

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 640**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08L 23/16** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2015 PCT/EP2015/057200**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15150467**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2015 E 15714477 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 3126411**

54 Título: **Copolímero heterofásico de propileno con pocas sustancias extraíbles**

30 Prioridad:

**04.04.2014 EP 14163575**

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

**16.03.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;  
DOSHEV, PETAR;  
GAHLEITNER, MARKUS y  
LESKINEN, PAULI**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 659 640 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 heterofásico de propileno con pocas sustancias extraíbles

La presente invención se relaciona con un nuevo copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), con su preparación así como con artículos hechos de él.

- 5 En el área de empaque, el polipropileno juega un papel importante. Con bastante frecuencia se usa el denominado polipropileno heterofásico, es decir una matriz semicristalina de polipropileno en la cual se dispersa un caucho. Tal material suministra buena rigidez e impacto; sin embargo, las propiedades ópticas pueden depender mucho del correcto ajuste de la dispersión del caucho en la matriz. Además, la parte amorfa puede causar elevadas cantidades de sustancias extraíbles. Sin embargo el material de empaque, especialmente en la industria de alimentos o para productos médicos/del cuidado de la salud, requiere un bajo contenido de sustancias extraíbles. Por otro lado, como se mencionó, el material de empaque tiene que ser desde luego mecánicamente estable. Un aspecto clave adicional de tal material es su desempeño óptico, es decir tiene que tener valores aceptables de opacidad. Algunas propiedades requeridas se comportan de manera contradictoria, es decir el mejoramiento de una propiedad reduce el desempeño de otra propiedad.

- 15 Por ello, es un objetivo de la presente invención suministrar un polipropileno con pocas sustancias extraíbles, que sea mecánicamente estable y tenga buenas propiedades ópticas.

El documento EP 2 557 118 divulga un proceso para la preparación de un copolímero heterofásico de propileno, que comprende un copolímero aleatorio de propileno y un copolímero de propileno elastomérico.

- 20 El documento EP 2 546 298 divulga una película no orientada que comprende un copolímero heterofásico de propileno, el cual comprende una matriz que es un copolímero aleatorio de propileno y un copolímero de propileno elastomérico disperso en dicha matriz.

- 25 El hallazgo de la presente invención es un copolímero heterofásico de propileno que tiene un copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  como una matriz y un copolímero de propileno elastomérico etileno disperso en dicha matriz. Preferiblemente dicho copolímero de propileno elastomérico etileno tiene un contenido más bien alto de etileno.

De acuerdo con ello, la presente invención está dirigida a un copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) que comprende

(i) una matriz (M) que es un copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , donde dicho copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  comprende unidades que pueden derivarse de

- 30 (i.1) propileno y

(i.2) por lo menos una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ ; y

(ii) un copolímero (EC) elastomérico de propileno disperso en dicha matriz (M), donde dicho copolímero (EC) elastomérico de propileno comprende unidades que pueden derivarse de

(ii.1) propileno y

- 35 (ii.2) etileno y opcionalmente por lo menos una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ ;

dicho copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) tiene

(a) una rata de flujo en fundido  $MFR_2$  (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 2.5 a 200.0 g/10min;

(b) un contenido total de comonomero en el intervalo de 12.0 a 35.0 % en peso;

- 40 (c) una fracción (XCS) soluble en xileno frío determinada de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) en una cantidad de 10.0 a 40.0 % en peso;

en la que además el copolímero de propileno (RAHECO) satisface

(d) un contenido total de comonomero de la fracción (XSC) soluble en xileno en el intervalo de 50.0 a 90.0 % en peso,

- 45 (e) la desigualdad (I)

$$\frac{C2(total)}{Cx(total)} > 1.0 \text{ (I)}$$

en la que

C2(total) es el contenido de etileno [en % en peso] del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

Cx(total) es el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> [en % en peso] del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

- 5 De lo dicho en el párrafo previo, resulta evidente que el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> y el copolímero (EC) elastomérico de propileno son químicamente diferentes. De acuerdo con ello, se prefiere que el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> no comprenda unidades que puedan derivarse de etileno. Más preferiblemente el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> contiene sólo un tipo de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>.  
10 Por otro lado, el copolímero (EC) elastomérico de propileno es preferiblemente un caucho de etileno-propileno (EPR).

Preferiblemente el contenido de etileno [en % en peso] del total de copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) está en el intervalo de 12.0 a 33.0 % en peso y/o el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> [en % en peso] del total de copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) está en el intervalo de 0.5 a 6.0 % en peso.

- 15 El copolímero heterofásico de propileno de esta invención está caracterizado especialmente por las propiedades de la fracción (XCS) soluble en xileno frío así como por la fracción (XCI) insoluble en xileno frío. De acuerdo con ello, la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) tiene un contenido total de comonomero y/o contenido de etileno basado en el peso de la fracción (XCS) soluble en xileno frío, en el intervalo de 30 a 90 % en peso y/o una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con DIN ISO 1628/1 (en decaleno a 135 °C) de por lo menos 1.2 dl/g.

- 20 En una realización preferida, la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) tiene un contenido total de comonomero [en % en peso] basado en el peso de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío, en el intervalo de 3.0 a 12.0 % en peso y/o tiene un contenido de etileno [en % en peso] basado en el peso total de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío en el intervalo de 2.0 a 11.0 % en peso y/o un contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> [en % en peso] basado en el peso total de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío, en el intervalo  
25 de 0.5 a 6.0 % en peso.

Todavía más preferiblemente la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) satisface la desigualdad (II)

$$\frac{C2(XCI)}{Cx(XCI)} > 1.0 \text{ (II)}$$

en la que

- 30 C2(XCI) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

Cx(XCI) es el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> [en % en peso], preferiblemente el contenido de 1-hexeno [en % en peso], de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

- 35 En un aspecto adicional preferido, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con esta invención satisface

(a) la desigualdad (III)

$$\frac{C(XCS)}{C(total)} \geq 1.5 \text{ (III)}$$

en la que

- 40 C(XCS) es el contenido total de comonomero [en % en peso] de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

C(total) es el contenido total de comonomero [en % en peso] del total de copolímero heterofásico de propileno (RAHECO); y/o

(b) la desigualdad (IV)

$$\frac{C2(XCS)}{C2(total)} \geq 1.7 \text{ (IV)}$$

en la que

5 C2(XCS) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

C2(total) es el contenido de etileno [en % en peso] del total de copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

y/o

(c) la desigualdad (V)

$$\frac{C2(XCS)}{C(XCI)} \geq 4.5 \text{ (V)}$$

10 en la que

C2(XCS) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

C(XCI) es el contenido total de comonómero [en % en peso] de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

15 y/o

(d) la desigualdad (VI)

$$\frac{C2(XCS)}{C2(XCI)} \geq 5.0 \text{ (VI)}$$

en la que

20 C2(XCS) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

C2(XCI) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

25 Preferiblemente la matriz (M) del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de la presente invención comprende dos fracciones diferentes de polímero. De acuerdo con ello, se prefiere que el copolímero (CPP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> comprenda, preferiblemente consista en, una primera fracción (PP1) de polipropileno y una segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente en la que adicionalmente la fracción de peso entre la primera fracción (PP1) de polipropileno y la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> [(PP1)/(C-PP2)] está en el intervalo de 30/70 a 70/30.

30 Preferiblemente el contenido de comonómero, preferiblemente el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, [en % en peso] en el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> es mayor que en la primera fracción (PP1) de polipropileno y/o el contenido de comonómero, preferiblemente el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, entre la primera fracción (PP1) de polipropileno y el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> difiere en por lo menos 1.5 % en peso y/o el contenido de comonómero, preferiblemente el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, entre la primera fracción (PP1) de polipropileno y la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> difiere en por lo menos

35 2.5 % en peso.

Todavía más preferiblemente la primera fracción (PP1) de polipropileno es una fracción (H-PP1) de homopolímero de propileno o de modo especialmente preferido la primera fracción (PP1) de polipropileno es una primera fracción (CPP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente dicha primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> tiene un contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> en el intervalo de 0.5 a 4.0 % en peso.

40

A su vez, se prefiere que la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> tenga un contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> en el intervalo de 2.0 a 15.0 % en peso. Así, en una realización específica el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> tiene un contenido de comonómero, preferiblemente un contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en el intervalo de 1.5 a 9.0 % en peso.

## ES 2 659 640 T3

Preferiblemente el copolímero (EC) elastomérico de propileno del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) tiene un contenido de comonomero, preferiblemente un contenido de etileno, en el intervalo de 40 a 90 % en peso.

En una realización preferida, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) satisface la desigualdad (VII)

$$\frac{C(\text{total})}{XCS} \geq 1.0 \quad (\text{VII})$$

5 en la que

C(XCS) es el contenido total de comonomero [en % molar] del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

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

10 En aún otra realización, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con esta invención tiene una primera temperatura Tg(1) de transición vítrea y una segunda temperatura Tg(2) de transición vítrea, en la que dicha primera temperatura Tg(1) de transición vítrea está por encima de la segunda temperatura Tg(2) de transición vítrea, preferiblemente la diferencia entre la primera temperatura Tg(1) de transición vítrea y la segunda temperatura Tg(2) de transición vítrea es por lo menos 20 °C. Preferiblemente la primera temperatura Tg(1) de transición vítrea está en el intervalo de -5 a +12 °C y/o la segunda temperatura Tg(2) de transición vítrea está en el intervalo de -45 a -25 °C.

15 En un aspecto de la invención, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) tiene núcleos  $\alpha$ .

Preferiblemente el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) tiene

(a) un módulo de tracción de acuerdo con ISO 527-1 de por lo menos 500 MPa,

y/o

20 (b) un contenido de sustancias extraíbles en hexano, determinado de acuerdo con el método de FDA, sobre películas fundidas de 100  $\mu\text{m}$ , inferior a 3.0 % en peso.

La invención está dirigida también a un artículo que comprende el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) como se define aquí, donde preferiblemente dicho artículo es seleccionado del grupo que consiste en bolsas (médicas), artículos para empaque de alimentos, películas y botellas.

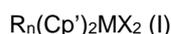
25 Finalmente, la invención describe también un proceso para la preparación de un copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) como se define aquí, mediante polimerización de:

(I) propileno y una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente 1-hexeno, de modo que se forma la matriz (M) donde el copolímero (C-PP) de propileno es  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>; y a continuación haciendo polimerización de

30 (II) propileno y etileno opcionalmente por lo menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente en fase gaseosa, de modo que se forma el copolímero (EC) elastomérico de propileno disperso en dicha matriz (M);

en el que ambos pasos (I) y (II) tienen lugar en presencia del mismo catalizador de sitio individual sólido en forma de partículas, preferiblemente libre de un vehículo externo, más preferiblemente un catalizador que comprende

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



35 en la que

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

cada "X" es independientemente un ligando  $\sigma$  aniónico monovalente,

40 cada "Cp'" es un ligando orgánico tipo ciclopentadienilo seleccionado independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido, y fluorenilo sustituido o no sustituido, donde dichos ligandos están coordinados al metal (M) de transición,

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

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

(ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo compuesto de Al o boro.

Más preferiblemente el paso (I) comprende la polimerización de propileno y opcionalmente una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , preferiblemente 1-hexeno, de modo que se forma la primera fracción (PP1) de polipropileno y subsiguiente polimerización en otro reactor, de propileno y  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , preferiblemente 1-hexeno, de modo que se forma la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , la primera fracción (PP1) de polipropileno y la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  forman el copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  n (C-PP).

A continuación se describirán en más detalle juntas la primera y segunda realizaciones.

