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014 WO14187687**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2014 E 14723079 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2999721**

54 Título: **Copolímero de propileno para embalaje de pared delgada**

30 Prioridad:

22.05.2013 EP 13168763

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

01.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;
LILJA, JOHANNA y
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 652 323 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Copolímero de propileno para embalaje de pared delgada

5 La presente invención se refiere a un nuevo copolímero de propileno, a su preparación así como también a un embalaje de pared delgada que comprende dicho nuevo copolímero de propileno. La publicación WO 2007/122239 y la publicación EP 1 873 173 divulgan copolímeros de polipropileno para artículos de pared delgada. En el campo de los embalajes de pared delgada es de gran importancia tener un material que fluya bien y que tenga buenas propiedades mecánicas, es decir un alto módulo de tracción y buena resistencia al impacto. La buena capacidad de flujo se necesita para lograr una buena capacidad de transformación en diversos métodos de fabricación de artículos, por ejemplo procedimientos de moldeo por inyección, que de esta manera permiten la alta velocidad de producción requerida en este mercado de producción masiva. Las propiedades mecánicas también son críticas considerando a los artículos de pared delgada. En particular, en el campo de contenedores existe la necesidad de conservar el contenido, tal como un alimento contenido en el mismo, así como también de tener suficiente rigidez para apilarse. Finalmente, los materiales también deben resistir el daño por impacto mecánico que es causado con frecuencia, por ejemplo, por dejar caer los artículos.

15 Además, también debe ser aceptable la turbidez. En particular es deseable un buen balance entre rigidez y turbidez.

Sin embargo, al menos algunos de estos objetos pueden lograrse solamente a expensas de otros de estos objetos. Por ejemplo, con el incremento del índice de flujo de masa fundida la rigidez puede mejorarse, sin embargo las propiedades de impacto caen significativamente. Por lo tanto, el comportamiento de impacto y el flujo de masa fundida de un polímero se comportan de una manera contradictoria.

20 Además, un alto grado de cristalinidad del polipropileno hace que el material sea bastante rígido; sin embargo, también incrementa la turbidez. La cristalinidad se ve influenciada por la cantidad de comonomero contenido en el polímero y por la inserción del comonomero en la cadena de polímero.

25 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un polipropileno que permita a una persona experta producir embalaje de pared delgada de una manera económica. Por consiguiente, en particular es un objeto de la presente invención proporcionar un polipropileno con alta capacidad de flujo y al mismo tiempo mantenga propiedades de impacto y propiedades ópticas a alto nivel.

El hallazgo de la presente invención es proporcionar un copolímero de propileno con un índice de flujo de masa fundida bastante alto y que es monofásico mientras tiene una aleatoriedad de moderada a baja. Por consiguiente, la presente invención se dirige a un copolímero de propileno (R-PP) que tiene

30 (a) un contenido de comonomero en el intervalo de 2.0 a 11.0 % molar;

(b) un índice de flujo de masa fundida MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 25.0 a 100 g/10 min; y

(c) un contenido relativo de secuencias aisladas de bloques de etileno (I(E)) en el intervalo de 45.0 a 70.0 %, en cuyo caso el contenido de I(E) se define mediante la ecuación (I)

$$35 \quad I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \quad (I)$$

en la cual

I(E) es el contenido de secuencias aisladas de bloque de etileno [en %];

fPEP es la fracción molar de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;

40 fPEE es la fracción molar de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la muestra;

fEEE es la fracción molar de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra

en cuyo caso todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis estadístico de triadas de datos de RMN de ^{13}C .

45 Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) es monofásico. De manera alternativa o adicional, el copolímero de propileno (R-PP) preferiblemente no tiene temperatura de transición vítrea por debajo de -20 °C.

De manera sorprendente, el copolímero de propileno (R-PP) según la invención tiene propiedades de alto impacto y buenas propiedades ópticas a que el índice de flujo de masa fundida MFR_2 (230 °C) es relativamente alto.

5 Por lo tanto, en una modalidad específica la presente invención se dirige a un artículo moldeado por inyección, tal como un elemento de embalaje con pared delgada, que comprende el copolímero de propileno (R-PP) de la presente invención. De manera más preferible, la presente invención se dirige a un elemento de embalaje con pared delgada seleccionado del grupo que consiste en tazas, cajas, bandejas, baldes, cubos, cubiertas, tapaderas, tapones, coberturas de discos compactos y coberturas de DVD; dicho elemento de embalaje con pared delgada comprende el copolímero de propileno (R-PP) de la presente invención.

A continuación se define el copolímero de propileno (R-PP) con mayor detalle.

10 Tal como se ha mencionado antes, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención es preferiblemente monofásico. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) no contenga (co)polímeros elastoméricos que forman inclusiones como una segunda fase para mejorar propiedades mecánicas. Un polímero que contiene copolímeros elastoméricos como inserciones de una segunda fase se llamaría por contraste heterofásico y preferiblemente no es parte de la presente invención. La presencia de segundas fases o las llamadas
15 inclusiones son visibles, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en DMTA, la presencia de una estructura de fases múltiples puede identificarse mediante la presencia de al menos dos temperaturas distintas de transición vítrea.

20 Por consiguiente, 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.

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

25 El copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención tiene un índice de flujo de masa fundida MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 25.0 a 100 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 28.0 a 90 g/10min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 30.0 a 80 g/10min.

30 El copolímero de propileno (R-PP), aparte de propileno, también comprende comonómeros. Preferiblemente, aparte de propileno, el copolímero de propileno (R-PP) comprende etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} . Por consiguiente, el término "copolímero de propileno" de acuerdo con esta invención se entiende preferiblemente como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste en, unidades que pueden derivarse de

(a) propileno

y

(b) etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} .

35 Por lo tanto, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención preferiblemente comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, monómeros tales como etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} , en particular etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_8 , por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero 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, aparte de propileno el copolímero de propileno (R-PP) de esta invención comprende unidades derivable es de etileno y/o 1-buteno. En una
40 realización preferida, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno (R-PP) tiene preferiblemente un contenido de comonómero en un intervalo muy específico que contribuyen a la resistencia el impacto y a las buenas propiedades ópticas. Por lo tanto, se requiere que el contenido de monómero del copolímero de propileno (R-PP) se encuentre en el intervalo de
45 2.0 a por debajo de 11.0 % molar, preferiblemente en el intervalo de 2.5 a por debajo de 10.0 % molar, más preferiblemente en el intervalo de 3.0 a por debajo de 9.5 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3.5 a 9.0 % molar, y aún más preferiblemente en el intervalo de 4.0 a 8.5 % molar.

Además, el copolímero de propileno se caracteriza por su contenido relativo de secuencias aisladas de bloque de etileno I(E). El contenido de I(E) [%] se define por la ecuación (I)

50
$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \quad (I)$$

en la cual

I(E) es el contenido relativo de secuencias aisladas de bloque de etileno [en %];

fPEP es la fracción molar de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;

5 fPEE es la fracción molar de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la muestra;

fEEE es la fracción molar de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra, en cuyo caso todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis estadístico de triada de datos de RMN de ^{13}C .

10 Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) tenga un valor normalizado de PEP (nPEP) en el intervalo de 45.0 a 70.0 %, más preferiblemente en el intervalo de 50.0 a 70.0 %, todavía más preferiblemente en el intervalo de 55.0 a 70.0 %, y aún más preferiblemente en el intervalo de 58.0 a 69.0 %.

Además, el copolímero de propileno (R-PP) tiene una temperatura principal de fusión, es decir una temperatura de fusión que representa más del 50% de la entalpía de fusión, de al menos 130 °C, más preferiblemente en el intervalo de 133 a 155 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 134 a 152 °C.

15 Además, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) tenga una temperatura de cristalización de al menos 110 °C, más preferiblemente en el intervalo de 110 a 128 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 112 a 126 °C, tal como en el intervalo de 114 a 124 °C.

Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de 4.0 a 25.0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 4.5 a 20.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 5.0 a 15.0 % en peso.

20 Además se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) tenga un contenido soluble en hexano por debajo de 6.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo por encima de 1.0 a por debajo de 6.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 5.0 % en peso.

25 Preferiblemente el copolímero de propileno (R-PP) tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de al menos 3.0, más preferiblemente en el intervalo de 3.0 a 6.0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3.5 a 5.5, tal como en el intervalo de 3.7 a 5.3.

De manera adicional o alternativa a la distribución de peso molecular (Mw/Mn) como se ha definido en el párrafo anterior, el copolímero de propileno (R-PP) tiene preferiblemente peso molecular promedio de peso Mw en el intervalo de 90 a 500 kg/mol, más preferiblemente en el intervalo de 90 a 250 kg/mol, tal como en el intervalo de 100 a 220 kg/mol.

30 Preferiblemente, el copolímero de propileno de acuerdo con esta invención ha sido producido en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta. El catalizador tiene influencia en particular en la microestructura del polímero. En particular, los polipropilenos preparados usando un catalizador de metaloceno proporcionan una microestructura diferente en comparación con los polipropilenos preparados usando catalizadores de Ziegler-Natta (ZN). La diferencia más significativa es la presencia de regio-defectos en polipropilenos hechos con metaloceno, el cual no es el caso para los propilenos hechos mediante Ziegler-Natta (ZN). Los regio-defectos pueden ser de tres tipos diferentes, más precisamente 2,1-eritro (2,1e), 2,1-treo (2,1t) y 3,1 defectos. Una descripción detallada de la estructura y del mecanismo de formación de regio-defectos en polipropileno puede encontrarse en Chemical Reviews 2000,100(4), páginas 1316-1327.

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

45 Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención tenga 2,1 regio-defectos, tal como 2,1 eritro regio-defectos, a lo sumo de 0.4 %, más preferiblemente a lo sumo de 0.3 %, todavía más preferiblemente a lo sumo de 0.2 %, determinados mediante espectroscopia de RMN de ^{13}C . En una realización específica, para el copolímero de propileno (R-PP) no son detectables 2,1 regio-defectos, tales como 2,1 eritro regio-defectos.