La presente invención está dirigida a un copolímero heterofásico de propileno (RAHECO). Más precisamente, la presente invención está dirigida a un copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) que comprende una matriz (M) siendo un copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  y disperso allí un copolímero (EC) elastomérico de propileno. Así, la matriz (M) contiene inclusiones (finamente) dispersas que no son parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero (EC) elastomérico de propileno. De acuerdo con esta invención, el término "inclusión" indicará preferiblemente que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), donde dichas inclusiones son visibles por ejemplo mediante microscopía de alta resolución, como microscopía de electrones o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente, en DMTA puede identificarse la presencia de una estructura de varias fases, por la presencia de por lo menos dos distintas temperaturas de transición vítrea.

Preferiblemente, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende como componentes de polímero sólo el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  y el copolímero (EC) elastomérico de propileno. En otras palabras, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) puede contener aditivos adicionales pero no otro polímero en una cantidad que exceda 5.0 % en peso, más preferiblemente que exceda 3.0 % en peso, como exceder 1.0 % en peso, basado en el total de copolímero heterofásico de propileno (RAHECO). Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno que es un producto de reacción secundaria obtenido por la preparación del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO). De acuerdo con ello, se aprecia de manera particular que el presente copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) contenga sólo el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , el copolímero (EC) elastomérico de propileno y opcionalmente polietileno, en cantidades como las mencionadas en este párrafo.

El copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con esta invención está caracterizado por una moderada rata de flujo en fundido. De acuerdo con ello, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) tiene una rata de flujo en fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) en el intervalo de 2.5 a 200.0 g/10min, preferiblemente en el intervalo de 5.0 a 100.0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 8.0 a 80.0 g/10min, como en el intervalo de 8.0 a 50.0 g/10min.

Preferiblemente, se desea que el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) sea termomecánicamente estable. De acuerdo con ello, se prefiere que el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) tenga una temperatura de fusión dominante que represente más de 50% de la entalpía total de fusión, de por lo menos 135 °C, más preferiblemente en el intervalo de 137 a 155 °C, incluso más preferiblemente en el intervalo de 139 a 150°C.

Preferiblemente el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) tiene una temperatura T<sub>c</sub> de cristalización de como máximo 105 °C (si no tiene núcleos  $\alpha$ ) y una temperatura T<sub>c</sub> de cristalización de por lo menos 110 °C (si tiene núcleos  $\alpha$ ).

Como se mencionó anteriormente, la estructura de varias fases del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) (copolímero (EC) elastomérico de propileno disperso en la matriz (M)) puede ser identificada por la presencia de por lo menos dos distintas temperaturas de transición vítrea. La primera y más alta temperatura (T<sub>g</sub>(1)) de transición vítrea representa la matriz (M), es decir el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , mientras la segunda y menor temperatura (T<sub>g</sub>(2)) de transición vítrea refleja el copolímero elastomérico (E) de propileno del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

De acuerdo con ello, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con esta invención tiene una primera temperatura T<sub>g</sub>(1) de transición vítrea y una segunda temperatura T<sub>g</sub>(2) de transición vítrea, en la que dicha primera temperatura T<sub>g</sub>(1) de transición vítrea está por encima de la segunda temperatura T<sub>g</sub>(2) de transición vítrea, preferiblemente la diferencia entre la primera temperatura T<sub>g</sub>(1) de transición vítrea y la segunda temperatura T<sub>g</sub>(2) de transición vítrea es por lo menos 20 °C. Todavía más preferiblemente, la diferencia entre la primera temperatura T<sub>g</sub>(1) de transición vítrea y la segunda temperatura T<sub>g</sub>(2) de transición vítrea es por lo menos 24 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 20 a 45 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 24 a 40 °C. Preferiblemente la primera temperatura T<sub>g</sub>(1) de transición vítrea está en el intervalo de -5 a +12 °C y/o la segunda

temperatura Tg(2) de transición vítrea está en el intervalo de -45 a -25 °C.

Preferiblemente la segunda temperatura Tg(2) de transición vítrea es igual o inferior a -25 °C, más preferiblemente está en el intervalo de -45 a igual o menos de -25 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de -40 a -28 °C.

5 Además, se aprecia que el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con esta invención tenga adicionalmente una primera temperatura Tg(1) de transición vítrea (que representa la matriz (M) del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO)) en el intervalo de -5 a +12 °C, más preferiblemente en el intervalo de 0 a +10 °C, como en el intervalo +2 a +8 °C.

10 El copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con esta invención tiene preferiblemente núcleos  $\alpha$ , es decir comprende un agente de formación de núcleos  $\alpha$ . Incluso de modo más preferido, el presente copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) es libre de agentes formadores de núcleos  $\alpha$ . El agente de formación de núcleos  $\alpha$ , si está presente, es seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en

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

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

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

20 (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano (como se discute en más detalle posteriormente), y

(v) mezclas de ellos.

Generalmente, tales aditivos están disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 6ª edición, 2009 de Hans Zweifel (páginas 967 a 990).

25 El contenido de agente de formación de núcleos  $\alpha$  del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) es preferiblemente de hasta 5.0 % en peso. En una realización preferida, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) contiene no más de 3000 ppm, más preferiblemente de 1 a 2000 ppm de un agente de formación de núcleo  $\alpha$ , seleccionado en particular del grupo que consiste en dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibenciliden sorbitol), derivados de dibencilidensorbitol, preferiblemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) 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 ellos.

30 En una realización preferida, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) contiene un vinilcicloalcano, como vinilciclohexano (VCH), polímeros y/o polímeros de vinilalcano, como el agente preferido de formación de núcleos  $\alpha$ . Preferiblemente en esta realización, el copolímero de propileno contiene un vinilcicloalcano, como vinilciclohexano (VCH), polímero y/o polímero de vinilalcano, preferiblemente vinilciclohexano (VCH). Más preferiblemente la cantidad de vinilcicloalcanos, como vinilciclohexano (VCH), polímero y/o polímero de vinilalcanos, más preferiblemente de polímero de vinilciclohexano (VCH) en el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) no es mayor a 500 ppm, más preferiblemente de 1 a 200 ppm, más preferiblemente 5 a 100 ppm.

40 El agente de formación de núcleo  $\alpha$  puede ser introducido como un concentrado. De modo alternativo, algunos agentes de formación de núcleo  $\alpha$  como se define en la presente invención, pueden ser introducidos mediante tecnología BNT.

El agente de formación de núcleos  $\alpha$  puede ser introducido al copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), por ejemplo durante el proceso de polimerización del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) o puede ser incorporado al copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) en la forma de concentrado (MB) junto con por ejemplo un polímero vehículo.

45 En el caso de la realización de incorporación de un concentrado (MB), el concentrado (MB) contiene un agente de formación de núcleos  $\alpha$ , el cual es preferiblemente un agente polimérico de formación de núcleos  $\alpha$ , más preferiblemente un vinilcicloalcano, como vinilciclohexano (VCH), polímeros y/o polímeros de vinilalcano, preferiblemente polímero de vinilciclohexano (VCH), como se definió anteriormente o posteriormente, en una cantidad no mayor a 500 ppm, más preferiblemente de 1 a 200 ppm, y todavía más preferiblemente de 5 a 100 ppm, basado en el peso del concentrado (MB) (100 % en peso). En esta realización, más preferiblemente, dicho concentrado (MB) está presente en una cantidad no mayor a 10.0 % en peso, más preferiblemente no mayor a 5.0

% en peso y más preferiblemente no mayor a 3.5 % en peso, donde la cantidad preferida de concentrado (MB) es de 1.5 a 3.5 % en peso, basado en la cantidad total del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO). Más preferiblemente el concentrado (MB) comprende, preferiblemente consiste en el homopolímero o copolímero, preferiblemente homopolímero, de propileno al que se han formado núcleos  $\alpha$  de acuerdo con una tecnología BNT como se conoce en la técnica. Respecto a la tecnología BNT, se hace referencia a los documentos internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y particularmente WO 00/68315.

En otro aspecto preferido, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de esta invención tiene

a) un módulo de tracción medido de acuerdo con ISO 527-1 a 23°C de por lo menos 500 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 500 a 900 MPa, aún más preferiblemente en el intervalo de 520 a 800 MPa;

y/o

b) contenido de solubles en hexano determinado de acuerdo con el método de FDA sobre películas fundidas de 100  $\mu\text{m}$ , de menos de 3.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de más de 0.8 a menos de 3.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 2.8 % en peso.

El copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) comprende, aparte del propileno, también otros comonómeros. De acuerdo con ello, se prefiere que el contenido total de comonómero del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) esté en el intervalo de 12.0 a 35.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 15.0 a 30.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 18.0 a 28.0 % en peso, como en el intervalo de 19.0 a 25.0 % en peso.

Como se mencionó anteriormente y se explica en más detalle abajo, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) comprende una matriz (M) siendo un copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  y un copolímero (EC) elastomérico de propileno que comprende unidades que pueden derivarse de propileno y por lo menos etileno. De acuerdo con ello, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con esta invención es entendido como un polipropileno que comprende, preferiblemente consiste en, unidades que pueden derivarse de

(a) propileno,

(b) etileno,

y

(c)  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , preferiblemente  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_8$ , más preferiblemente por lo menos una, como una,  $\alpha$ -olefina seleccionada del grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, todavía más preferiblemente por lo menos una, como una,  $\alpha$ -olefina seleccionada del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno, todavía más preferiblemente 1-buteno y/o 1-hexeno, como 1-hexeno.

Así, cuando se especifica el contenido total de comonómero del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), se entiende la cantidad total de unidades (basado en el peso total del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO)) que pueden derivarse de etileno y  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , más preferiblemente que pueden derivarse de etileno y 1-buteno y/o 1-hexeno, como que pueden derivarse de etileno y 1-hexeno.

Preferiblemente el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con esta invención satisface preferiblemente la desigualdad (I), más preferiblemente la desigualdad (Ia), todavía más preferiblemente la desigualdad (Ib), aún más preferiblemente la desigualdad (Ic);

$$\frac{C_2(\text{total})}{C_x(\text{total})} > 1.0 \quad (\text{I});$$

$$15.0 \geq \frac{C_2(\text{total})}{C_x(\text{total})} > 2.5 \quad (\text{Ia});$$

$$12.0 \geq \frac{C_2(\text{total})}{C_x(\text{total})} \geq 5.0 \quad (\text{Ib});$$

$$11.0 \geq \frac{C_2(\text{total})}{C_x(\text{total})} \geq 7.5 \quad (\text{Ic});$$

en las que

$C_2(\text{total})$  es el contenido de etileno [en % en peso] del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

## ES 2 659 640 T3

Cx(total) es el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente contenido de 1-buteno y/o 1-hexeno, [en % en peso] del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

5 De acuerdo con ello, se prefiere que el contenido de etileno del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) esté en el intervalo de 12.0 a 33.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 15.0 a 30.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 16.0 a 25.0 % en peso.

10 De modo adicional o alternativo al contenido de etileno, se prefiere que el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente contenido de 1-buteno y/o 1-hexeno, como el contenido de 1-hexeno, del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) esté en el intervalo de 0.5 a 6.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 5.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1.2 a 4.5 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 4.0 % en peso.

La fracción (XCS) soluble en xileno frío medida de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) está en el intervalo de 10.0 a igual o menos de 40.0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 12.0 a 30.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 12.0 a 25.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 12.0 a 23.0 % en peso.

15 La parte remanente es la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO). De acuerdo con ello, la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) está en el intervalo de igual a o menos de 60.0 a 90.0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 70.0 a 88.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 75.0 a 88.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 77.0 a 88.0 % en peso.

20 El contenido total de comonomero, es decir contenido conjunto de etileno y  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) está en el intervalo de 3.0 a 12.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 4.0 a 10.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 5.0 a 9.5 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 5.5 a 9.0 % en peso.

25 Los comonomeros presentes en la fracción (XCI) insoluble en xileno frío son aquellos definidos anteriormente, es decir

(i) etileno

y

30 (ii)  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, más preferiblemente por lo menos una, como una,  $\alpha$ -olefina seleccionada del grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, todavía más preferiblemente por lo menos una, como una  $\alpha$ -olefina seleccionada del grupo consistente en 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno, todavía más preferiblemente 1-buteno y/o 1-hexeno, como 1-hexeno.

35 Preferiblemente el contenido de etileno de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) está en el intervalo de 2.0 a 11.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 3.0 a 9.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3.5 a 8.0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 4.0 a 7.0 % en peso, como en el intervalo de 4.5 a 6.5 % en peso.

40 Preferiblemente el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, por ejemplo el contenido de 1-buteno y/o contenido de 1-hexeno, de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) está en el intervalo de 0.5 a 6.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 5.5 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 5.0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1.8 a 4.5 % en peso, como en el intervalo de 2.0 a 4.0 % en peso.

De acuerdo con ello, se prefiere especialmente que el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) satisfaga la desigualdad (II), más preferiblemente la desigualdad (IIa), todavía más preferiblemente la desigualdad (IIb), aún más preferiblemente desigualdad (IIc);

$$\frac{C_2(XCI)}{C_x(XCI)} > 1.0 \quad (II)$$

$$3.0 > \frac{C_2(XCI)}{C_x(XCI)} > 1.0 \quad (IIa)$$

$$2.5 > \frac{C_2(XCI)}{C_x(XCI)} > 1.2 \quad (IIb)$$

$$2.0 > \frac{C2(XCI)}{Cx(XCI)} > 1.4 \quad (\text{IIc})$$

en las que

C2(XCI) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

- 5 Cx(XCI) es el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> [en % en peso], preferiblemente el contenido de 1-hexeno [en % en peso], de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

Respecto a la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) se prefiere especialmente lo siguiente.

- 10 Preferiblemente la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) tiene una viscosidad (IV) intrínseca medida de acuerdo con ISO 1628/1 (a 135 °C en decaleno) de por lo menos 1.2 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 1.2 a 2.5 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 1.4 a 2.2 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 2.0 dl/g. Adicionalmente, se prefiere que el contenido total de comonomero y/o contenido de etileno de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) esté en el intervalo de 60.0 a 90.0 % en peso, como en el intervalo de 70.0 a 85.0 % en peso.
- 15 Los comonomeros presentes en la fracción (XCS) soluble en xileno frío son aquellos definidos anteriormente, es decir

(i) etileno

y opcionalmente

- 20 (ii)  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, más preferiblemente por lo menos una, como una  $\alpha$ -olefina seleccionada del grupo consistente en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, todavía más preferiblemente por lo menos una, como una,  $\alpha$ -olefina seleccionada de entre el grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno, aún más preferiblemente 1-buteno y/o 1-hexeno, como 1-hexeno.

- 25 Adicionalmente, se prefiere que el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con la invención satisfaga la desigualdad (III), más preferiblemente la desigualdad (IIIa), todavía más preferiblemente la desigualdad (IIIb),

$$\frac{C(XCS)}{C(total)} \geq 1.5 \quad (\text{III});$$

$$6.0 \geq \frac{C(XCS)}{C(total)} \geq 2.0 \quad (\text{IIIa});$$

$$5.0 \geq \frac{C(XCS)}{C(total)} \geq 2.5 \quad (\text{IIIb});$$

en las que

- 30 C(XCS) es el contenido total de comonomero [en % en peso] de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

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

- 35 Adicionalmente o alternativamente a la desigualdad (III), se prefiere que el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) satisfaga la desigualdad (IV), más preferiblemente la desigualdad (IVa), todavía más preferiblemente la desigualdad (IVb), aún más preferiblemente la desigualdad (IVc),

$$\frac{C2(XCS)}{C2(total)} \geq 1.7 \quad (\text{IV})$$

$$8.0 \geq \frac{C2(XCS)}{C2(total)} \geq 2.0 \quad (\text{IVa})$$

$$7.0 \geq \frac{C2(XCS)}{C2(total)} \geq 3.0 \quad (\text{IVb})$$

$$6.0 \geq \frac{C2(XCS)}{C2(total)} \geq 3.5 \quad (\text{IVc})$$

en las que

C2(XCS) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

C2(total) es el contenido de etileno [en % en peso] del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

- 5 Adicionalmente, se prefiere que el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) satisfaga la desigualdad (V), más preferiblemente la desigualdad (Va), aún más preferiblemente la desigualdad (Vb),

$$\frac{C2(XCS)}{C(XCI)} \geq 4.5 \quad (V)$$

$$18.0 \geq \frac{C2(XCS)}{C(XCI)} \geq 5.0 \quad (Va)$$

$$15.0 \geq \frac{C2(XCS)}{C(XCI)} \geq 6.0 \quad (Vb)$$

10 en las que

C2(XCS) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

C(XCI) es el contenido total de comonomero [en % en peso], es decir el contenido de etileno y contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> conjuntamente, de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

- 15 En una realización específica preferida, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) satisface la desigualdad (VI), más preferiblemente la desigualdad (VIa), todavía más preferiblemente la desigualdad (VIb), aún más preferiblemente la desigualdad (VIc),

$$\frac{C2(XCS)}{C2(XCI)} \geq 5.0 \quad (VI)$$

$$25.0 \geq \frac{C2(XCS)}{C2(XCI)} \geq 8.0 \quad (VIa)$$

$$22.0 \geq \frac{C2(XCS)}{C2(XCI)} \geq 10.0 \quad (VIb)$$

$$20.0 \geq \frac{C2(XCS)}{C2(XCI)} \geq 12.0 \quad (VIc)$$

- 20

en las que

C2(XCS) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

C2(XCI) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

Finalmente, se prefiere que el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con la invención preferiblemente satisfaga la desigualdad (VII), más preferiblemente la desigualdad (VIIa), todavía más preferiblemente la desigualdad (VIIb),

- 30

$$\frac{C(total)}{XCS} \geq 1.0 \quad (VII)$$

$$2.0 \geq \frac{C(total)}{XCS} > 1.0 \quad (VIIa)$$

$$1.8 \geq \frac{C(total)}{XCS} > 1.1 \quad (VIIb)$$

en las que

- 35 C(XCS) es el contenido total de comonomero, es decir el contenido de etileno y contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>

conjuntamente, [en % en peso] del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

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

5 Adicionalmente al agente de formación de núcleos  $\alpha$ , el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) como se define en la presente invención puede contener, preferiblemente contiene, hasta 5.0 % en peso de aditivos, como antioxidantes, captadores de ácido, estabilizantes UV, así como ayudas de proceso, tales como agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo. Preferiblemente el contenido de aditivo (sin agentes formadores de núcleos  $\alpha$ ) está por debajo de 3.0 % en peso, como por debajo de 1.0 % en peso.

10 Como se mencionó anteriormente, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) comprende como componentes principales la matriz (M), siendo un copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  y el copolímero (EC) elastomérico de propileno disperso en dicha matriz (M). De acuerdo con ello, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) puede ser definido adicionalmente por estos componentes individuales, es decir por el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  y el copolímero (EC) elastomérico de propileno.

15 De acuerdo con ello, el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  de acuerdo con esta invención comprende unidades que pueden derivarse de (i) propileno y (ii) por lo menos una, preferiblemente una,  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , como 1-hexeno. Así, el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  comprende, consiste en monómeros que pueden formar copolímeros con propileno, es decir  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_{12}$ , en particular  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_8$ , como  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_6$ , por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste, en monómeros que pueden formar copolímeros con propileno, del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno. Más específicamente, el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  de esta invención comprende - aparte de propileno - unidades que pueden derivarse de 1-buteno y/o 1-hexeno, preferiblemente de 1-hexeno. En una realización preferida, el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  comprende unidades que pueden derivarse de propileno y 1-hexeno únicamente, es decir es un copolímero de propileno-1-hexeno ( $C_6$ -PP).

25 El contenido de comonómero, preferiblemente el contenido de  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , más preferiblemente el contenido de 1-buteno y/o 1-hexeno, como el contenido de 1-hexeno, del copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  está en el intervalo de 1.5 a 9.0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 6.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2.5 a 5.0 % en peso.

30 Preferiblemente el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  tiene una rata MFR<sub>2</sub> de flujo en fundido (230 °C) en el intervalo de 5.0 a 100.0 g/10min, preferiblemente en el intervalo de 10.0 a 80.0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 20.0 a 60.0 g/10min.

35 La fracción (XCS) soluble en xileno frío medida de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) del copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  preferiblemente es inferior a 10.0 % en peso, más preferiblemente está en el intervalo de 0.2 a igual a o menor de 7.0 % en peso, todavía más preferiblemente está en el intervalo de 0.8 a 5.0 % en peso, más preferiblemente está en el intervalo de 0.8 a 2.5 % en peso.

40 El copolímero (R-PP) de propileno comprende preferiblemente por lo menos dos fracciones de polímero, como dos o tres fracciones de polímero; por lo menos una de ellas es un copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ . Incluso de modo más preferido el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  comprende, preferiblemente consiste en, una primera fracción (PP1) de polipropileno y una segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ . Se prefiere especialmente que el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  comprenda, preferiblemente consista en, una primera fracción (PP1) de polipropileno y una segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , en la que el contenido de comonómero en la primera fracción (PP1) de polipropileno es a lo sumo 4.0 % en peso.

45 La relación en peso entre la primera fracción (PP1) de polipropileno, por ejemplo la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , y la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  [(PP1)/(C-PP2)] está en el intervalo de 30/70 a 70/30, más preferiblemente en el intervalo de 35/65 a 65/35, como en el intervalo de 40/60 a 55/45.

50 Se prefiere que la primera fracción (PP1) de polipropileno, por ejemplo la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , sea la fracción ligera en comonómero, por ejemplo la fracción ligera en  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , mientras la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  es la fracción rica en comonómero, por ejemplo la fracción rica en  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ . De acuerdo con ello, en una realización preferida el contenido de comonómero, como el contenido de  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , [en % en peso] en el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  es mayor que en la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ .

Así, se prefiere que la primera fracción (PP1) de polipropileno, por ejemplo la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, tenga un contenido más bien bajo de comonómero, por ejemplo contenido más bien bajo de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>.

5 De acuerdo con ello, se prefiere que la primera fracción (PP1) de polipropileno del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) sea

(a) una fracción de homopolímero (H-PP1) de propileno;

o

10 (b) una primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente dicha primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> tiene un contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> en el intervalo de 0.5 a 4.0 % en peso.

Se prefiere especialmente que la primera fracción (PP1) de polipropileno sea una primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, como se define aquí.

15 La expresión homopolímero de propileno, por ejemplo la primera (fracción) (H-PP1) de homopolímero de propileno, usada en la presente invención se relaciona con un polipropileno que consiste sustancialmente en, es decir más de 99.0 % molar, tal como por lo menos 99.5 % molar, todavía más preferiblemente de por lo menos 99.7 % molar, de unidades de propileno. En una realización preferida, sólo son detectables unidades de propileno en el homopolímero de propileno, por ejemplo la primera (fracción) (H-PP1) de homopolímero de propileno.

20 En el caso en que la primera fracción (PP1) de polipropileno sea una primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, comprende unidades que pueden derivarse de (i) propileno y (ii) por lo menos una, preferiblemente una,  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, como 1-hexeno. Así, la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> comprende, consiste en, monómeros que pueden formar copolímeros con propileno, es decir  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, como  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno, 25 1-octeno, que pueden formar copolímeros con propileno. Más específicamente, la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> de esta invención comprende - aparte de propileno - unidades que pueden derivarse de 1-buteno y/o 1-hexeno, preferiblemente de 1-hexeno. En una realización preferida, la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> comprende únicamente unidades que pueden derivarse de propileno y 1-hexeno, es decir es una primera fracción (C<sub>6</sub>-PP1) de copolímero de propileno-1-hexeno.

30 El contenido de comonómero, preferiblemente el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, más preferiblemente el contenido de 1-buteno y/o 1-hexeno, como el contenido de 1-hexeno, de la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> está en el intervalo de 0.5 a 4.0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 3.5 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0.7 a 3.0 % en peso.