50 El copolímero de propileno (R-PP) preferiblemente comprende al menos dos fracciones de polímero, tales como dos o tres fracciones de polímero, y todos ellos son copolímeros de propileno. Preferiblemente el copolímero de propileno (R-PP) as aleatorio comprende al menos dos fracciones diferentes de copolímero de propileno, tales como dos fracciones diferentes de copolímero de propileno, en las cuales además las dos fracciones de copolímero de propileno difieren preferiblemente en el contenido de comonomero.

Preferiblemente, una fracción de las dos fracciones poliméricas de copolímero del copolímero de propileno (R-PP) es la fracción pobre en comonómero y la otra fracción es la fracción rica en comonómero, en cuyo caso más preferiblemente la fracción pobre y la fracción rica cumplen conjuntamente con la desigualdad (II), más preferiblemente la desigualdad (IIa), incluso más preferiblemente la desigualdad (IIb), todavía más preferiblemente la desigualdad (IIc),

5
$$\frac{Co \text{ (rica) }}{Co \text{ (pobre) }} \geq 1.0 \text{ (II),}$$

$$1.0 \leq \frac{Co \text{ (rica) }}{Co \text{ (pobre) }} \leq 4.0 \text{ (IIa),}$$

$$1.2 \leq \frac{Co \text{ (rica) }}{Co \text{ (pobre) }} \leq 3.0 \text{ (IIb)}$$

$$1.2 \leq \frac{Co \text{ (rica) }}{Co \text{ (pobre) }} \leq 2.5 \text{ (IIc)}$$

en las cuales

10 Co (pobre) es el contenido de comonómero [% molar] de la fracción de copolímero de propileno con el contenido de comonómero más bajo,

Co (rica) es el contenido de comonómero [% molar] de la fracción de copolímero de propileno con el contenido de comonómero más alto.

15 Adicionalmente o alternativamente a la desigualdad (III), una fracción de las dos fracciones poliméricas del copolímero del copolímero de propileno (R-PP) es la fracción con bajo índice de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) y la otra fracción es la fracción con alto índice de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C), en cuyo caso más preferiblemente la fracción de flujo bajo y la fracción de flujo alto cumplen conjuntamente la desigualdad (III), más preferiblemente la desigualdad (IIIa), todavía más preferiblemente la desigualdad (IIIb),

$$\frac{MFR \text{ (alto) }}{MFR \text{ (bajo) }} \geq 1.0 \text{ (III)}$$

20
$$1.0 \leq \frac{MFR \text{ (alto) }}{MFR \text{ (bajo) }} \leq 3.0 \text{ (IIIa)}$$

$$1.0 \leq \frac{MFR \text{ (alto) }}{MFR \text{ (bajo) }} \leq 2.0 \text{ (IIIb)}$$

en las cuales

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

25 MFR (bajo) es el índice de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) [g/10min] de la fracción de copolímero de propileno con el índice de flujo de masa fundida MFR₂ más bajo (230 °C).

30 De manera aún más preferida, el copolímero de propileno (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), en cuyo caso además la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) difieren el contenido de comonómero y/o en el índice de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C). En una realización, estas difieren en el contenido de comonómero y en el índice de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C).

Por lo tanto, en una forma de realización, la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido más alto de comonómero y un índice de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) más alto que la segunda fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP2). [1a opción]

En una forma de realización, la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido más alto de comonómero pero un índice más bajo de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) que la segunda fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP2). [2a opción]

5 En otra realización más, la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido más alto de comonómero que la segunda fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP2) y el índice de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) de la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP2) son esencialmente iguales, difieren por ejemplo en no más de 8 g/10min, más preferiblemente en no más de 6 g/10min, todavía más preferiblemente en no más de 5 g/10min. [3a opción]

10 En otra forma de realización, la segunda fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP2) tiene un contenido de comonómero más alto pero un índice más bajo de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) que la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP1). [4a opción]

En otra forma de realización, la segunda fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP2) tiene un contenido más alto de comonómero y un índice de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) más alto que la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP1). Esta forma de realización se prefiere especialmente. [5a opción]

15 La 1a, la 2a y la 3a opciones se prefieren especialmente.

Por consiguiente, se prefiere que la primera fracción aleatoria del copolímero de propileno (R-PP 1) y la segunda fracción aleatoria del copolímero de propileno (R-PP2) cumplan conjuntamente la desigualdad (IV), más preferiblemente la desigualdad (IVa), aún más preferiblemente la desigualdad (IVb), todavía más preferiblemente la desigualdad (IVc),

20
$$\frac{Co (R-PP2)}{Co (R-PP1)} \geq 1.0 \quad (IV),$$

$$1.0 \leq \frac{Co (R-PP2)}{Co (R-PP1)} \leq 4.0 \quad (IVa),$$

$$1.2 \leq \frac{Co (R-PP2)}{Co (R-PP1)} \leq 3.0 \quad (IVb),$$

$$1.2 \leq \frac{Co (R-PP2)}{Co (R-PP1)} \leq 2.5 \quad (IVc)$$

en las cuales

5 Co (R-PP1) es el contenido de comonomero [% molar] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), Co (R-PP2) es el contenido de comonomero [% molar] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

10 Especialmente se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) tenga un contenido de comonomero más alto que la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP1). Por consiguiente el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en, la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP2), en cuyo caso además el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) cumple (a) la desigualdad (V), más preferiblemente la desigualdad (Va), incluso más preferiblemente desigualdad (Vb), todavía más preferiblemente la desigualdad (Vc),

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

$$1.0 \leq \frac{Co (R-PP)}{Co (R-PP1)} \leq 3.0 \quad (Va),$$

$$1.0 \leq \frac{Co (R-PP)}{Co (R-PP1)} \leq 2.5 \quad (Vb),$$

$$15 \quad 1.1 \leq \frac{Co (R-PP)}{Co (R-PP1)} \leq 2.2 \quad (Vc)$$

en las cuales

Co (R-PP1) es el contenido de comonomero [% molar] de la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP1),

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

20 Se prefiere además que el índice de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) de la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP1) al índice de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno (R-PP) en no más de 8 g/10min, más preferiblemente en no más de 6 g/10min, todavía más preferiblemente en no más de 4 g/10min.

25 Por lo tanto, se prefiere que la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP 1) tenga un contenido de monómero igual o por debajo de 8.0 % molar, más preferiblemente igual o por debajo de 7.0 % molar, todavía más preferiblemente igual o por debajo de 6.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 7.0 % molar, incluso todavía más preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 6.0 % molar, tal como el intervalo de 2.0 a 5.5 % molar.

Preferiblemente, la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP1) preferiblemente tiene un índice de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 20.0 a 120 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 25.0 a 100 g/10min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 25.0 a 80 g/10min.

30 Por otra parte, la segunda fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP2) preferiblemente tiene un contenido de comonomero de al menos 4.0 % molar, más preferiblemente de al menos 5.0 % en peso, todavía más preferiblemente de más de 6.0 % molar, incluso más preferiblemente en el intervalo de 5.0 a 14.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de más de 6.0 a 14.0 % molar, incluso todavía más preferiblemente en el intervalo de 6.1 a 12.0 % molar.

35 Preferiblemente, la segunda fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP2) tiene preferiblemente un índice de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 20.0 a 120 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 25.0 a 100 g/10min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 25.0 a 80 g/10min.

Los comonomeros de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente, que pueden copolimerizarse con propileno son etileno y/o α-olefinas de C₄ a C₁₂,

- en particular etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente, comprenden, especialmente consisten en, monómeros que pueden copolimerizarse con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente, comprenden, aparte de propileno, unidades que pueden derivarse de etileno y/o 1-buteno. En una forma preferida de realización, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) comprenden los mismos comonómeros, es decir etileno solamente.
- 5
- Preferiblemente, la proporción en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno fraction (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) es de 20/80 a 80/20, más preferiblemente 30/70 a 70/30, tal como 35/65 a 65/35.
- 10
- El copolímero de propileno (R-PP) tal como se define en la presente invención puede contener hasta 5.0 % en peso de aditivos, tales como agentes de α -nucleación y antioxidantes, así como también agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo. Preferiblemente, el contenido de aditivos (sin agentes de α -nucleación) se encuentra por debajo de 3.0 % en peso, tal como por debajo de 1.0 % en peso.
- 15
- Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) comprende un agente de α -nucleación. Incluso de modo más preferido, la presente invención es libre de agentes de β -nucleación. El agente de α -nucleación se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en
- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo benzoato de sodio o ter-butilbenzoato, y
- 20
- (ii) dibencilidenosorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibencilidenosorbitol) y derivados de dibencilidenosorbitol sustituido con alquilo de C₁-C₈, tales como metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 di(metilbencilideno) sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol, y
- 25
- (iii) sales diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo 2,2'-metileno-bis(4, 6,-di-ter-butilfenil) fosfato de sodio o hidroxibis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, y
- 30
- (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, y
- (v) mezclas de los mismos.
- Tales aditivos se encuentran disponibles por lo general y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook" [Manual de aditivos plásticos], 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel.
- 35
- Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) contiene hasta 2.0 % en peso del agente de α -nucleación. En una forma preferida de realización, el copolímero de propileno (R-PP) contiene no más de 3000 ppm, más preferiblemente de 1 a 3000 ppm, más preferiblemente de 5 a 2000 ppm de un agente de α -nucleación, seleccionado en particular del grupo que consiste en dibencilidenosorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibencilidenosorbitol), derivados de dibencilidenosorbitol, preferiblemente dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 di(metilbencilideno) sorbitol), o derivados sustituidos de nonitol, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol, polímeros de vinilcicloalcano, polímeros de vinilalcano, y mezclas de los mismos.
- 40
- La presente invención también se dirige a artículos moldeados por inyección que comprenden al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 90 % en peso, aún más preferiblemente al menos 95 % en peso, todavía más preferiblemente que consisten en, un copolímero de propileno (RPP) tal como se define aquí.
- 45
- Además, la presente invención también se dirige a elementos de embalaje con pared delgada, tales como elementos de embalaje con pared delgada que se fabrican mediante moldeo por inyección, que comprenden al menos 70 % en peso, más preferiblemente al menos 90 % en peso, aún más preferiblemente al menos 95 % en peso, todavía más preferiblemente que consisten en, un copolímero de propileno (R-PP) tal como se define aquí.
- Los elementos de embalaje con pared delgada fabricados mediante moldeo por inyección tienen preferiblemente un grosor igual o por debajo de 2 mm, preferiblemente en el intervalo de 0.2 a 2.0 mm. Dichos elementos de embalaje con pared delgada se fabrican preferiblemente mediante moldeo por inyección. Además, los elementos de embalaje con pared delgada se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en tazas, cajas, bandejas, baldes, cubos, tazones, tapas, cubiertas, tapaderas, tapones, cubiertas de discos compactos, cubiertas de DVD y similares.
- 50
- El copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención se fábrica preferiblemente en un procedimiento secuencial de polimerización en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta tal como se define más adelante.
- Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) se prepare en presencia de

(a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende un compuesto de titanio (TC), un compuesto de magnesio (MC) y un donante interno (ID), en cuyo caso dicho donante interno (ID) es un éster de ácido no ftálico,

(b) opcionalmente un co-catalizador (Co), y

(c) opcionalmente un donante externo (ED).

5 Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) se prepara en un procedimiento secuencial de polimerización que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2), en el primer reactor (R1) se prepara la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y a continuación se transfiere al segundo reactor (R2), en el segundo reactor (R2) se prepara la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno fraction (R-PP1).

10 El término "sistema secuencial de polimerización" indica que el copolímero de propileno (R-PP) se prepara en al menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor (R1) de polimerización y un segundo reactor (R2) de polimerización, y opcionalmente un tercer reactor (R3) de polimerización. El término "reactor de polimerización" debe indicar que tiene lugar la polimerización principal. Por lo tanto, en el caso en que el procedimiento consista de dos reactores de polimerización, esta definición no excluye
15 la opción de que el sistema total comprenda por ejemplo un paso de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. El término "consiste en" es solo una formulación de cierre considerando los reactores de polimerización principal.

Preferiblemente, al menos uno de los dos reactores (R1) y (R2) de polimerización es un reactor en fase gaseosa (GPR). Todavía más preferiblemente el segundo reactor (R2) de polimerización y el tercer reactor (R3) opcional de
20 polimerización son reactores en fase gaseosa (GPRs), es decir un primer reactor en fase gaseosa (GPR1) y un segundo reactor en fase gaseosa (GPR2). Un reactor en fase gaseosa (GPR) de acuerdo con esta invención es preferiblemente un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho rápidamente fluidizado o un reactor de lecho asentado, o una combinación de los mismos.

Por consiguiente, el primer reactor (R1) de polimerización es preferiblemente un reactor (SR) de suspensión coloidal y puede ser cualquier reactor continuo o simple tanque del lote con agitación o un reactor de bucle que opera en
25 sustancia o en suspensión coloidal. En sustancia significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos 60 % (p/p) de monómeros. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión coloidal (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (LR) (sustancia). Por consiguiente, la concentración promedio de copolímero de propileno (R-PP), es decir la primera fracción (1ª F) del copolímero de propileno (R-PP) (es decir la primera fracción
30 de copolímero de propileno (R-PP1)), en la suspensión coloidal de polímero dentro del reactor de bucle (LR) es típicamente de 15 % en peso a 55 % en peso, con base en el peso total de la suspensión coloidal de polímero dentro del reactor de bucle (LR). En una forma preferida de realización de la presente invención, la concentración promedio de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) en la suspensión coloidal de polímero dentro del reactor de bucle (LR) es de 20 % en peso a 55 % en peso y más preferiblemente de 25 % en peso a 52 % en peso, con base en
35 el peso total de la suspensión coloidal de polímero dentro del reactor de bucle (LR).

Preferiblemente, el copolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), más preferiblemente la suspensión coloidal de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), es alimentada directamente al segundo reactor
40 de polimerización (R2), es decir al (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), sin un paso instantáneo entre las etapas. Este tipo de suministro directo se describe en las publicaciones EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A y EP 991684 A. Por "suministro directo" se entiende un procedimiento en el cual el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir del reactor de bucle (LR), la suspensión coloidal de polímero que comprende la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), se conduce directamente al reactor en fase gaseosa de la siguiente etapa.

Como alternativa, el copolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), más preferiblemente la suspensión coloidal del polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), también puede dirigirse a paso instantáneo o a
45 través de otro paso de concentración antes de suministrarse al segundo reactor de polimerización (R2), es decir al reactor de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, este "suministro indirecto" se refiere a un procedimiento en el cual el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de bucle (LR), es decir la suspensión coloidal de polímero, se suministra al segundo reactor de polimerización (R2), en el (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), a
50 través de una unidad de separación del medio de reacción y el medio de reacción como un gas de la unidad de separación.

Más específicamente, el segundo reactor de polimerización (R2), y cualquier reactor subsiguiente, por ejemplo el tercer reactor de polimerización (R3), son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPRs). Tales reactores de fase
55 gaseosa (GPR) pueden ser reactores cualesquiera, mezclados mecánicamente o de lecho fluido. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPRs) comprenden un reactor de lecho fluido mecánicamente agitado con velocidades

de gas de al menos 0.2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase de gas sea un reactor de tipo de lecho fluidizado, preferiblemente con un agitador mecánico.

5 Por lo tanto, en una forma preferida de realización, el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor de suspensión coloidal (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor opcional subsiguiente, como el tercer reactor de polimerización (R3), son reactores de fase gaseosa (GPRs).
 10 Por consiguiente, para el presente procedimiento se usan al menos dos, preferiblemente dos reactores de polimerización (R1) y (R2) o tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), más precisamente un reactor de suspensión coloidal (SR), tal como un reactor de bucle (LR) y un (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1) y opcionalmente un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2), conectados en serie. Si se necesita, antes del reactor de suspensión coloidal (SR) se coloca un reactor de pre-polimerización.

15 El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) es suministrado al primer reactor de polimerización (R1) y es transferido con el polímero (suspensión coloidal) obtenido en el primer reactor de polimerización (R1) a los reactores subsiguientes. Si el procedimiento también cubre un paso de pre-polimerización, se prefiere que todo el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) sea suministrado al reactor de pre-polimerización. A continuación, el producto de pre-polimerización que contiene el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) es transferido al primer reactor de polimerización (R1).

20 Un procedimiento preferido de etapas múltiples es un procedimiento de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en literatura de patentes al como en las publicaciones EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en la publicación WO 00/68315.

Otro procedimiento adecuado de suspensión coloidal-fase gaseosa es el procedimiento Spheripol® de Basell.

Se logran resultados especialmente buenos en caso de que la temperatura se elija cuidadosamente en los reactores.

Por consiguiente, se prefiere que la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1) se encuentre en el intervalo de 62 a 85 °C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 82 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 67 a 80 °C.

25 De modo alternativo o adicional al párrafo anterior, se prefiere que la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) y opcionalmente en el tercer reactor (R3) se encuentre en el intervalo de 75 a 95 °C, más preferiblemente en el intervalo de 78 a 92 °C.

30 Preferiblemente, la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) es igual o superior a la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1). Por consiguiente, se prefiere que la temperatura de operación

(a) en el primer reactor de polimerización (R1) se encuentre en el intervalo de 62 a 85 °C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 82 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 67 a 80 °C, tal como 67 a 75 °C, por ejemplo 70 °C;

y

35 (b) en el segundo reactor de polimerización (R2) se encuentre en el intervalo de 75 a 95 °C, más preferiblemente en el intervalo de 78 a 92 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 78 a 88 °C, con la condición de que la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o superior a la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1).

40 Todavía más preferiblemente, la temperatura de operación del tercer reactor de polimerización (R3) -si se presenta -es superior a la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1). En una forma específica de realización, la temperatura de operación del tercer reactor de polimerización (R3) -si se presenta -es superior a la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1) y en el segundo reactor de polimerización (R2). Por consiguiente, se prefiere que la temperatura de operación

45 (a) en el primer reactor de polimerización (R1) se encuentre en el intervalo de 62 a 85 °C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 82 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 67 a 80 °C, tal como 67 a 75 °C, por ejemplo 70 °C;

(b) en el segundo reactor de polimerización (R2) se encuentre en el intervalo de 75 a 95 °C, más preferiblemente en el intervalo de 78 a 92 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 78 a 88 °C, y

50 (c) en el tercer reactor de polimerización (R3) -si se presenta -se encuentre en el intervalo de 75 a 95 °C, más preferiblemente en el intervalo de 78 a 92 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 85 a 92 °C, tal como en

el intervalo de 87 a 92 °C, con la condición de que la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o superior a la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1) y

5 con la condición de que en el tercer reactor de polimerización (R3) es superior a la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente es superior a la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1) y en el segundo reactor de polimerización (R2).

10 De manera típica, la presión en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), se encuentra en el intervalo de 20 a 80 bares, preferiblemente 30 a 70 bares, tal como 35 a 65 bares, mientras que la presión en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir en el (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), y opcionalmente en cualquier reactor subsiguiente, tal como en el tercer reactor de polimerización (R3), por ejemplo en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR2), se encuentra en el intervalo de 5 a 50 bares, preferiblemente 15 a 40 bares.

Preferiblemente, se adiciona hidrógeno en cada reactor de polimerización para controlar el peso molecular, es decir el índice de flujo de masa fundida MFR₂.