35 Además se prefiere que la cantidad de la fracción (XCS) soluble en xileno frío de la primera fracción (PP1) de polipropileno, por ejemplo de la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, sea igual o inferior a 4.0 % en peso, más preferiblemente esté en el intervalo de 0.5 a 3.5 % en peso, todavía más preferiblemente esté en el intervalo de 0.8 a 2.5 % en peso.

40 Preferiblemente la primera fracción (PP1) de polipropileno, por ejemplo la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, tiene una rata MFR<sub>2</sub> de flujo en fundido (230 °C) en el intervalo de 5.0 a 100.0 g/10min, preferiblemente en el intervalo de 10.0 a 80.0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 20.0 a 60.0 g/10min.

45 La segunda fracción del copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> es una fracción de copolímero, es decir la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, que tiene un mayor contenido de comonómero, preferiblemente mayor contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, más preferiblemente mayor contenido de 1-buteno y/o 1-hexeno, como mayor contenido de 1-hexeno, que la primera fracción (PP1) de polipropileno.

50 Se prefiere especialmente que la diferencia en contenido de comonómero, preferiblemente el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, más preferiblemente el contenido de 1-buteno y/o 1-hexeno, como el contenido de 1-hexeno, entre el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> y la primera fracción (PP1) de polipropileno, por ejemplo la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, [(C-PP) - (PP1)] éste en por lo menos 1.5 % en peso; más preferiblemente en 1.5 a 6.0 % en peso, aún más preferiblemente en 1.5 a 4.0 % en peso, todavía más preferiblemente en 1.8 a 3.5 % en peso.

Así, se prefiere que la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> tenga un contenido

de comonómero, preferiblemente contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, más preferiblemente contenido de 1-buteno y/o 1-hexeno, como contenido de 1-hexeno, igual a o mayor a 2.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 15.0 % en peso, como 2.0 a 10.0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 3.0 a 8.0 % en peso.

5 De acuerdo con ello, se prefiere adicionalmente que el contenido de comonómero, preferiblemente el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, más preferiblemente el contenido de 1-buteno y/o 1-hexeno, como el contenido de 1-hexeno, entre la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> y la primera fracción (PP1) de polipropileno, por ejemplo la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, [(R-PP2) - (PP1)] difiera en por lo menos 2.5 % en peso, más preferiblemente en 2.5 a 10.0 % en peso, como en 3.0 a 10.0 % en peso, aún más preferiblemente en 3.0 a 8.0 % en peso, todavía más preferiblemente en 3.0 a 6.0 % en peso.

10 La segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> comprende unidades que pueden derivarse de (i) propileno y (ii) por lo menos una, preferiblemente una,  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, como 1-hexeno. Así, la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> comprende, consiste en, monómeros que pueden formar copolímeros con propileno, es decir  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, como  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste en monómeros del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, que pueden formar copolímeros con propileno. Más específicamente, la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> de esta invención comprende - aparte de propileno - unidades que pueden derivarse de 1-buteno y/o 1-hexeno, preferiblemente de 1-hexeno. En una realización preferida, la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> comprende únicamente unidades que pueden derivarse de propileno y 1-hexeno, es decir es una segunda fracción (C<sub>6</sub>-PP2) de copolímero de propileno-1-hexeno.

25 En una realización preferida en particular, el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> comprende, preferiblemente consiste en, la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> y la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en la que ambas fracciones comprenden, consisten en unidades que pueden derivarse de propileno y por lo menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, más preferiblemente de propileno y una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, aún más preferiblemente de propileno y 1-hexeno o de propileno y 1-buteno. En una realización específica preferida, el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> comprende, preferiblemente consiste en, la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> y la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en la que ambas fracciones comprenden, consisten en propileno y 1-hexeno únicamente.

Preferiblemente la relación en peso entre la matriz (M), es decir el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, y el copolímero (EC) elastomérico de propileno está en el intervalo de 15/1 a 2/1, más preferiblemente en el intervalo de 10/1 a 5/2, todavía más preferiblemente en el intervalo de 8/1 a 3/1.

35 De acuerdo con ello, en una realización preferida el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) comprende preferiblemente 65 a 95 % en peso, más preferiblemente 70 a 90 % en peso, de la matriz (M), es decir del copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, basado en el peso total del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

40 Adicionalmente, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) comprende preferiblemente 5 a 35 % en peso, más preferiblemente 10 a 30 % en peso, del copolímero (EC) elastomérico de propileno, basado en el peso total del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

45 Así, se valora que el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) comprende preferiblemente, más preferiblemente consiste en, 65 a 95 % en peso, más preferiblemente 70 a 90 % en peso, de la matriz (M), es decir del copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, y 5 a 35 % en peso, más preferiblemente 10 a 30 % en peso, del copolímero (EC) elastomérico de propileno, basado en el peso total del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

De acuerdo con ello, un componente adicional del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) es el copolímero (EC) elastomérico de propileno disperso en la matriz (M). El copolímero (EC) elastomérico de propileno comprende unidades que pueden derivarse de

(i) propileno y

50 (ii) etileno y opcionalmente por lo menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>.

De acuerdo con ello, el copolímero (EC) elastomérico de propileno comprende monómeros que pueden formar copolímeros con propileno, es decir etileno y opcionalmente por lo menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, como una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular etileno y opcionalmente una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero (EC) elastomérico de propileno comprende, especialmente consiste en, propileno,

etileno, y opcionalmente 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero (EC) elastomérico de propileno comprende - aparte de propileno - unidades que pueden derivarse de etileno y opcionalmente 1-hexeno. Así, en una realización el copolímero (EC) elastomérico de propileno comprende únicamente unidades que pueden derivarse de etileno y propileno, es decir es un caucho de etileno-propileno (EPR).

- 5 El contenido de comonomero, preferiblemente el contenido conjunto de etileno y  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , más preferiblemente el contenido de etileno, del copolímero (EC) elastomérico de propileno preferiblemente está en el intervalo de 40.0 a 95.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 40.0 a 90.0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 50.0 a 90.0 % en peso, como en el intervalo de 70.0 a 90.0 % en peso.

10 La presente invención no está dirigida solamente al presente copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) sino también a artículos, preferiblemente a un artículo seleccionado del grupo que consiste en bolsa (médica), artículo para empaque de alimentos, película, como película no orientada y botella. De acuerdo con ello, en una realización adicional, la presente invención está dirigida a un artículo especialmente a un artículo seleccionado de entre el grupo que consiste en bolsa (médica), artículo para empaque de alimentos, película, como película no orientada (es decir película fundida o película soplada, por ejemplo película soplada con aire enfriado), y botella, que comprenden por lo menos 70.0 % en peso, preferiblemente comprenden por lo menos 80.0 % en peso, más preferiblemente comprenden por lo menos 90.0 % en peso, todavía más preferiblemente comprenden por lo menos 95.0 % en peso, aún más preferiblemente comprenden por lo menos 99.0 % en peso, del presente copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

20 Se distingue entre películas orientadas y no orientadas (véase por ejemplo Polypropylene handbook, Nello Pasquini, 2a edición, Hanser). Las películas orientadas son típicamente películas orientadas en un eje o en dos ejes, mientras las películas no orientadas son películas fundidas o sopladas. De acuerdo con ello, una película no orientada no es halada de manera intensa en la dirección de la máquina y/o transversal, como se hace con la película orientada. Así, la película no orientada de esta invención no es una película orientada en un eje o en dos ejes. Preferiblemente la película no orientada de acuerdo con la presente invención es una película soplada o película fundida.

25 En una realización específica, la película no orientada es una película fundida o una película soplada con aire frío.

Preferiblemente la película no orientada tiene un espesor de 10 a 1000  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 20 a 700  $\mu\text{m}$ , como de 40 a 500  $\mu\text{m}$ .

30 La presente invención está dirigida también al uso del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) en la manufactura de un artículo seleccionado del grupo que consiste en bolsa (médica), sistemas para empaque de alimentos, películas, como películas no orientadas (es decir películas fundidas o películas sopladas, como películas sopladas con aire enfriado o películas sopladas apagadas con agua), y botellas.

35 El presente copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) es producido preferiblemente en un proceso de varias etapas que comprende por lo menos dos reactores, preferiblemente por lo menos tres reactores, conectados en serie.

De acuerdo con ello, el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con esta invención es producido mediante polimerización de:

40 (I) propileno y por lo menos una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , preferiblemente una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , más preferiblemente 1-buteno y/o 1-hexeno, como 1-hexeno, de modo que se forma la matriz (M) siendo el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ ; y a continuación la polimerización de

(II) propileno y etileno y opcionalmente por lo menos una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , preferiblemente propileno y etileno, en la fase gaseosa, de manera que se forma el copolímero (EC) elastomérico de propileno disperso en dicha matriz (M);

45 en la que preferiblemente ambos pasos (I) y (II) tienen lugar en presencia del mismo catalizador de sitio individual sólido en partículas, preferiblemente libre de un vehículo externo, más preferiblemente un catalizador que comprende (i) un complejo de la fórmula (I) como se define en detalle posteriormente.

Preferiblemente el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) es obtenido mediante un proceso de polimerización secuencial que comprende los pasos de

50 (a) polimerización en un primer reactor de (i) propileno y (ii) opcionalmente por lo menos una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , preferiblemente una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , más preferiblemente 1-buteno y/o 1-hexeno, como 1-hexeno, obteniendo con ello una primera fracción (PP1) de polipropileno, por ejemplo un primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ ,

(b) transferencia de dicha primera fracción (PP1) de polipropileno, preferiblemente dicha primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, a un segundo reactor,

(c) polimerización en dicho segundo reactor en presencia de la primera fracción (PP1) de polipropileno, preferiblemente en presencia de la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, de (i) propileno y (ii) por lo menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, más preferiblemente 1-buteno y/o 1-hexeno, como 1-hexeno, para obtener una segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, dicha primera fracción (PP1) de polipropileno, preferiblemente dicha primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, y dicha segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> forman la matriz (M), es decir el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>,

(d) transferencia de dicha matriz (M) a un tercer reactor,

(e) polimerización en dicho tercer reactor en presencia de la matriz (M), de propileno y etileno y opcionalmente por lo menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente propileno y etileno, para obtener un copolímero (EC) elastomérico de propileno, dicha matriz (M) y dicho copolímero (EC) elastomérico de propileno forman el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO),

en el que preferiblemente los pasos tienen lugar en presencia del mismo catalizador de sitio individual sólido en partículas, preferiblemente libre de un vehículo externo, más preferiblemente un catalizador que comprende (i) un complejo de la fórmula (I) como se define en detalle posteriormente.

Para realizaciones preferidas del copolímero heterofásico de propileno (HECO), el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, la primera fracción (PP1) de polipropileno, como la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, y el copolímero elastomérico (CE), se hace referencia a las definiciones dadas anteriormente.

El término "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero heterofásico de propileno (HECO) es producido en por lo menos dos, como tres reactores conectados en serie. De acuerdo con ello, el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor, un segundo reactor, y opcionalmente un tercer reactor. El término "proceso de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en caso en que el proceso consista en tres reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción en que el proceso total comprende por ejemplo un paso de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" es sólo una fórmula de cierre, en vista del proceso principal de polimerización.

El primer reactor es preferiblemente un reactor de pasta y puede ser cualquier reactor continuo o de tanque de lote simple agitado o reactor en circuito que opera a granel o en pasta. A granel indica una polimerización en un medio de reacción que comprende por lo menos 60 % (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de pasta es preferiblemente un reactor de circuito (a granel).

El segundo reactor y el tercer reactor son preferiblemente reactores en fase gaseosa. Tales reactores en fase gaseosa pueden ser cualquier reactor mezclado mecánicamente o de lecho fluido. Preferiblemente los reactores en fase gaseosa comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente, con velocidades de gas de por lo menos 0.2 m/sec. Así, se aprecia que el reactor en fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluido preferiblemente con un agitador mecánico.