15 Preferiblemente, el tiempo de residencia promedio es bastante largo en los reactores de polimerización (R1) y (R2). En términos generales, el tiempo de residencia promedio (τ) se define como la proporción del volumen de reacción (V_R) al índice de escape volumétrico del reactor (Q_o) (es decir V_R/Q_o), es decir $\tau = V_R/Q_o$ [$\tau = V_R/Q_o$]. En caso de un reactor de bucle, el volumen de reacción (V_R) es igual al volumen del reactor.

20 Por consiguiente, el tiempo de residencia promedio (τ) en el primer reactor de polimerización (R1) es preferiblemente de al menos 20 min, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 80 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 25 a 60 min, tal como en el intervalo de 28 a 50 min, y/o el tiempo de residencia promedio (τ) en el segundo reactor de polimerización (R2) es preferiblemente de al menos 90 min, más preferiblemente en el intervalo de 90 a 220 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 100 a 210 min, incluso más preferiblemente en el intervalo de 105 a 200 min, tal como en el intervalo de 105 a 190 min. Preferiblemente, el tiempo de residencia promedio (τ) el tercer reactor de polimerización (R3) -si se presenta - es preferiblemente de al menos 30 min, más preferiblemente está en el intervalo de 30 a 120 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 40 a 100 min, tal como en el intervalo de 50 a 90 min.

30 Además, se prefiere que el tiempo de residencia promedio (τ) en el sistema secuencial de polimerización total, más preferiblemente que el tiempo de residencia promedio (τ) en el primer (R1) y en el segundo reactor de polimerización (R2) y opcionalmente en el tercer reactor de polimerización (R3) conjuntamente, es de al menos 140 min, más preferiblemente de al menos 160 min, todavía más preferiblemente se encuentra en el intervalo de 140 a 260 min, más preferiblemente en el intervalo de 160 a 240 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 160 a 220 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 160 a 220 min.

35 Tal como se mencionó antes, el presente procedimiento puede comprender, en adición a la polimerización (principales) del copolímero de propileno (R-PP) en los al menos dos reactores de polimerización (R1, R3 y opcionalmente R3), antes de esta, una pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización (PR) incluido previamente al primer reactor de polimerización (R1).

40 En el reactor de pre-polimerización (PR) se prepara un polipropileno (Pre-PP). La pre-polimerización se lleva a cabo en presencia del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). De acuerdo con esta forma de realización, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el co-catalizador (Co), y el donante externo (ED) se introducen todos al paso de pre-polimerización. Sin embargo, esto no excluida la opción en una etapa posterior que se adicione, por ejemplo, más co-catalizador (Co) y/o donante externo (ED) en el procedimiento de polimerización, por ejemplo en el primer reactor (R1). En una forma de realización, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el co-catalizador (Co), y el donante externo (ED) se adicionan solamente en el reactor de pre-polimerización (PR), si se aplica una pre-polimerización.

45 La reacción de pre-polimerización se realiza típicamente a una temperatura de 0 a 60 °C, preferiblemente de 15 a 50 °C, y más preferiblemente de 20 a 45 °C.

La presión en el reactor de pre-polimerización no es crítica pero tiene que ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bares, por ejemplo de 30 a 70 bares.

50 En una forma de realización preferida, la pre-polimerización se realiza como una polimerización de suspensión coloidal de sustancia en propileno líquido, es decir que la fase líquida comprende principalmente propileno, opcionalmente con componentes inertes disueltos en el mismo. Además, de acuerdo con la presente invención, se emplea un suministro de etileno durante la pre-polimerización tal como se ha mencionado antes.

Es posible adicionar otros componentes también a la etapa de tres-polimerización. Por lo tanto, puede adicionarse hidrógeno en la etapa de tres-polimerización para controlar el peso molecular del polipropileno (Pre-PP) tal como se

conocen la técnica. Además, puede usarse aditivo antiestático para impedir que las partículas se adhieran unas con otras o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de pre-polimerización y los parámetros de reacción se encuentra dentro de la habilidad de la técnica.

5 Debido a las condiciones de procedimiento antes definidas en la pre-polimerización, preferiblemente se obtiene una mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producida en el reactor de pre-polimerización (PR). Preferiblemente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se dispersa (finamente) en el polipropileno (Pre-PP). En otras palabras, las partículas del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) introducidas en el reactor de tres-polimerización (PR) se parte en fragmentos más pequeños que son distribuidos uniformemente dentro del polipropileno (Pre-PP) creciente. Los tamaños de las partículas del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que han sido introducidas, así como también de los fragmentos obtenidos no son de relevancia esencial para la presente invención y dentro del conocimiento del experto.

15 Tal como se ha mencionado antes, si se usa una pre-polimerización, después de dichas pre-polimerización la mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de pre-polimerización (PR) se transfiere al primer reactor (R1). De manera típica, la cantidad total del polipropileno (Pre-PP) en el copolímero de propileno final (R-PP) es bastante baja y de manera típica no más de 5.0 % en peso, más preferiblemente no más de 4.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 4.0 % en peso, tal como en el intervalo de 1.0 a 3.0 % en peso.

20 En caso que no se use pre-polimerización, el propileno y los otros ingredientes, tales como el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), se introducen directamente en el primer reactor de polimerización (R1).

Por consiguiente, el procedimiento de acuerdo con la presente invención comprende los siguientes pasos en las condiciones expuestas antes

25 (a) en el primer reactor de polimerización (R1), es decir en un reactor de bucle (LR), se polimerizan propileno y un comonomero que es etileno y/o una α -olefina de C_4 a C_{12} , preferiblemente propileno y etileno, por lo cual se obtiene una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) del copolímero de propileno (R-PP),

(b) se transfiere dicha primera fracción de propileno (R-PP1) a un segundo reactor de polimerización (R2),

30 (c) en el segundo reactor de polimerización (R2) se polimerizan el propileno y un comonomero que es etileno y/o una α -olefina de C_4 a C_{12} , preferiblemente propileno y etileno, en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP 1) por lo que se obtiene una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) del copolímero de propileno (R-PP), y dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) forman el copolímero de propileno (R-PP).

Antes del paso (a) puede realizarse una pre-polimerización tal como se ha descrito antes.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el donante externo (ED) y el co-catalizador (Co)

35 Tal como se anotó antes, en el procedimiento específico para la preparación del copolímero de propileno (R-PP) como se definió antes, tienen que usarse un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se describirá ahora con más detalle.

40 El catalizador usado en la presente invención es un catalizador sólido de Ziegler-Natta (ZN-C), que comprende un compuesto de titanio (TC), un compuesto de magnesio (MC) y un donante interno (ID), en cuyo caso dicho donante interno (ID) es un éster de ácido no ftálico, del modo más preferido un diéster de ácido carboxílico no ftálico tal como se describe con más detalle más adelante. Por lo tanto, el catalizador usado en la presente invención es completamente libre de compuestos metálicos no deseados.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse además por la manera como se obtiene. Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferiblemente mediante un proceso que comprende los pasos de

45 a) proporcionar una solución de al menos un complejo (A) que es un complejo de un compuesto de magnesio (MC) y un alcohol que comprende adicional al grupo hidroxilo al menos otro grupo (A1) que tiene oxígeno, que es diferente de un grupo hidroxilo y opcionalmente al menos un complejo (B) que es un complejo de dicho compuesto de magnesio (MC) y un alcohol que no comprende otro grupo que tenga oxígeno (B1),

b) dicha solución se combina con un compuesto de titanio (TC) y se produce una emulsión cuya fase dispersada contienen más de 50% molar del magnesio;

c) la emulsión se agita para mantener las gotas de dicha fase dispersada preferiblemente dentro de un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 μm ;

d) dichas gotas de la fase dispersada se solidifican;

- 5 e) las partículas solidificadas del componente catalizador de polimerización de olefina se recuperan y, en tal caso, se adiciona un donante interno (ID) en cualquier paso anterior al paso c) y dicho donante interno (ID) es éster de ácido no ftálico, preferiblemente dicho donante interno (ID) es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos tal como se describe con más detalle más adelante.

Una descripción detallada de cómo puede obtenerse dicho catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se divulga en la publicación WO 2012/007430.

- 10 En una forma preferida de realización, en el paso a) la solución del complejo de compuesto de magnesio (MC) es una mezcla de complejos de compuesto de magnesio (MC) (complejos (A) y (B)).

15 Los complejos del compuesto de magnesio (MC) (complejos (A) y (B)) pueden prepararse in situ en el primer paso del procedimiento de preparación de catalizador haciendo reaccionar dicho compuesto de magnesio (MC) con el (los) alcohol(es) tal como se han descrito antes y como se describirá con más detalle más adelante; o dichos complejos pueden ser complejos preparados por separado, o incluso pueden estar comercialmente disponibles como complejos listos, y usarse como tales en el procedimiento de preparación de catalizador de la invención. En el caso que la mezcla de complejos del compuesto de magnesio (MC) (complejos (A) y (B)) se prepare in situ en el primer paso del procedimiento de preparación del catalizador, estos se preparan preferiblemente haciendo reaccionar dicho compuesto de magnesio (MC) con la mezcla de alcoholes (A1) y (B1).

- 20 Preferiblemente, el alcohol (A1) que comprende, además del grupo hidroxilo, al menos otro grupo que tiene oxígeno diferente a un grupo hidroxilo, que va a emplearse de acuerdo con la presente invención es un alcohol que tiene un grupo éter.

25 Ejemplos ilustrativos de tales alcoholes (A1) preferidos que comprenden, además del grupo hidroxilo, al menos otro grupo que tiene oxígeno, que van a emplearse de acuerdo con la presente invención son monoéteres de glicol, en particular mono éteres de glicol de C_2 a C_4 , tales como monoéteres de etilenglicol o propilenglicol, en cuyo caso los grupos de éter comprenden 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono. Monoéteres preferidos son mono éteres de glicol de C_2 a C_4 y derivados de los mismos. Ejemplos ilustrativos y preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxietanol, 2-hexiloxietanol y éter de 1,3-propilenglicol-monobutilo, 3-butoxi-2-propanol, con 2-(2-etilhexiloxi)etanol y éter de 1,3-propilenglicol-monobutilo; particularmente se prefiere 3-butoxi-2-propanol.