Así, en una realización preferida, el primer reactor es un reactor en pasta, como reactor de circuito, mientras el segundo reactor y el tercer reactor son reactores de fase gaseosa (GPR). De acuerdo con ello, para el presente proceso se usan por lo menos tres, preferiblemente tres reactores de polimerización, es decir un reactor de pasta, como reactor de circuito, un primer reactor en fase gaseosa y un segundo reactor en fase gaseosa, conectados en serie. Si se requiere, antes del reactor de pasta se coloca un reactor de prepolimerización.

Un proceso preferido de varias etapas es un proceso de "fase gaseosa en circuito", tal como fue desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito por ejemplo en la literatura de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315.

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

Preferiblemente, en el proceso presente para producir el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), como se definieron anteriormente las condiciones para el primer reactor, es decir el reactor de pasta como un reactor de circuito, puede ser como sigue:

-la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 110 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C, más preferiblemente entre 65 y 95 °C,

- la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar a 70 bar,
- puede agregarse hidrógeno para controlar la masa molar, de una manera de por sí conocida.

A continuación, se transfiere la mezcla de reacción del primer reactor al segundo reactor, es decir el reactor de fase gaseosa, donde las condiciones son preferiblemente como sigue:

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

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

-puede agregarse hidrógeno para controlar la masa molar, de una manera de por sí conocida.

La condición en el tercer reactor es similar al segundo reactor.

El tiempo de residencia puede variar en los tres reactores.

- 10 En una realización del proceso para producir el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), el tiempo de residencia en el reactor a granel, por ejemplo de circuito está en el intervalo 0.1 a 2.5 horas, por ejemplo 0.15 a 1.5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa en general será 0.2 a 6.0 horas, como 0.3 a 4.0 horas.

- 15 Si se desea, puede efectuarse la polimerización de una manera conocida bajo condiciones supercríticas en el primer reactor, es decir en el reactor de pasta, como en el reactor de circuito, y/o como un modo de condensado en los reactores de fase gaseosa.

a continuación, se define en más detalle el componente de catalizador. Preferiblemente el catalizador comprende (i) un complejo de la fórmula (I):

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

- 20 
$$R_n(Cp')_2MX_2 \text{ (I)}$$

en la que

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

cada "X" es independientemente un ligando monovalente aniónico  $\sigma$ ,

- 25 cada "Cp' " es un ligando orgánico tipo ciclopentadienilo seleccionado independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido, y fluorenilo sustituido o no sustituido, donde dichos ligandos orgánicos están coordinados al metal (M) de transición,

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

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

(ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo compuesto de Al o boro.

- 30 En una realización específica, el catalizador de sitio individual sólido en partículas tiene una porosidad medida de acuerdo con ASTM 4641 de menos de 1.40 ml/g y/o un área superficial medida de acuerdo con ASTM D 3663 menor a 25 m<sup>2</sup>/g.

- 35 Preferiblemente, el catalizador de sitio individual sólido en partículas tiene un área superficial inferior a 15 m<sup>2</sup>/g, todavía menor a 10 m<sup>2</sup>/g y más preferido menor a 5 m<sup>2</sup>/g, que es el límite de medición más bajo. El área superficial de acuerdo con esta invención es medida de acuerdo con ASTM D 3663 (N<sub>2</sub>).

De modo alternativo o adicional, se aprecia que el catalizador de sitio individual sólido en partículas tenga una porosidad inferior a 1.30 ml/g y más preferiblemente inferior a 1.00 ml/g. La porosidad ha sido medida de acuerdo con ASTM 4641 (N<sub>2</sub>). En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado de acuerdo con ASTM 4641 (N<sub>2</sub>).

- 40 Además, el catalizador de sitio individual sólido en partículas tiene típicamente un tamaño promedio de partícula no mayor a 500  $\mu$ m, es decir preferiblemente en el intervalo de 2 a 500  $\mu$ m, más preferiblemente 5 a 200  $\mu$ m. Se prefiere en particular que el tamaño promedio de partícula sea inferior a 80  $\mu$ m, todavía más preferiblemente inferior a 70  $\mu$ m. Un intervalo preferido para el tamaño promedio de partícula es 5 a 70  $\mu$ m, o incluso 10 a 60  $\mu$ m.

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

(Zr).

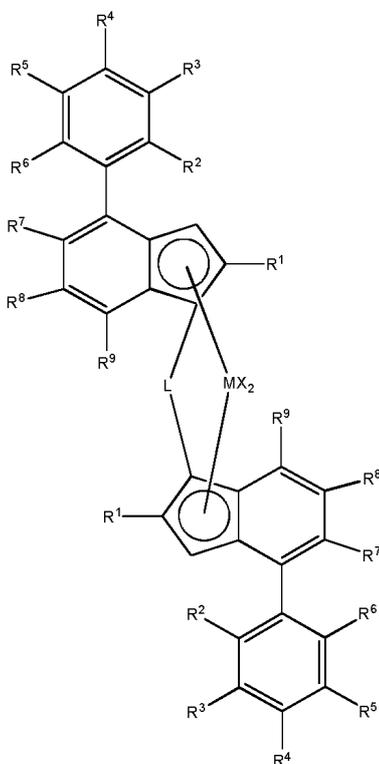
En la totalidad de la extensión, el término "ligando  $\sigma$ " es entendido de una forma conocida, es decir un grupo unido al metal vía un enlace sigma. Así, los ligandos "X" aniónicos pueden ser independientemente halógenos o ser seleccionados de entre el grupo que consiste en grupos R', OR', SiR'<sup>3</sup>, OSiR'<sup>3</sup>, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCOR', SR', NR'<sub>2</sub> o PR'<sub>2</sub> en los que R' es independientemente hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, cíclico o acíclico, alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, arilalquenilo C<sub>8</sub> a C<sub>20</sub>, en el cual el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14 a 16. En una realización preferida, los ligandos "X" aniónicos son idénticos y son halógeno, como Cl, o metilo o bencilo.

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

El/los ligando(s) tipo ciclopentadienilo sustituido(s) puede(n) tener uno o más sustituyentes que son seleccionados del grupo que consiste en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, como cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>20</sub> sustituido con alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> sustituido con cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>20</sub> en el que el residuo cicloalquilo está sustituido por alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub> que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomo(s) en el fragmento de anillo, heteroarilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, -SiR'<sup>3</sup>, -SR', -PR'<sub>2</sub> o -NR'<sub>2</sub>, donde cada R' es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, o arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>) o por ejemplo en el caso de -NR'<sub>2</sub>, los dos sustituyentes R' pueden formar un anillo, por ejemplo anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.

20 Además "R" de la fórmula (I) es preferiblemente un puente de 1 a 4 átomos, donde tales átomos son independientemente átomos de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), donde cada uno de los átomos del puente puede portar independientemente sustituyentes tales como hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, tri(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)sililo, tri(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>)siloxi y más preferiblemente "R" es un puente de un átomo como por ejemplo -SiR'<sup>3</sup>, en el que cada R'<sup>3</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilarilo o arilalquilo, o residuo tri(C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> alquil)sililo, tal como trimetilsililo, o los dos R'<sup>3</sup> pueden ser parte de un sistema de anillo que incluye el átomo puente Si.

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



en la que

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

X son ligandos con un enlace  $\sigma$  al metal "M", preferiblemente aquellos como se definió anteriormente para la fórmula (I),

preferiblemente cloro (Cl) o metilo ( $\text{CH}_3$ ), prefiriéndose especialmente el primero,

5  $R^1$  son iguales o diferentes uno de otro, preferiblemente iguales, y son seleccionados del grupo que consiste en alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  lineal saturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  lineal insaturado, alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  ramificado saturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  ramificado insaturado, cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{20}$ , arilo  $C_6$  a  $C_{20}$ , alquilarilo  $C_7$  a  $C_{20}$ , y arilalquilo  $C_7$  a  $C_{20}$ , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

10 preferiblemente son iguales o diferentes uno de otro, preferiblemente iguales, y son hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{10}$  lineal o ramificado, más preferiblemente son iguales o diferentes uno de otro, preferiblemente iguales, y son alquilo  $C_1$  a  $C_6$  lineal o ramificado,

$R^2$  a  $R^6$  son iguales a o diferentes uno de otro y son seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  lineal saturado, alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  lineal insaturado, alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  ramificado saturado, alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  ramificado insaturado, cicloalquilo  $C_3$ - $C_{20}$ , arilo  $C_6$ - $C_{20}$ , alquilarilo  $C_7$ - $C_{20}$ , y arilalquilo  $C_7$ - $C_{20}$ , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

15 preferiblemente son iguales o diferentes uno de otro y son hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{10}$  lineal o ramificado, más preferiblemente son iguales o diferentes uno de otro y son alquilo  $C_1$  a  $C_6$  lineal o ramificado,

20  $R^7$  y  $R^8$  son iguales a o diferentes uno de otro y seleccionados de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  lineal saturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  lineal insaturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  ramificado saturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  ramificado insaturado, cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{20}$ , arilo  $C_6$  a  $C_{20}$ , alquilarilo  $C_7$  a  $C_{20}$ , arilalquilo  $C_7$  a  $C_{20}$ , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),  $\text{SiR}^{10}_3$ ,  $\text{GeR}^{10}_3$ ,  $\text{OR}^{10}$ ,  $\text{SR}^{10}$  y  $\text{NR}$ , en la que

25  $R^{10}$  es seleccionado del grupo que consiste en alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  lineal saturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  lineal insaturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  ramificado saturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  ramificado insaturado, cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{20}$ , arilo  $C_6$  a  $C_{20}$ , alquilarilo  $C_7$  a  $C_{20}$ , y arilalquilo  $C_7$  a  $C_{20}$ , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), y/o

$R^7$  y  $R^8$  son opcionalmente parte de un sistema de anillo  $C_4$  a  $C_{20}$  de carbono junto con los carbonos indenilo a los cuales están unidos, preferiblemente un anillo  $C_5$ , opcionalmente un átomo de carbono puede estar sustituido por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

30  $R^9$  son iguales o diferentes uno de otro y seleccionados de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  lineal saturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  lineal insaturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  ramificado saturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  ramificado insaturado, cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{20}$ , arilo  $C_6$  a  $C_{20}$ , alquilarilo  $C_7$  a  $C_{20}$ , arilalquilo  $C_7$  a  $C_{20}$ ,  $\text{OR}^{10}$ , y  $\text{SR}^{10}$ ,

preferiblemente  $R^9$  son iguales o diferentes uno de otro y son H o  $\text{CH}_3$ , en los que

$R^{10}$  es definido como anteriormente,

35 L es un grupo bivalente puente entre los dos ligandos indenilo, preferiblemente es una unidad  $\text{C}_2\text{R}^{11}_4$  o un  $\text{SiR}^{11}_2$  o  $\text{GeR}^{11}_2$ ,

en la que,

40  $R^{11}$  es seleccionado del grupo que consiste en H, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  lineal saturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  lineal insaturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  ramificado saturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  ramificado insaturado, cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{20}$ , arilo  $C_6$  a  $C_{20}$ , alquilarilo  $C_7$  a  $C_{20}$  o arilalquilo  $C_7$  a  $C_{20}$ , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferiblemente  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$ , o  $\text{SiF}_2$ ,

en la que  $\text{C}_6\text{H}_{11}$  es ciclohexilo.

Preferiblemente, el compuesto de metal de transición de la fórmula (II) es simétrico C2 o pseudosimétrico C2. Respecto a la definición de simetría, se hace referencia a Resconi et al. Chemical Reviews, 2000, vol. 100, No. 4 1263 y las preferencias aquí citadas.