- 30 En el caso que se use una mezcla de complejos (A) y (B) (o alcoholes (A1) y (B1) respectivamente), los diferentes complejos o alcoholes se emplean usualmente en una proporción molar de A:B, o A1:B1 de 1.0:10 a 1.0:0.5, preferiblemente esta proporción molar es de 1.0:8.0 a 1.0:1.0, más preferiblemente 1.0:6.0 a 1.0:2.0, incluso más preferiblemente 1.0:5.0 a 1.0:3.0. Tal como se indica en las proporciones anteriores, se prefiere más que la cantidad de alcohol A1, preferiblemente alcohol con grupo éter, sea superior a la del alcohol B1, es decir un alcohol sin otro grupo que tenga oxígeno diferente del hidroxilo.

35 El donante interno (ID) usado en la preparación del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se selecciona preferiblemente de (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos y derivados y mezclas de los mismos. Los grupos de éster, es decir los grupos derivados de un alcohol (es decir el grupo alcoxi del éster), pueden ser idénticos o diferentes; preferiblemente estos grupos de éster son idénticos. De manera típica, los grupos de éster son grupos de hidrocarburo alifático o aromático, ejemplos preferidos de estos son grupos alifáticos lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 16 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, o grupos aromáticos que tienen 6 a 12 átomos de carbono, que opcionalmente contiene heteroátomos de los grupos 14 a 17 de la tabla periódica de IUPAC, especialmente N, O, S y/o P. el grupo ácido del (di) éster de diácido o de monoácido, preferiblemente del diéster de diácido, preferiblemente comprende 1 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente 2 a 20 átomos de carbono, todavía más preferiblemente 2 a 16 átomos de carbono, y opcionalmente son sustituidos por hidrocarburos aromáticos o cíclicos saturados o no saturados o alifáticos que tienen 1 a 20 C, preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono y que opcionalmente contiene heteroátomos de los grupos 14 a 17 de la tabla periódica de IUPAC, especialmente N, O, S y/o P. Ésteres especialmente preferidos son diésteres de ácidos dicarboxílicos mono-saturados.

- 40 Ésteres particularmente preferidos son ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y opcionalmente son sustituidos tal como se define más adelante, y derivados y/o mezclas cualesquiera de los mismos. Ejemplos preferidos son, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, del modo más preferido citraconatos.

55 El donante interno (ID) o precursor del mismo tal como se define más más adelante se adiciona preferiblemente en el paso a) a dicha solución.

Los ésteres usados como donantes internos (ID) pueden prepararse al como bien se conoce en la técnica. Por ejemplo, los diésteres de ácido dicarboxílico pueden formarse haciendo reaccionar simplemente un anhídrido de ácido carboxílico con un diol y/o alcanol de C₁-C₂₀.

El compuesto de titanio (TC) es preferiblemente un haluro de titanio tal como TiCl₄.

- 5 Los complejos de los compuestos de magnesio pueden ser complejos de alcoxi-magnesio, seleccionados preferiblemente del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio y complejos de un dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio. Puede ser un producto de reacción de un alcohol y un compuesto de magnesio seleccionado del grupo que consiste en dialquilo magnesio, alcóxidos de alquilo magnesio y haluros de alquilo magnesio, preferiblemente dialquilo magnesio. Además puede seleccionarse del grupo que consiste en dialquiloxi magnesio, diariloxi-magnesio, haluros de alquiloxi-magnesio, haluros de ariloxi-magnesio, alcóxidos de alquilo-magnesio, alcóxidos de arilo-magnesio y arilóxidos de alquilomagnesio.

- 10 El dialcóxido de magnesio puede ser el producto de reacción de un dialquilo-magnesio de la fórmula R₂Mg, en la cual cada uno de los dos Rs es un alquilo de C₁-C₂₀, similar o diferente, preferiblemente un alquilo de C₂-C₁₀, similar o diferente con alcoholes tales como se han definido en la presente solicitud. Los compuestos de alquilo-magnesio típicos son etilbutilo-magnesio, dibutilo-magnesio, dipropilo-magnesio, propilbutilo-magnesio, dipentilo-magnesio, butilpentilo-magnesio, butiloctilo-magnesio y dioctilo-magnesio. Del modo más preferible, un R de la fórmula R₂Mg es un grupo butilo y el otro R es un grupo octilo o etilo, es decir el compuesto de dialquilo-magnesio es butilo-octilo-magnesio o butilo-etilo-magnesio.

- 15 Compuestos típicos de alquilo-alcoxi-magnesio RMgOR, cuando se usan, son butóxido de etilo-magnesio, pentóxido de butilo-magnesio, butóxido de octilo-magnesio y octóxido de octilo-magnesio.

El dialquilo-magnesio o el alcóxido de alquilo-magnesio pueden reaccionar, además del alcohol que contiene además del grupo hidroxilo al menos otro grupo que tiene oxígeno que es diferente de un grupo hidroxilo, el cual se ha definido antes en esta solicitud, con un alcohol monohídrico R'OH, o una mezcla del mismo con un alcohol polihídrico R'(OH)_m

- 20 Alcoholes monohídricos preferidos son alcoholes de la fórmula R_b(OH), en la cual R_b es un residuo alquilo de C₁-C₂₀, preferiblemente de C₄-C₁₂, y del modo más preferible de C₆-C₁₀, de cadena recta o ramificado o un residuo arilo de C₆-C₁₂. Alcoholes monohídricos preferidos incluyen metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, ter-butanol, alcohol n-amílico, alcohol iso-amílico, alcohol sec-amílico, alcohol ter-amílico, dietil-carbinol, alcohol sec-isoamílico, ter-butyl-carbinol, 1-hexanol, 2-etil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 4-heptanol, 2,4-dimetil-3-pentanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol, 5-nonanol, diisobutil-carbinol, 1-decanol y 2,7-dimetil-2-octanol, 1-undecanol, 1-dodecanol, 1-tridecanol, 1-tetradecanol, 1-pentadecanol, 1-hexadecanol, 1-heptadecanol, 1-octadecanol y fenol o alcohol bencílico. Los alcoholes alifáticos monohídricos pueden ser opcionalmente insaturados, siempre que no actúen como venenos para el catalizador. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol.

- 25 Alcoholes polihídricos preferidos son alcoholes de la fórmula R_a(OH)_m, en la cual R_a es un residuo de hidrocarburo de cadena recta, cíclico o ramificado, de C₂ a C₆; (OH) denota grupos hidroxilo del residuo de hidrocarburo y m es un número entero de 2 a 6, preferiblemente 3 a 5. Alcoholes polihídricos especialmente preferidos incluyen etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-catecol, 1,3-catecol y 1,4-catecol, y trioles tales como glicerol y pentaeritritol.

- 30 Los disolventes que pueden emplearse para la preparación del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) pueden seleccionarse entre disolventes aromáticos-alifáticos o mezclas de los mismos. Preferiblemente los disolventes son hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos con 5 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 5 a 16, más preferiblemente 5 a 12 átomos de carbono, ejemplos de los cuales incluyen benceno, tolueno, cumeno, xileno y similares, y se prefiere tolueno, así como también pentano, hexano, heptano, octano y nonano, incluyendo compuestos de cadena recta, ramificados cíclicos, y similares; en particular se prefieren los hexanos y los heptanos.

- 35 El compuesto de Mg (MC) se proporciona típicamente como una solución de 10 a 50 % en peso en un solvente tal como se indicó antes. Soluciones comercialmente disponibles de MC son soluciones al 20 - 40 % en peso en tolueno o heptanos.

- 40 La reacción para la preparación del complejo de compuesto de magnesio (MC) puede llevarse a cabo a una temperatura de 40° a 70°C.

En el paso b), la solución del paso a) se adiciona típicamente al compuesto de titanio (TC), tal como el tetracloruro de titanio. Esta adición se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura baja tal como desde -10 a 40°C, preferiblemente desde -5 a 20°C, tal como aproximadamente -5°C a 15 °C.

La temperatura para los pasos b) y c), es normalmente de -10 a 50°C, preferiblemente de -5 a 30°C, mientras que la solidificación normalmente requiere calentamiento, tal como se describe detalladamente más adelante.

5 La emulsión, es decir el sistema bifásico líquido-líquido, puede formarse en todas las realizaciones de la presente invención mezclando simplemente y adicionando de manera opcional (otros) solvente(s) y aditivos, tales como el agente de minimización de turbulencia (TMA) y/o el agente emulsionante que se sigue describiendo más adelante.

La preparación del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) usado en la presente invención se basa en un sistema bifásico líquido/líquido donde no se necesitan materiales de soporte externo separados, tales como sílice o $MgCl_2$ para obtener partículas sólidas del catalizador.

10 Las partículas del presente catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) son esféricas y tienen preferiblemente un tamaño medio de partícula de 5 a 500 μm , tal como de 5 a 300 μm y algunas realizaciones de 5 a 200 μm o incluso de 10 a 100 μm . Estos intervalos también aplica para las gotas de la fase dispersada de la emulsión, tal como se describe en la presente, tomando en consideración que el tamaño de gota puede cambiar (disminuir) durante el paso de solidificación.