45 Preferiblemente, los residuos  $R^1$  son iguales o diferentes uno de otro, más preferiblemente iguales, y son seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  lineal saturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  lineal insaturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  ramificado saturado, alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  ramificado insaturado y arilalquilo  $C_7$  a  $C_{12}$ . Incluso más preferiblemente los residuos  $R^1$  son iguales o diferentes uno de otro, más preferiblemente iguales, y son seleccionados del grupo que consiste en alquilo  $C_1$  a  $C_6$  lineal saturado, alquilo  $C_1$  a  $C_6$  lineal insaturado, alquilo  $C_1$

a C<sub>6</sub> ramificado saturado, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> ramificado insaturado y arilo alquilo C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub>. Aún más preferiblemente los residuos R<sup>1</sup> son iguales o diferentes uno de otro, más preferiblemente iguales, y seleccionados del grupo que consiste en hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> lineal o ramificado, tal como por ejemplo metilo o etilo.

5 Preferiblemente, los residuos R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> son iguales o diferentes uno de otro y son alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> lineal saturado o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> ramificado saturado. Incluso más preferiblemente los residuos R<sup>2</sup> a R<sup>6</sup> son iguales o diferentes uno de otro, más preferiblemente iguales, y son seleccionados del grupo que consiste en metilo, etilo, iso-propilo y tert-butilo.

10 Preferiblemente, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son iguales o diferentes uno de otro y son seleccionados de entre hidrógeno y metilo, o son parte de un anillo de 5 metilenos que incluye los dos carbonos del anillo indenilo a los cuales están unidos. En otra realización preferida, R<sup>7</sup> es seleccionado de OCH<sub>3</sub> y OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, y R<sup>8</sup> es tert-butilo.

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

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

15 En un tercera realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-tert-butilindenil)zirconio.

Como un requerimiento adicional, el catalizador de sitio individual sólido en partículas de acuerdo con esta invención tiene que incluir un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo compuesto de Al o boro.

20 Se prefieren especialmente los cocatalizadores de borato de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H:B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C:B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> o Ni(CN)<sub>4</sub>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub><sup>2-</sup>. En el documento WO2013/007650 se describen cocatalizadores adecuados.

Son ejemplos de cocatalizadores de Al los compuestos orgánicos de aluminio, tales como compuestos de aluminóxano.

25 Tales compuestos de Al, preferiblemente aluminóxanos, pueden ser usados como el único compuesto en el cocatalizador o junto con otro(s) compuesto(s) de cocatalizador. Así, además o adicionalmente a los compuestos de Al, es decir los aluminóxanos, pueden usarse otros compuestos de cocatalizador que forman complejo de catión, como compuestos de boro. Dichos cocatalizadores están disponibles comercialmente o pueden ser preparados de acuerdo con la literatura de la técnica previa. Sin embargo, preferiblemente en la manufactura de sistema de catalizador sólido, como cocatalizador sólo se emplean compuestos de Al.

30 En particular los cocatalizadores preferidos son los aluminóxanos, en particular los alquilaluminóxanos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, más particularmente metilaluminóxanos (MAO).

35 Preferiblemente, el compuesto de organo-zirconio o compuesto de organo-hafnio de la fórmula (I) o (II) y el cocatalizador del catalizador de sitio individual sólido en partículas representan por lo menos 70 % en peso, más preferiblemente por lo menos 80 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 90 % en peso, todavía más preferiblemente por lo menos 95 % en peso del catalizador de sitio individual sólido en partículas. Así, se aprecia que el catalizador de sitio individual sólido en partículas se caracteriza porque es autoportado, es decir no comprende ningún material de soporte catalíticamente inerte, como por ejemplo sílice, alúmina o MgCl<sub>2</sub> o material polimérico poroso, que es usado comúnmente de otro modo en sistemas de catalizadores heterogéneos, es decir el catalizador no está soportado sobre soporte externo o material vehículo. Como una consecuencia de ello, el catalizador de sitio individual sólido en partículas es autoportado y tiene un área superficial más bien baja.

40 En una realización, el catalizador de sitio individual sólido en partículas es obtenido por la tecnología de solidificación en emulsión, cuyos principios básicos están descritos en el documento WO 03/051934.

Por ello, el catalizador de sitio individual sólido en partículas está preferiblemente en la forma de partículas sólidas de catalizador, obtenibles mediante un proceso que comprende los pasos de

- 45 a) preparación de una solución de uno o más componentes de catalizador;
- b) dispersión de dicha solución en un segundo solvente para formar una emulsión, en la cual dicho uno o más componentes de catalizador están presentes en las gotas de la fase dispersa,
- c) solidificación de dicha fase dispersa para convertir dichas gotas en partículas sólidas y opcionalmente recuperación de dichas partículas para obtener dicho catalizador.

Preferiblemente, un primer solvente, más preferiblemente un primer solvente orgánico, es usado para formar dicha solución. Todavía más preferiblemente el solvente orgánico es seleccionado del grupo que consiste en un alcano lineal, alcano cíclico, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

5 Además, el segundo solvente que forma la fase continua es un solvente inerte hacia un componente de catalizador, el segundo solvente puede ser inmiscible hacia la solución de los componentes de catalizador, por lo menos bajo las condiciones (como temperatura) durante el paso de dispersión. El término "inmiscible con la solución de catalizador" indica que el segundo solvente (fase continua) es completamente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir no completamente miscible con la fase dispersa de la solución.

10 Preferiblemente, el solvente inmiscible comprende un solvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado de él, todavía más preferiblemente el solvente inmiscible comprende un hidrocarburo semi-, altamente- o perfluorado y/o un derivado funcionalizado de él. En particular se prefiere que dicho solvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado de él, preferiblemente perfluoroalcanos C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>, -alquenos o -cicloalcanos, más preferido perfluoro-alcanos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, -alquenos o -cicloalcanos, particularmente preferidos perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro(metilciclohexano) o perfluoro (1,3-dimetilciclohexano) o una mezcla de ellos.

Además, se prefiere que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersa sea un sistema de dos o más fases como se conoce en la técnica. Puede usarse un emulsificante para formar y estabilizar la emulsión. Después de la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador es formado *in situ* a partir de los componentes de catalizador en dicha solución.

20 En principio, el agente emulsificante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tiene ningún efecto adverso en la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsificante puede ser por ejemplo un tensioactivo a base de hidrocarburos opcionalmente interrumpidos con (un) heteroátomo(s), preferiblemente hidrocarburos halogenados que tienen opcionalmente un grupo funcional, preferiblemente hidrocarburos semi-, altamente- o perfluorados, como se conoce en la técnica. De modo alternativo, el agente emulsificante puede ser preparado durante la preparación de la emulsión, por ejemplo mediante reacción de un precursor de tensioactivo con un compuesto de la solución de catalizador. Dicho precursor de tensioactivo puede ser un hidrocarburo halogenado con por lo menos un grupo funcional, por ejemplo un alcohol C<sub>1</sub>-n (de modo adecuado C<sub>4</sub>-<sub>30</sub> o C<sub>5</sub>-<sub>15</sub>) altamente fluorado (por ejemplo heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxidos (por ejemplo óxido de propeno) o éster de acrilato que reacciona por ejemplo con un componente de cocatalizador, tal como aluminóxano para formar el "verdadero" tensioactivo.

30 En principio, puede usarse cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas de las gotas dispersas. De acuerdo con una realización preferible, la solidificación es ejecutada por un tratamiento de cambio de temperatura. Por ello la emulsión es sometida a un cambio gradual de temperatura de hasta 10 °C/min, preferiblemente 0.5 a 6 °C/min y más preferiblemente 1 a 5 °C/min. Incluso de modo más preferido, la emulsión es sometida a un cambio de temperatura de más de 40 °C, preferiblemente más de 50 °C dentro de menos de 10 segundos, preferiblemente menos de 6 segundos.

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

40 Todos o parte de los pasos de preparación pueden ser hechos de una manera continua. Se hace referencia al documento WO 2006/069733 que describe los principios de tales métodos de preparación continuos o semicontinuos de los tipos de catalizador sólido, preparados mediante el método de emulsión/solidificación.

Los componentes de catalizador descritos anteriormente son preparados de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 01/48034.

45 A continuación se ilustra en más detalle la presente invención, por medio de ejemplos.

## Ejemplos

### 1. Métodos de medición

50 A menos que se defina de otro modo, las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación son válidas para la descripción general anterior de la invención, así como para los ejemplos posteriores. Cálculo de contenido de comonomero de la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>:

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

en la que

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>,

5 w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>,

C(PP1) es el contenido de comonómero [en % en peso] de la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>,

C(PP) es el contenido de comonómero [en % en peso] de la fracción de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> (C-PP),

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

Cálculo del contenido de solubles (XCS) en xileno frío de la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>:

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

15 en la que

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>,

w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>,

20 XS(PP1) es el contenido de solubles (XCS) en xileno frío [en % en peso] de la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>,

XS(PP) es el contenido de solubles (XCS) en xileno frío [en % en peso] del copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>,

25 XS(PP2) es el contenido calculado de solubles (XCS) en xileno frío [en % en peso] de la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>.

Cálculo de la rata MFR<sub>2</sub> de flujo en fundido (230 °C) de la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>:

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

en la que

30 w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>,

w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>,

35 MFR(PP1) es la rata MFR<sub>2</sub> de flujo en fundido (230 °C) [en g/10min] de la primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>,

MFR(PP) es la rata MFR<sub>2</sub> de flujo en fundido (230 °C) [en g/10min] del copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>,

MFR(PP2) es la rata calculada MFR<sub>2</sub> de flujo en fundido (230 °C) [en g/10min] de la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>.

40 Cálculo del contenido de comonómero del copolímero (EC) elastomérico de propileno, respectivamente:

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

en la que

w(PP) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción (C-PP) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, es decir polímero producido en el primer y segundo reactor (R1 + R2),

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

C(PP) es el contenido de comonómero [en % en peso] del copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, es decir contenido de comonómero [en % en peso] del polímero producido en el primero y segundo reactor (R1 + R2),

C(RAHECO) es el contenido de comonómero [en % en peso] del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO),

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

MFR<sub>2</sub> (230 °C) es medida de acuerdo con ISO 1133 (230 °C, 2.16 kg de carga).

Promedio aritmético de peso molecular (Mn), promedio ponderado de peso molecular (Mw) y distribución de peso molecular (MWD)

son determinados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

15 El promedio ponderado de peso molecular Mw y la distribución de peso molecular (MWD = Mw/Mn en la que Mn es el promedio aritmético de peso molecular y Mw es el promedio ponderado de peso molecular) es medido mediante un método basado en ISO 16014-1:2003 y ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 x TSK columnas de gel (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L de 2,6-di tert butil-4-metilfenol) como solvente a  
20 145 °C y con una rata de flujo constante de 1 mL/min. Se inyectaron 216.5  $\mu$ L de solución de muestra por análisis. El conjunto de columna fue calibrado usando calibración relativa con 19 estándares de poliestireno (PS) MWD estrecho en el intervalo de 0.5 kg/mol a 11 500 kg/mol y un conjunto de estándares bien caracterizados de polipropileno amplio. Todas las muestras fueron preparadas disolviendo 5 - 10 mg de polímero en 10 mL (a 160 °C) de TCB estabilizado (el mismo de la fase móvil) y manteniendo por 3 horas con agitación continua antes de colocar  
25 la muestra dentro del instrumento GPC.

Contenido de comonómero por espectroscopía RMN

Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa, para cuantificar la tacticidad, regio-regularidad y contenido de comonómero de los polímeros.

30 Espectro cuantitativo de RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} registrado en el estado fundido usando un espectrómetro RMN Bruker Advance III 500 operando a 500.13 y 125.76 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando una cabeza de sonda de giro de ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizada para <sup>13</sup>C a 180°C usando nitrógeno gaseoso para toda la neumática. Se empacaron aproximadamente 200 mg de material dentro de un rotor MAS de zirconio de 7 mm de diámetro externo y giraron a 4 kHz. Este ajuste fue elegido primariamente por la elevada sensibilidad necesaria para rápida identificación y cuantificación exacta. Se empleó excitación estándar  
35 de pulso simple utilizando el NOE con retardos cortos de reciclaje y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT. Se adquirió un total de 1024 (1k) transitorios por espectro.