15 El procedimiento para la preparación del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) como etapa intermedia da lugar a una emulsión de una fase dispersada en aceite más densa de compuesto de titanio (TC)/insoluble en tolueno, que tiene una proporción molar de compuesto de titanio (TC)/magnesio de 0.1 a 10 y una fase dispersada en aceite que tiene una proporción molar de compuesto de titanio (TC)/magnesio de 10 a 100. El compuesto de titanio (TC) es preferiblemente $TiCl_4$. Normalmente, esta emulsión se agita luego, opcionalmente en presencia de un estabilizante de emulsión y/o de un agente de minimización de turbulencia con el fin de mantener las gotas de dicha fase dispersada
20 dentro de un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 μm . Las partículas de catalizador se obtienen después de solidificar dichas partículas de la fase dispersada, por ejemplo mediante calentamiento.

25 En efecto, por lo tanto, virtualmente la totalidad del producto de reacción del complejo de Mg con el compuesto de titanio (TC) -que es el precursor del componente principal del catalizador, se convierte en la fase dispersada y procede a través de los otros pasos de procedimiento para obtener la forma final de las partículas. La fase dispersa, que todavía contiene una cantidad útil de compuesto de titanio (TC), puede reciclarse para recuperar ese metal.

Además, los agentes emulsionantes/estabilizantes de emulsión pueden usarse adicionalmente de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o la estabilidad de la emulsión. Para los dichos propósitos, por ejemplo pueden usarse tensioactivos, por ejemplo una clase a base de polímeros acrílicos o metacrílicos. Preferiblemente, dichos estabilizantes de emulsión son polímeros acrílicos o metacrílicos, en particular aquellos con cadenas laterales de éster con tamaño medio que tienen más de 10, preferiblemente más de 12 átomos de carbono y preferiblemente menos de 30, y preferiblemente 12 a 20 átomos de carbono en la cadena lateral de éster. En particular se prefieren (met)acrilatos no ramificados de C_{12} a C_{20} tales como metacrilato de poli(hexadecilo) y metacrilato de poli(octadecilo).
30

Además, en algunas realizaciones puede adicionarse un agente de minimización de turbulencia (TMA) a la mezcla de reacción para mejorar la formación de emulsión y mantener la estructura de la emulsión. Dicho agente de TMA tiene que ser inerte y soluble en la mezcla de reacción en las condiciones de reacción, lo que significa que se prefieren polímeros sin grupos polares, tales como polímeros que tienen cadenas centrales de carbono, alifáticas lineales o ramificadas. Dicho TMA se selecciona en particular preferiblemente de polímeros de α -olefina de monómeros de α -olefina con 6 a 20 átomos de carbono, tales como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dolidododeceno o mezclas de los mismos. El más preferido es polideceno.
35
40

TMA puede adicionarse a la emulsión en una cantidad por ejemplo de 1 a 1.000 ppm, preferiblemente de 5 a 100 ppm y más preferible de 5 a 50 ppm, con base en el peso total de la mezcla de reacción.

45 Se ha encontrado que los mejores resultados se obtienen cuando la proporción molar de compuesto de titanio (TC)/Mg de la fase dispersada (aceite más denso) es de 1 a 5, preferiblemente de 2 a 4, y la del aceite de fase dispersa es de 55 a 65. En términos generales, la proporción de la proporción molar del compuesto de titanio (TC)/Mg en el aceite de fase dispersa aquella en el aceite más denso es de al menos 10.

50 La solidificación de las gotas de fase dispersada mediante calentamiento se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura de 70 a 150°C, usualmente a 80 a 110°C, preferiblemente a 90 a 110°C. El calentamiento puede hacerse más rápido más lento. Como calentamiento especialmente lento se entiende aquí el calentamiento con una velocidad de calentamiento de aproximadamente 5°C/min o menos, y calentamiento especialmente rápido por ejemplo de 10°C/min o más. Con frecuencia las velocidades más bajas de calentamiento son preferibles para obtener una buena morfología del componente catalizador.

El producto solidificado en forma de partículas puede ser lavado al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, del modo más preferible al menos tres veces con un hidrocarburo que se selecciona preferiblemente de

hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano. Los lavados pueden hacerse con hidrocarburos calientes (por ejemplo 90°C) o fríos (temperatura ambiente) o combinaciones de los mismos.

5 Finalmente, el catalizador lavado de Ziegler-Natta (ZN-C) se recupera. Más adelante puede secarse, por ejemplo mediante evaporación o lavado con nitrógeno, o puede hacerse una suspensión coloidal para obtener un líquido aceitoso sin un paso de secado.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) finalmente obtenido es deseable en forma de partículas que tienen en términos generales un intervalo de tamaños promedio de 5 a 200 µm, preferiblemente 10 a 100, incluso es posible un intervalo de tamaño promedio de 20 a 60 µm.

10 El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se usa preferiblemente en asociación con un cocatalizador de alquilo-aluminio y opcionalmente donantes externos.

Como otro componente en el presente procedimiento de polimerización preferiblemente se encuentra presente un donante externo (ED). Donantes externos (ED) adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Especialmente se prefiere usar un silano. Del modo más preferido pueden usarse silanos de la fórmula general



en la cual R^a, R^b y R^c designan un radical de hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la cual p y q son números en un intervalo desde 0 a 3 y su suma p + q es igual a o menos de 3. R^a, R^b y R^c pueden seleccionarse de manera independiente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales silanos son (ter-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂, o de la fórmula general



en la cual R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

25 R³ y R⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo de hidrocarburo alifático lineal que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alifático o ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono y un grupo de hidrocarburo alifático cíclico que tiene 1 a 12 átomos de carbono. En particular se prefiere que R³ y R⁴ se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, isopentilo, ter.-butilo, ter.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferiblemente ambos R¹ y R² son iguales, todavía más preferiblemente ambos R³ y R⁴ son un grupo etilo.

30 En adición al catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y al donante externo (ED) opcional, puede usarse un co-catalizador. El co-catalizador es preferiblemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo un compuesto orgánico de aluminio, como un compuesto de aluminio, tal como alquilo-aluminio, haluro de aluminio o haluro de alquilo-aluminio. Por consiguiente, en una forma específica de realización el co-catalizador (Co) es un trialquilo-aluminio, tal como trietilo-aluminio (TEAL), cloruro de dialquilo-aluminio o dicloruro de alquilo-aluminio o mezclas de los mismos. En una forma específica de realización, el co-catalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

35 De manera ventajosa, el trietilo-aluminio (TEAL) tiene un contenido de hidruro, expresado como AlH₃, de menos de 1.0 % en peso con respecto al trietilo-aluminio (TEAL). Más preferiblemente, el contenido de hidruro es de menos de 0.5 % en peso, y del modo más preferible el contenido de hidruro es de menos de 0.1 % en peso.

Preferiblemente, la proporción entre el co-catalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] y/o la proporción entre el co-catalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] deben seleccionarse cuidadosamente.

40 Por consiguiente

(a) la proporción molar de co-catalizador (Co) al donante externo (ED) [Co/ED] tiene que estar en el intervalo de 5 a 45, preferiblemente se encuentra en el intervalo de 5 a 35, más preferiblemente está en el intervalo de 5 a 25, todavía más preferiblemente está en el intervalo de 5 a 20; y opcionalmente

45 (b) la proporción molar de co-catalizador (Co) al compuesto de titanio (TC) [Co/TC] tiene que estar en el intervalo por encima de 80 a 500, preferiblemente se encuentra en el intervalo de 120 a 300, todavía más preferiblemente se encuentra en el intervalo de 140 a 200.

A continuación la presente invención sigue ilustrándose por medio de ejemplos.

EJEMPLOS

1. Métodos de medición

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

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

$$5 \quad \frac{C(PP) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2) \quad (I)$$

en la cual

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

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

10 C(PP1) es el contenido de comonómero [en % molar] de la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP1),

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

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

Cálculo de índice de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

$$15 \quad MFR(PP2) = 10 \left[\frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right] \quad (III)$$

en la cual

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

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

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

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

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

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

25 Cuantificación de microestructura mediante espectroscopia de RMN

Se usó espectroscopia cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN) para cuantificar el contenido de comonómero y la distribución de secuencia de comonómero de los polímeros. Los espectros cuantitativos de RMN de ¹³C{¹H} fueron registrados en estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que opera a 400.15 y 100.62 MHz para ¹H y ¹³C respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando un cabezal de sonda de temperatura extendido de 10 mm para ¹³C a 125°C usando gas nitrógeno para todo el sistema neumático. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d₂ (TCE-d₂) junto con acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac)₃) lo que dio lugar a una solución de 65 mM del agente de relajación en solvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque de calor, el tubo de RMN siguió calentándose en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Después de insertarse en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración fue elegida principalmente para la alta resolución y se necesitó cuantitativamente para la cuantificación exacta del contenido de etileno. Fue empleada excitación estándar de pulso sencillo sin NOE, usando un ángulo de inclinación optimizado, 1 s de retraso de reciclaje y un esquema de dos niveles de desacoplamiento WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carboniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Fue adquirido un total de 6144 (6k) transitorios por espectro. Los espectros cuantitativos de RMN de ¹³C{¹H} fueron procesados, integrados y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales que usan programas registrados de ordenador. Todos los desplazamientos químicos fueron referenciados indirectamente

al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30.00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió una referencia acción comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Fueron observadas señales características que corresponden a la incorporación de etileno: Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

- 5 Fueron observadas señales características correspondientes a 2,1 eritro regio-defectos (tal como se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, en Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950, y en W-J. Wang y S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157); fue requerida la corrección para la influencia de los regio-defectos en determinadas propiedades. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de region-defectos.
- 10 La fracción de comonomero fue cuantificada usando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) mediante integración de señales múltiples a través de toda la región espectral en los espectros de ¹³C {¹H}. El método fue elegido por su naturaleza robusta y capacidad de tomar en cuenta la presencia de regio-defectos cuando se necesita. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para incrementar la aplicabilidad a través de todo el intervalo de contenidos de comonomero encontrados.
- 15 Para sistemas en los cuales fue observado un etileno aislado en las secuencias de PPEPP, el método de Wang et. al. Fue modificado para reducir la influencia de integrales no iguales a cero de sitios que son conocidos por no estar presentes. Este enfoque redujo la sobreestimación del contenido de etileno para tales sistemas y fue logrado mediante reducción del número de sitios usados para determinar el contenido absoluto de etileno a:

$$E = 0.5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0.5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

- 20 Usando este conjunto de sitios, la ecuación integral correspondiente se convierte en:

$$E = 0.5(I_H + I_G + 0.5(I_C + I_D))$$

usando la misma notación usada en el artículo de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Las ecuaciones usadas para el contenido absoluto de propileno no fueron modificadas.