Se procesaron espectros cuantitativos RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. En todos los desplazamientos químicos se hizo referencia interna a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21.85 ppm.

40 Se observaron señales características correspondientes a regiodefectos y comonómero.

Se cuantificó la distribución de tacticidad a través de la integración de la región metilo entre 23.6-19.7 ppm haciendo corrección para cualquier sitio relacionado con las estereosecuencias de interés. Específicamente, se hizo corrección a la influencia de regiodefectos y comonómero en la cuantificación de la distribución de tacticidad, mediante sustracción de integrales de regiodefectos y de comonómeros representativos, de las regiones integrales  
45 específicas de las estereosecuencias.

La isotacticidad fue determinada al nivel de tríada y se reportó como el porcentaje de secuencias de tríada isotáctica (mm) respecto a todas las secuencias de tríada:

$$[\text{mm}] \% = 100 * ( \text{mm} / ( \text{mm} + \text{mr} + \text{rr} ) )$$

donde mr representa la suma de las secuencias de tríada mr y rm reversibles.

La presencia de regiodefectos 2,1 eritro fue indicada por la presencia de los dos sitios metilo en 17.7 y 17.2 ppm y confirmada por otros sitios característicos.

No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos.

- 5 La cantidad de regiodefectos 2,1 eritro fue cuantificada usando el promedio de la integral de los dos sitios metilo característicos en 17.7 y 17.2 ppm:

$$P_{21e} = ( I_{e6} + I_{e8} ) / 2$$

- 10 Se cuantificó la cantidad de propeno primario inserto en 1,2 con base en la región metilo con corrección emprendida para sitios incluidos en esta región, no relacionados con inserción primaria y para sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

Se cuantificó la cantidad total de propeno como la suma de propeno primario inserto (1,2) y todos los otros regiodefectos presentes:

$$P_{total} = P_{12} + P_{21e}$$

- 15 El porcentaje molar de regiodefectos 2,1 eritro fue cuantificado respecto a todo el propeno:

$$[21e] \text{ mol\%} = 100 * ( P_{21e} / P_{total} )$$

Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de alpha-olefina C<sub>5-12</sub>. Se cuantificó la cantidad de alpha-olefina C<sub>5-12</sub> aislada incorporada en secuencias PPC<sub>5-12</sub>PP, usando la integral de los correspondientes sitios que responden por el número de sitios de reporte por comonomero.

- 20 Se cuantificó la cantidad de 1-hexeno aislado incorporado en secuencias de PFPP, usando la integral de los sitios αB<sub>4</sub> en 44.1 ppm que responden por el número de sitios de reporte por comonomero:

$$H = I[\alpha B4] / 2$$

Sin observarse sitios indicativos de incorporación consecutiva, el contenido total de comonomero de 1-hexeno, fue calculado solamente sobre esta cantidad:

- 25  $H_{total} = H$

Se cuantificó la cantidad de 1-octeno aislado incorporado en secuencias de PPOPP, usando la integral de los sitios αB<sub>6</sub> a 44.0 ppm, que responden por el número de sitios de reporte por comonomero:

$$O = I[\alpha B6] / 2$$

- 30 Sin observarse sitios indicativos de incorporación consecutiva, el contenido total de comonomero de 1-octeno fue calculado solamente sobre esta cantidad:

$$O_{total} = O$$

Se observaron señales características que corresponden a la incorporación de etileno. Se cuantificó la cantidad de etileno aislado incorporado en secuencias PPEPP, usando la integral de los sitios Sαγ a 37.8 ppm, que responden por el número de sitios de reporte por comonomero:

- 35  $E = I[S\alpha\gamma] / 2$

Se cuantificó la cantidad de etileno incorporado de manera consecutiva en secuencias PPEEPP, usando la integral del sitio Sβδ a 26.9 ppm, que responde por el número de sitios de reporte por comonomero:

$$EE = IS\beta\delta$$

- 40 Se cuantificaron sitios indicativos de incorporación de tipos adicionales de etileno, por ejemplo PPEPEPP y PPEEEPP, de señales características como EPE y EEE y que responden de un modo similar como secuencias PPEEPP. Se calculó el contenido total de comonomero de etileno, con base en la suma de etileno aislado, consecutivo y no incorporado de modo consecutivo:

## ES 2 659 640 T3

$$E_{\text{total}} = E + EE + EPE + EEE$$

La fracción molar total de comonomero en el polímero fue calculada como:

$$f_E = ( E_{\text{total}} / ( E_{\text{total}} + P_{\text{total}} + C_{5-12; \text{total}} ) )$$

$$f_{C_{5-12}} = ( E_{\text{total}} / ( E_{\text{total}} + P_{\text{total}} + C_{5-12; \text{total}} ) )$$

- 5 El porcentaje molar de incorporación de comonomero en el polímero fue calculado a partir de la fracción molar, de acuerdo con:

$$[C_{5-12}] \% \text{ en mol} = 100 * f_{C_{5-12}}$$

$$[E] \% \text{ en mol} = 100 * f_E$$

El porcentaje en peso de incorporación de 1-hexeno y etileno en el polímero fue calculado a partir de la fracción molar, de acuerdo con:

$$[H] \% \text{ en peso} = 100 * ( f_H * 84.16 ) / ( ( f_E * 28.05 ) + ( f_H * 84.16 ) + ( (1 - (f_E + f_H)) * 42.08 ) )$$

$$[E] \% \text{ en peso} = 100 * ( f_E * 28.05 ) / ( ( f_E * 28.05 ) + ( f_H * 84.16 ) + ( (1 - (f_E + f_H)) * 42.08 ) )$$

10

El porcentaje en peso de incorporación de 1-octeno y etileno en el polímero fue calculado a partir de la fracción molar, de acuerdo con:

$$[O] \% \text{ en peso} = 100 * ( f_O * 112.21 ) / ( ( f_E * 28.05 ) + ( f_O * 112.21 ) + ( (1 - (f_E + f_O)) * 42.08 ) )$$

$$[E] \% \text{ en peso} = 100 * ( f_E * 28.05 ) / ( ( f_E * 28.05 ) + ( f_O * 112.21 ) + ( (1 - (f_E + f_O)) * 42.08 ) )$$

La viscosidad intrínseca es medida de acuerdo con DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decaleno a 135 °C).

- 15 Los solubles en xileno (XCS, % en peso): contenido de solubles (XCS) en xileno frío es determinado a 25 °C de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 2005-07-01. La parte que permanece insoluble es la fracción (XCI) insoluble en xileno frío.

20 La fracción extraíble en hexano es determinada de acuerdo con el método FDA (Registro Federal, título 21, capítulo 1, parte 177, sección 1520, véase Anexo B) sobre películas fundidas de 100 µm de espesor producidas sobre una línea de película fundida de una capa, con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura de rodillo de enfriamiento de 20°C. La extracción fue realizada a una temperatura de 50°C y un tiempo de extracción de 30 min.

25 Temperatura ( $T_m$ ) de fusión y calor ( $H_f$ ) de fusión, temperatura ( $T_c$ ) de cristalización y calor ( $H_c$ ) de cristalización: medidos por calorimetría de barrido diferencial (DSC) con Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. La DSC es corrida de acuerdo con ISO 11357-3:1999 en un ciclo de calor/frío/calor con una rata de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210 °C. La temperatura de cristalización y el calor ( $H_c$ ) de cristalización son determinados del paso de enfriamiento, mientras la temperatura de fusión y el calor ( $H_f$ ) de fusión son determinados del segundo paso de calentamiento. Todos los materiales tienen más de un punto de fusión, pero uno dominante que representa más de 50 % de la entalpía total de fusión.

30 La temperatura  $T_g$  de transición vítrea es determinada mediante análisis mecánico dinámico de acuerdo con ISO 6721-7. Las mediciones son hechas en modo de torsión sobre muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm<sup>3</sup>) entre -100 °C y +150 °C con una rata de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

35 El módulo de tracción en dirección de la máquina y transversal, fue determinado de acuerdo con ISO 527-1 a 23°C sobre películas fundidas de 50 µm de espesor, producidas en una línea de película fundida de una capa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura de rodillo de enfriamiento de 20°C. La prueba fue ejecutada a una velocidad transversal de cabeza de 1 mm/min.

La resiliencia de Charpy es determinada de acuerdo con ISO 179 1eA a 23 °, y a -20 °C usando barras de prueba de 80x10x4 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección, en línea con EN ISO 1873-2. El blanqueamiento por tensión fue determinado como se describe en detalle en el documento EP 1 860 147 A1 sobre especímenes UL94 moldeados por inyección con las dimensiones con de 125 x 12.5 x 2 mm (longitud x ancho x espesor).

- 5 La medición del blanqueamiento por tensión es ejecutada en una prueba de flexión inversa en tres puntos en una máquina universal de prueba (Zwick Z010) con una velocidad de prueba de 50 mm/min. Las definiciones de los términos técnicos (por ejemplo deflexión, soporte, borde de carga) en este método específico de prueba son como se describió en ISO 178 (test de flexión).

Se determinan dos parámetros diferentes:

- 10 i. Angulo [°] de blanqueamiento por tensión es el ángulo de flexión al cual ocurre el blanqueamiento por tensión. La ocurrencia del blanqueamiento por tensión corresponde a una caída aguda de la respuesta óptica durante la flexión, a un valor especificado de deflexión.

- 15 ii. Blanqueamiento residual por tensión a 90° [mm] es el tamaño residual de las zonas coloreadas, inmediatamente después de una flexión de 90°. La prueba de flexión es conducida a un ángulo de flexión de 90°. El espécimen es entonces liberado con una velocidad de cruceta de 400 mm/min. La longitud del área coloreada (medida de modo paralelo a la dirección longitudinal de la muestra) medida inmediatamente después de la liberación es el blanqueamiento residual por tensión a 90°.

20 El promedio (d50) de tamaño de partícula es medido con Coulter Counter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio, tamaños de partícula por debajo de 100 nm mediante microscopía de transmisión de electrones.

## 2. Ejemplos

El catalizador usado en los procesos de polimerización para el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de los ejemplos IE1 y IE2 de la invención fue el catalizador de metalloceno como se describe en el ejemplo 10 del documento WO 2010/052263 A1.

25 CE1 es copolímero comercial aleatorio de propileno "Borpact SH950MO" de Borealis AG.

CE2 es el copolímero comercial aleatorio de propileno "BorPure RG466MO" de Borealis AG.

CE3 es el copolímero comercial aleatorio heterofásico "BorSoft SD233CF" de Borealis AG.

Tabla 1: Condiciones de polimerización

		IE 1	IE 2
Circuito			
Temperatura	[°C]	65	65
División	[%]	34	36
Relación H2/C3	[mol/kmol]	0.21	0.21
Relación C3/C6	[mol/kmol]	8.8	8.8
MFR2	[g/10min]	33	33
XCS	[% en peso]	1.2	1.3
Contenido de C6	[% en peso]	1.2	1.2
GPR 1			
Temperatura	[°C]	85	85
Presión	[kPa]	2300	2300
División	[%]	42	44
Relación H2/C3	[mol/kmol]	1.0	1.3
		IE 1	IE 2
Relación C3/C6	[mol/kmol]	0.4	0.4

ES 2 659 640 T3

MFR2	[g/10min]	34	44
XCS	[% en peso]	1.5	1.2
Contenido de C6	[% en peso]	3.4	3.4
GPR 2			
Temperatura	[°C]	80	80
Presión	[kPa]	2500	2500
División	[%]	24	22
Relación C2/C3	[mol/kmol]	10727	10504
Alimentación de H2	[mol]	no	No
MFR2	[g/10min]	19	25
XCS	[% en peso]	17.5	14.2
Contenido de C2	[% en peso]	19.4	19.2
Contenido de C6	[% en peso]	2.4	2.1
C2 etileno			
C6 1-hexeno			
Relación H2/C3 relación hidrógeno / propileno			
Relación C6/C3 relación 1-hexeno / propileno			
1/2 GPR reactor de fase gaseosa 1/2			
Circuito reactor de circuito			

Tabla 2: Propiedades

		IE 1	IE 1a	IE 2	IE 2a	CE 1	CE 2	CE 3
MFR <sub>2</sub>	[g/10min]	19	19	25	25	26	30	7
Tm(PE)	[°C]	135	135	128	128	102	-	111
Hm(PE)	[J/g]	3.2	3.0	4.0	3.8	1.1	-	0.4
Tm(PP,1)	[°C]	135	135	128	128	158	137	141
Hm(PP,1)	[J/g]	3.2	3.5	3.5	3.7	1.1	62.8	59.8
Tm(PP,2)	[°C]	141	141	143	143	163	151	151
Hm(PP,2)	[J/g]	70.0	77.8	71.5	78.8	69.9	28.3	1.9
Tc	[°C]	96	116	97	112	109	112	100
Tg(1) de M	[°C]	5.9	5.9	5.8	5.8	0.0	-3.8	-3.7
Tg(2) de E	[°C]	-31.8	-31.8	-31.8	-31.8	-54.0	-	-50.0
C2 total	[% en peso]	19.4	19.4	19.2	19.2	24.4	4.1	8.0
C6 total	[% en peso]	2.4	2.4	2.1	2.1	-	-	-
XCS	[% en peso]	16.6	16.6	13.6	13.6	16.4	9.0	20.0
IV de XCS	[dl/g]	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	n.d.	1.3
		IE 1	IE 1a	IE 2	IE 2a	CE 1	CE 2	CE 3
C2 de XCS	[% en peso]	78.0	78.0	78.0	78.0	47.0	n.d.	39.0
C2 de XCI	[% en peso]	4.6	4.6	4.6	4.6	n.d.	n.d.	n.d.

## ES 2 659 640 T3

C6 de XCI	[% en peso]	2.9	2.9	2.9	2.9	-	-	-
C6 (FDA) 100 µm CF	[% en peso]	2.7	n.d.	1.7	n.d.	3.7	2.8	4.0
Módulo de tracción	[MPa]	570	770	630	744	950	1050	500
Charpy NIS. 23°C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	9.8	7.6	6.6	8.1	7.9	3.9	10.0
Charpy NIS. -20°C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	3.4	2.1	2.1	2.1	2.0	1.0	1.0
Opacidad	[%]	41.7	20.5	46.8	22.1	55.6	17.7	68.0
<p>Se forman núcleos de IE 1a con 0.2 % en peso de 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol (DMDBS, disponible comercialmente como Millad 3988 de Milliken Co., EEUU)</p> <p>Se forman núcleos de IE 2a con 0.2 % en peso de una mezcla de hidroxibis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-<i>t</i>-butilfenil)fosfato] de aluminio y miristato de litio (disponible comercialmente como Adekastab NA-21 de Adeka Palmarole, Francia)</p> <p>n.d. -no determinado</p>								

5 Todos los polvos de polímero fueron compuestos en un extrusor de doble tornillo en corrotación Coperion ZSK 57 a 220°C con 0.2 % en peso de Irganox B225 (mezcla 1:1 de Irganox 1010 (pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-*tert*-butil-4-hidroxitoluil)-propionato y tris (2,4-di-*t*-butilfenil) fosfato) fosfito) de BASF AG, Alemania), 0.1 % en peso de estearato de calcio y, si está presente, con 0.2 % en peso del agente de formación de núcleo Millad 3988 o Adekastab NA-21.

Tabla 3: Blanqueamiento por tensión

	Blanqueamiento residual por tensión a 90°	Angulo de blanqueamiento
IE1	0.0	44.8
IE1a	0.0	62.6
IE2	0.0	44.8
IE2a	n.d.	n.d.
CE1	4.3	20.3
CE2	n.d.	n.d.
CE3	n.d.	n.d.

**REIVINDICACIONES**

1. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) que comprende

(i) una matriz (M) que es un copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, donde dicho copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> comprende unidades que pueden derivarse de

5 (i.1) propileno y

(i.2) por lo menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>; y

(ii) un copolímero (EC) elastomérico de propileno disperso en dicha matriz (M), donde dicho copolímero (EC) elastomérico de propileno comprende unidades que pueden derivarse de

(ii.1) propileno y

10 (ii.2) etileno y opcionalmente por lo menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>;

donde dicho copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) tiene (una

(a) rata MFR<sub>2</sub> de flujo en fundido (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 2.5 a 200.0 g/10min;

(b) un contenido total de comonomero en el intervalo de 12.0 a 35.0 % en peso;

15 (c) una fracción (XCS) soluble en xileno frío determinada de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) en una cantidad de 10.0 a 40.0 % en peso;

(d) un contenido total de comonomero de la fracción (XCS) soluble en xileno en el intervalo de 50.0 a 90.0 % en peso

en la que además el copolímero de propileno (RAHECO) satisface

(e) la desigualdad (I)

20 
$$\frac{C2(total)}{Cx(total)} > 1.0 \quad (I)$$

en la que

C2(total) es el contenido de etileno [en % en peso] del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

Cx(total) es el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> [en % en peso] del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

25 2. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

(a) el contenido de etileno [en % en peso] del total de copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) está en el intervalo de 12.0 a 33.0 % en peso;

y/o

30 (b) el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> [en % en peso] del total de copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) está en el intervalo de 0.5 a 6.0 % en peso.

3. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que

(a) el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> es un copolímero de propileno-1-hexeno (C<sub>6</sub>-PP);

y/o

(b) el copolímero (EC) elastomérico de propileno es un caucho etileno-propileno (EPR).

35 4. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) tiene una viscosidad (IV) intrínseca determinada de acuerdo con DIN ISO 1628/1 (en decaleno a 135 °C) de por lo menos 1.2 dl/g.

5. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones

precedentes, en el que la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO)

(a) tiene un contenido total de comonomero [en % en peso] basado en el peso de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío, en el intervalo de 3.0 a 12.0 % en peso;

y/o

- 5 (b) tiene un contenido de etileno [en % en peso] basado en el peso total de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío en el intervalo de 2.0 a 11.0 % en peso;

y/o

(c) tiene un contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> [en % en peso] basado en el peso total de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío en el intervalo de 0.5 a 6.0 % en peso;

- 10 y/o

(d) satisface la desigualdad (II)

$$\frac{C2(XCI)}{Cx(XCI)} > 1.0 \quad (II)$$

en la que

- 15 C2(XCI) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

Cx(XCI) es el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> [en % en peso], preferiblemente el contenido de 1-hexeno [en % en peso], de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

6. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que satisface

- 20 (a) la desigualdad (III)

$$\frac{C(XCS)}{C(total)} \geq 1.5 \quad (III)$$

en la que

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

- 25 C(total) es el contenido total de comonomero [en % en peso] del total de copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

y/o

(b) la desigualdad (IV)

$$\frac{C2(XCS)}{C2(total)} \geq 1.7 \quad (IV)$$

- 30 en la que

C2(XCS) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

C2(total) es el contenido de etileno [en % en peso] del total de copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

y/o

- 35 (c) la desigualdad (V)

$$\frac{C2(XCS)}{C(XCI)} \geq 4.5 \quad (V)$$

en la que

C2(XCS) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

C(XCI) es el contenido total de comonomero [en % en peso] de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

5 y/o

(d) la desigualdad (VI)

$$\frac{C2(XCS)}{C2(XCI)} \geq 5.0 \quad (VI)$$

en la que

10 C2(XCS) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

C2(XCI) es el contenido de etileno [en % en peso] de la fracción (XCI) insoluble en xileno frío del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO).

15 7. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> comprende una primera fracción (PP1) de polipropileno y una segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente en la que adicionalmente la fracción en peso entre la primera fracción (PP1) de polipropileno y la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> [(PP1)/(C-PP2)] está en el intervalo de 30/70 a 70/30.

8. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con la reivindicación 7, en el que

20 (a) el contenido de comonomero, preferiblemente el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, [en % en peso] en el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> es mayor que en la primera fracción (PP1) de polipropileno;

y/o

(b) el contenido de comonomero, preferiblemente el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, entre la primera fracción (PP1) de polipropileno y el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> difieren en por lo menos 1.5 % en peso;

y/o

25 (c) el contenido de comonomero, preferiblemente el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, entre la primera fracción (PP1) de polipropileno y la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> difieren en por lo menos 2.5 % en peso.

9. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en el que la primera fracción (PP1) de polipropileno es

30 (a) una fracción (H-PP1) de homopolímero de propileno;

o

(b) una primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente dicha primera fracción (C-PP1) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> tiene un contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> en el intervalo de 0.5 a 4.0 % en peso.

35 10. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en el que

(a) el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> en la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> está en el intervalo de 2.0 a 15.0 % en peso;

y/o

40 (b) el contenido de comonomero, preferiblemente el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> está en el intervalo de 1.5 a 9.0 % en peso;

11. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero (EC) elastomérico de propileno tiene un contenido de comonomero, preferiblemente contenido de etileno, en el intervalo de 40 a 90 % en peso.

12. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que satisface la desigualdad (VIII)

$$\frac{C(\text{total})}{XCS} \geq 1.0 \quad (\text{VIII})$$

en la que

5 C(XCS) es el contenido total de comonomero [en % en peso] del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO);

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

10 13. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene una primera temperatura Tg(1) de transición vítrea y una segunda temperatura Tg(2) de transición vítrea, en el que dicha primera temperatura Tg(1) de transición vítrea está por encima de la segunda temperatura Tg(2) de transición vítrea, preferiblemente la diferencia entre la primera temperatura Tg(1) de transición vítrea y segunda temperatura Tg(2) de transición vítrea es por lo menos 20 °C.

14. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene

15 (a) una primera temperatura Tg(1) de transición vítrea en el intervalo de -5 a +12 °C; y/o

(b) una segunda temperatura Tg(2) de transición vítrea en el intervalo de -45 a -25 °C.

15. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) tiene núcleos  $\alpha$ .

20 16. Copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene

(a) un módulo de tracción medido de acuerdo con ISO 527-1 a 23°C de por lo menos 500 MPa, y/o

(b) un contenido de extraíbles en hexano determinado de acuerdo con el método de la FDA sobre películas fundidas de 100  $\mu\text{m}$ , de menos de 3.0 % en peso.

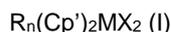
25 17. Proceso para la preparación de un copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende la polimerización de:

(I) propileno y una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente 1-hexeno, de modo que se forma la matriz (M) siendo el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>; y a continuación realizando polimerización de

(II) propileno y etileno y opcionalmente por lo menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente en la fase gaseosa, de modo que se forma el copolímero (EC) elastomérico de propileno disperso en dicha matriz (M);

30 en la que ambos pasos (I) y (II) tienen lugar en presencia del mismo catalizador de sitio individual sólido en partículas, preferiblemente libre de un vehículo externo, más preferiblemente un catalizador que comprende

(i) un complejo de la fórmula (I):



en la que

35 "M" es zirconio (Zr) o hafnio (Hf),

cada "X" es independientemente un ligando  $\sigma$  monovalente aniónico,

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

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

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

(ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo compuesto de Al o boro.

- 5 18. Proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el paso (I) comprende la polimerización de propileno y opcionalmente una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente 1-hexeno, de modo que se forma la primera fracción (PP1) de polipropileno y a continuación haciendo la polimerización en otro reactor, de propileno y  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente 1-hexeno, de modo que se forma la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, la primera fracción (PP1) de polipropileno y la segunda fracción (C-PP2) de copolímero de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> forman el copolímero (C-PP) de propileno -  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>.
19. Artículo que comprende el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 precedentes, preferiblemente en el que el artículo es seleccionado del grupo que consiste en bolsa (médica), empaque para alimentos, película y botella.