El porcentaje molar de incorporación de comonomero fue calculado de la fracción molar:

25
$$E [\% \text{ mol}] = 100 * fE$$

El porcentaje en peso de incorporación de comonomero fue calculado a partir de la fracción molar:

$$E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28.06) / ((fE * 28.06) + ((1-fE) * 42.08))$$

- 30 La distribución de secuencia de comonomero al nivel de la triada fue determinada usando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Este método fue seleccionado por su naturaleza robusta y las regiones de integración se ajustaron ligeramente para incrementar la aplicabilidad a intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

El contenido relativo de incorporación aislada al bloque de etileno fue calculado a partir de la distribución de secuencia de triada usando la siguiente relación (ecuación (I)):

$$I(E) = \frac{fPEP}{(fEEE + fPEE + fPEP)} \times 100 \quad (I)$$

- 35 en la cual

I(E) es el contenido relativo de secuencias aisladas de bloque de etileno [en %];

fPEP es la fracción molar de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;

fPEE es la fracción molar de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la muestra;

- 40 fEEE es la fracción molar de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra. La densidad aparente, BD, se mide de acuerdo con ASTM D 1895

Distribución de tamaño de partícula, PSD

El contador de Coulter LS 200 a temperatura ambiente con heptano en calidad de medio.

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

5 La fracción extraíble de hexano se determina de acuerdo con el método de FDA (registro federal, título 21, capítulo 1, parte 177, sección 1520, véase anexo B) sobre películas fundidas de 100 µm de espesor producida sobre una línea de película fundida de una capa con una temperatura de fusión de 220 °C y una temperatura de cilindro enfriador a una temperatura de 20 °C. La extracción fue realizada a una temperatura de 50 °C y un tiempo de extracción de 30 minutos.

10 El peso molecular promedio de número (Mn), el peso molecular promedio de peso (Mw) y la polidispersidad (Mw/Mn) se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

El peso molecular promedio de peso Mw y la polidispersidad (Mw/Mn), en la cual Mn es el peso molecular promedio de número y Mw es el peso molecular promedio de peso) se miden mediante un método con base en ISO 16014-1:2003 y ISO 16014-4:2003. Fue usado un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con un detector de índice de refracción y un viscosímetro en línea, con 3 x columnas de gel TSK (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L de 2,6-di ter butil-4-metil-fenol) en calidad de disolvente a 145 °C y a una velocidad de flujo constante de 1 mL/min. Fueron inyectados 216.5 mL de solución de muestra por análisis. El conjunto de columna fue calibrado usando calibración relativa con 19 estándares estrechos de poliestireno (PS) MWD en el intervalo de 0.5 kg/mol a 11 500 kg/mol y un conjunto de estándares amplios bien caracterizados de polipropileno.

15

20 Toda las muestras fueron preparadas disolviendo 5 - 10 mg de polímero en 10 mL (a 160 °C) de TCB (el mismo de la fase móvil) estabilizado y manteniendo durante 3 horas agitando antes de ingresar la muestra al instrumento de GPC.

El análisis DSC, la temperatura de fusión (T_m) y el calor de fusión (H_f), la temperatura de cristalización (T_c) y el calor de cristalización (H_c): se miden con un instrumento TA Q2000 para calorimetría de barrido diferencial (DSC) en muestras de 5 a 7 mg. DSC se corre de acuerdo con ISO 11357 / parte 3 /método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con un índice de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225°C. La temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) se determinan a partir del paso de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) se determinan del segundo paso de calentamiento.

25

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

30

Módulo de elasticidad: el módulo de elasticidad fue determinado al doblar en 3 puntos a 23 °C de acuerdo con ISO 178 en barras de ensayo moldeadas por inyección de 80x10x4 mm³ en línea con EN ISO 1873-2.

Ensayo de impacto Charpy: la resistencia al impacto en probeta entallada de Charpy (NIS) fue medida de acuerdo con ISO 179 1eA a +23 °C, usando especímenes de ensayo en forma de barra moldeada por inyección de 80x10x4 mm³ preparados de acuerdo con ISO 294-1:1996

35

La energía de punción fue determinada en el ensayo instrumental de peso caído (IFW) de acuerdo con ISO 6603-2 usando placas moldeadas por inyección de 60x60x2 mm y una velocidad de ensayo de 2.2 m/s. La energía de punción dio lugar a resultados a partir de una integral de la curva de energía de fallo medida a +23 °C.

El ensayo de carga superior fue realizado por compresión entre dos placas adheridas a una máquina de ensayo universal con una velocidad de ensayo de 10 mm/min de acuerdo con un procedimiento interno de acuerdo general con ASTM D642. Para ensayar, el paso se coloca de arriba abajo (es decir con el fondo mirando a la placa móvil) en la instalación del ensayo y se comprime hasta el punto de colapso que se nota por una caída de fuerza en la curva de fuerza-de formación, para la cual se nota la fuerza máxima. Se ensayan al menos 8 tazas para determinar un resultado promedio.

40

45 Mediciones de transparencia, claridad y turbidez en tazas

Instrumento: Haze-gard plus de BYK-Gardner

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

Método: La medición se hace en la pared externa de las tazas tal como se producen más adelante. Se recorta la parte superior e inferior de las tazas. La pared redonda resultante se parte en dos horizontalmente. Luego, de esta pared se cortan en el medio seis muestras iguales de aproximadamente 60x60 mm. Los especímenes se colocan en el

50

instrumento con su lado convexo enfrentado al puerto de turbidez. Luego se miden 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.

Preparación de tazas de 840 ml

- 5 Con los polímeros tal como se definen más adelante se producen tazas mediante moldeo por inyección usando una máquina Engel speed 180 con un tornillo de barrera de 35 mm (suministrado por Engel Austria GmbH). La temperatura de fusión fue ajustada a 245°C y la temperatura de molde a 10°C; se usó una velocidad de inyección de 770 cm³/s con un tiempo de inyección de 0.08 s, seguido de un tiempo de mantenimiento de la presión de 0.1 s con 1300 bar (que disminuye a 800 bar) y un tiempo de enfriamiento de 1.5 s, dando un tiempo de ciclo estándar de 3.8 s. Las dimensiones de la taza son tal como sigue: altura 100 mm, diámetro de la parte superior 115 mm, diámetro del fondo 95 mm, grosor de pared del fondo 0.44 mm, grosor de pared lateral 0.40 mm. Para la optimización del tiempo de ciclo la máquina fue corrida con parámetros de inyección estándar primero. La máquina fue corrida en modo automático pleno, reduciendo el tiempo de enfriamiento después de un tiempo de estabilización de 5 minutos de 1.5 a 0.3 segundos. Dependiendo de la conducta del material, las tazas fueron luego deformadas o no pudieron desmoldarse. Luego se incrementó del tiempo de enfriamiento en pasos de 0.1 s hasta que se encontró que la calidad de la pieza era ópticamente y mecánicamente satisfactoria. El tiempo de ciclo resultante de este experimento puede encontrarse en la tabla 2.

2. Ejemplos

El catalizador usado en el procedimiento de polimerización para el copolímero de propileno de los ejemplos inventivos (IE1) y (IE2) fue producido tal como sigue:

- 20 Productos químicos usados:

solución al 20 % en tolueno de butilo-etilo-magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), suministrado por Chemtura

2-etilhexanol, suministrado por Amphochem

3-butoxi-2-propanol - (DOWANOL™ PnB), suministrado por Dow

citraconato de bis(2-etilhexilo), suministrado por SynphaBase

- 25 TiCl₄, suministrado por Millenium Chemicals

tolueno, suministrado por Aspokem

Viscoplex® 1-254, suministrado por Evonik

heptano, suministrado por Chevron

Preparación de un complejo de Mg

- 30 Primero fue preparada una solución de óxido de magnesio adicionando, con agitación (70 rpm), a 11 kg de una solución de 20 % en peso en tolueno de butilo-etilo-magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), una mezcla de 4.7 kg de 2-etilhexanol y 1.2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 201. Durante la adición, los contenidos del reactor se mantuvieron por debajo de 45 °C. Después que se completó la adición, se continuó mezclando (70 rpm) la mezcla de reacción a 60 °C durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente se adicionaron 2.3 kg g del donante
- 35 citraconato de bis(2-etilhexilo) a la solución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. Se continuó el mezclado durante 15 minutos con agitación (70 rpm).

Preparación del componente sólido del catalizador

- 40 Fueron adicionados 20.3 kg de TiCl₄ y 1.1 kg de tolueno a reactor de acero inoxidable de 201. Con un mezclado a 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0 °C, se adicionaron 14.5 kg del complejo de Mg que fue preparado en el ejemplo 1 durante 1.5 horas. Se adicionaron 1.7 l de Viscoplex® 1-254 y 7.5 kg de heptano y después de 1 hora de mezcla a 0 °C, la temperatura de la emulsión formada se elevó a 90 °C en el transcurso de 1 hora. Después de 30 minutos, se detuvo el mezclado, se solidificaron las gotas del catalizador de mezclar y las partículas formadas del catalizador se dejaron asentar. Después de asentarse (1 hora), el sobrenadante líquido fue extraído con sifón.

- 45 Luego, las partículas de catalizador fueron lavadas con 45 kg de tolueno a 90°C durante 20 minutos, seguido por dos lavados con heptano (30 kg, 15 min). Durante el primer lavado con heptano, la temperatura se redujo a 50 °C, y durante el segundo lavado a temperatura ambiente.

El componente sólido de catalizador fue usado junto con trietilo-aluminio (TEAL) como co-catalizador y dicitlopentildimetoxisilano (donante D) como donante.

- 5 El catalizador usado en los procedimientos de polimerización del ejemplo comparativo (CE1) fue el catalizador de la sección de ejemplos de la publicación WO 201009827 A1 (véanse páginas 30 y 31) junto con trietilo-aluminio (TEAL) en calidad de co-catalizador y dicitlopentildimetoxisilano (donante D) como donante.

La proporción de aluminio a donante, la proporción de aluminio a titanio y las condiciones de polimerización se indican en la tabla 1.

Tabla 1: preparación de los ejemplos

		IE1	IE2	CE1
TEAL/Ti	[mol/mol]	171	145	150
TEAL/Donante	[mol/mol]	6.1	6.1	4.0
Bucle (R-PP1)				
Tiempo	[h]	0.74	0.76	0.50
Temperatura	[°C]	70	70	75
MFR ₂	[g/10min]	33.0	43.0	45.0
XCS	[% en peso]	8.2	7.5	5.5
Contenido de C2	[% molar]	4.6	4.0	4.1
Proporción H ₂ /C3	[mol/kmol]	4.77	5.46	6.55
Proporción C2/C3	[mol/kmol]	7.96	8.11	9.01
cantidad	[% en peso]	52	47	45
1 GPR (R-PP2)				
Tiempo	[h]	2.07	2.12	2.00
Temperatura	[°C]	83	86	80
MFR ₂	[g/10min]	37.0	38.0	45.0
Contenido de C2	[% molar]	6.1	6.3	6.2
Proporción H ₂ /C3	[mol/kmol]	49.8	56.9	60.8
Proporción C2/C3	[mol/kmol]	22.7	22.1	25.0
Cantidad	[% en peso]	48	53	55
Final				
MFR ₂	[g/10min]	35.0	40.0	45.0
Contenido de C2	[% molar]	5.3	5.2	5.3
XCS	[wt-%]	8.1	8.1	5.6
Mw	[kg/mol]	152	160	147
Mw/Mn	[-]	4.4	4.3	4.2
Final				
2,1	[%]	n.d.	n.d.	n.d.
n.d. no detectable				

- 10 Todos los polvos poliméricos fueron combinados en un extrusor de doble hélice co-rotante Coperion ZSK 57 a 220°C con 0.2 % en peso de Irganox B225 (mezcla de 1:1 de Irganox 1010 propionatos de (pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-ter.butil-4-hidroxitoluilo) y fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato) de BASF AG, Alemania) y 0.1 % en peso de estearato de calcio. Los materiales de los ejemplos inventivos IE1 y IE2 fueron nucleados con 2 % en peso de un homopolímero de propileno que tenía un MFR₂ de 20 g/10min y 200 ppm de polímero de vinilcicloalcano (pVCH) para producir ejemplos inventivos IE3 y IE4, respectivamente. De la misma manera, el material del ejemplo comparativo CE1 fue nucleado con 2 % en peso de un homopolímero de propileno que tenía un MFR₂ de 20 g/10min y 200 ppm de polímero de vinilcicloalcano (pVCH) para dar el ejemplo comparativo CE2.
- 15

Tabla 2: Propiedades de los ejemplos

Ejemplo		IE3	IE4	CE2
MFR	[g/10min]	33	40	44
T _{m,1}	[°C]	135	136	135
H _{m,1}	[J/g]	66.4	64.0	59.6
T _{m,2}	[°C]	149	149	151
H _{m,2}	[J/g]	26.1	27.7	26.7
T _c	[°C]	120	121	121
T _g	[°C]	-4.7	-4.7	-4.5
C2	[% molar]	5.3	5.2	5.3
XCS	[% en peso]	8.1	8.1	5.6

Ejemplo		IE3	IE4	CE2
solubles en hexano	[% en peso]	3.5	3.6	2.9
Módulo de elasticidad	[MPa]	991	988	1107
Charpy NIS +23°C	[kJ/m2]	4.5	4.5	3.6
Energía de punción	[J]	3.6	3.1	0.4
Altura de caída promedio	[m]	0.72	0.63	0.5
Carga superior /Fuerza Max	[N]	250	252	258
Turbidez	[%]	9.5	9.3	10.6
Claridad	[%]	99	99	98.4
Transparencia	[%]	93.6	93.4	94

Tabla 3: Contenido relativo de secuencias aisladas de bloque de etileno (I(E))

Ejemplo		IE3	IE4	CE2
n-PEP ¹⁾	[%]	65.4	65.3	72.1
EEE	[% molar]	0.61	0.61	0.42
EEP	[% molar]	0.98	1.38	1.11
PEP	[% molar]	3.01	3.75	3.95
PPP	[% molar]	88.7	85.88	86.28
EPP	[% molar]	6.70	8.10	8.02
EPE	[% molar]	0.00	0.28	0.21

¹⁾

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100(I)$$

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de propileno (R-PP) que tiene

(a) un contenido de comonomero en el intervalo de 2.0 a 11.0 % molar;

5 (b) un índice de flujo de masa fundida MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 25.0 a 100 g/10min; y

(c) un contenido relativo de secuencias aisladas de bloque de etileno (I(E)) en el intervalo de 45.0 a 70.0 %, en cuyo caso el contenido de I(E) se define mediante la ecuación (I)

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \quad (I)$$

en la cual

10 I(E) es el contenido relativo de secuencias aisladas de bloque de etileno [en %];

fPEP es la fracción molar de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;

fPEE es la fracción molar de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la muestra;

fEEE es la fracción molar de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra

15 en cuyo caso todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis estadístico de triada de los datos de RMN de ^{13}C -NMR.

2. Copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene una fracción de solubles en xileno frío (XCS) en el intervalo de 4.0 a 25.0 % en peso.

20 3. Copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde dicho copolímero de propileno (R-PP)

(a) tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -12 a +2 °C;

y/o

(b) no tiene temperatura de transición vítrea por debajo de -20 °C.

25 4. Copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho copolímero de propileno (RPP) tiene

(a) una temperatura principal de fusión en el intervalo de 133 a 155 °C;

y/o

(b) una temperatura de cristalización en el intervalo de 110 a 128 °C.

30 5. Copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho copolímero de propileno (R-PP)

(a) tiene 2,1 regio-defectos de a lo sumo 0.4 % determinados por espectroscopia de RMN de ^{13}C ;

y/o

(b) es monofásico.

35 6. Copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el comonomero se selecciona de etileno, α -olefina de C_4 a C_{12} , y mezclas de los mismos; preferiblemente el comonomero es etileno.

7. Copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho copolímero de propileno (RPP) comprende dos fracciones, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1)

y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) difiere de dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) en el contenido de comonómero.

8. Copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual

5 (a) la proporción de peso entre la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) [(R-PP1):(R-PP2)] es de 70:30 a 30:70;

y/o

10 (b) los comonómeros para la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) se seleccionan de etileno, α -olefina de C₄ a C₁₂, y mezclas de los mismos, preferiblemente los comonómeros para la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) son iguales y se seleccionan de etileno, α -olefina de C₄ a C₁₂, y mezclas de los mismos.

9. Copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la reivindicación 7 o 8, en el cual

(a) la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) es la fracción pobre en comonómero y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) es la fracción rica en comonómero

y/o

15 (b) la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido más bajo de comonómero que el copolímero de propileno (R-PP).

10. Copolímero de propileno (R-PP) [de acuerdo] con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 7 a 9, en el cual

(a) la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonómero en el intervalo de 1.0 a 6.0 % molar con base en la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1);

20 y/o, preferiblemente y,

(b) la segunda fracción de copolímero de propileno fraction (R-PP2) tiene un contenido de comonómero en el intervalo de más de 6.0 a 14.0 % molar based on the second copolímero de propileno fraction (R-PP2).

11. Copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 7 a 10, en el cual

25 (a) la primera fracción aleatoria del copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción aleatoria del copolímero de propileno (R-PP2) cumplen conjuntamente la desigualdad (IV)

$$\frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \geq 1.0 \quad (IV);$$

en la cual

Co (R-PP1) es el contenido de comonómero [% molar] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

Co (R-PP2) es el contenido de comonómero [% molar] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

30 y/o,

(b) la primera fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP1) y la fracción aleatoria de copolímero de propileno (R-PP) cumplen conjuntamente la desigualdad (V)

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

en la cual

35 Co (R-PP1) es el contenido de comonómero [% molar] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

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

12. Artículos moldeados por inyección que comprende un copolímero de propileno [de acuerdo] con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11.

13. Embalaje de pared delgada, preferiblemente un embalaje de papel delgada hecho mediante moldeo por inyección, que comprende un copolímero de propileno [de acuerdo] con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11.
14. Procedimiento para preparar un copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11, en el cual el copolímero de propileno (R-PP) ha sido preparado en presencia de
- 5 (a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende un compuesto de titanio (TC), un compuesto de magnesio (MC) y un donante interno (ID), donde dicho donante interno (ID) es un éster de ácido no ftálico,
- (b) opcionalmente un co-catalizador (Co), y
- (c) opcionalmente un donante externo (ED).
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el cual
- 10 (a) el donante interno (ID) se selecciona opcionalmente de malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos, sustituidos, y derivados y/o mezclas de los mismos; preferiblemente, el donante interno (ID) es un citraconato;
- (b) la proporción molar de co-catalizador (Co) a donante externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.
- 15 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, en el cual el copolímero de propileno (R-PP) se prepara en un procedimiento secuencial de polimerización que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2); en el primer reactor (R1) se prepara la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y a continuación se transfiere al segundo reactor (R2); en el segundo reactor (R2) se prepara la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1).