

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 332**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**C08L 23/14** (2006.01)

**B32B 27/08** (2006.01)

**B32B 27/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2014 E 14176334 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2965908**

54 Título: **Copolímero aleatorio de propileno para aplicaciones de película**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.06.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;  
GAHLEITNER, MARKUS;  
AARNIO-WINTERHOF, MINNA;  
HORILL, THOMAS y  
WACHHOLDER, MAX**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 672 332 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 aleatorio de propileno para aplicaciones de película

La presente invención se refiere a un nuevo copolímero aleatorio de propileno, así como a películas y capas de película de construcciones de película multicapa que comprenden dicho copolímero.

5 Además, la presente invención se refiere a un proceso para producir dicho nuevo copolímero aleatorio de propileno.

Los copolímeros aleatorios de propileno son muy conocidos y se usan con frecuencia en el campo de la fabricación de películas, especialmente cuando se desea una buena combinación de transparencia y desempeño mecánico. Tal combinación es especialmente difícil de lograr si el material debe ser adecuado para sellar capas de películas multicapa que requieren un buen equilibrio entre la temperatura de iniciación del sellado (SIT) y la fuerza de adherencia en caliente. Una combinación de SIT más baja y mayor fuerza de adherencia en caliente permite que el convertidor corra las líneas durante la etapa de empacado a velocidades más altas, pero el desempeño global de la construcción de la película solo será satisfactorio si la capa de sellado es suficientemente flexible, resistente y transparente. Al mismo tiempo, el material debe tener una estabilidad térmica suficiente, tal como una temperatura de fusión significativamente más alta que la temperatura de esterilización de vapor habitual de 125°C.

15 En el documento EP 2487203 A1, se describe una composición de copolímero de propileno adecuada para sellar capas de película. Dicha composición de copolímero de propileno tiene un contenido total de comonomero en el intervalo de igual o superior a 3,5 a igual o inferior a 7,0% en peso, siendo los comonomeros  $\alpha$ -olefinas C5 a C12, que combinan una temperatura de fusión de al menos 130°C con una SIT de no más de 115°C, que tiene, sin embargo, una turbidez insuficientemente alta, lo que significa una baja transparencia.

20 El mismo problema existe para el documento EP 663422 A1 que define un sistema de copolímero de propileno heterofásico, que se mezcla con un polietileno lineal de baja densidad. En consecuencia, esta composición requiere una mezcla compleja para alcanzar las demandas en el campo técnico de las películas mientras que todavía tiene una turbidez insuficientemente alta y una transparencia baja.

25 El documento EP 2610274 se refiere a copolímeros aleatorios de propileno con baja aleatoriedad y que están libres de ftalatos que se originan en el catalizador.

De acuerdo con esto, el objeto de la presente invención es proporcionar un polímero que sea adecuado para películas flexibles y transparentes, y especialmente para la formación de capas de sellado de construcciones de película multicapa flexibles. Las tecnologías de procesamiento previstas para tales películas flexibles o construcciones de película multicapa son tecnología de película fundida o película soplada, tal como la tecnología de película soplada enfriada por aire o enfriada por agua.

El hallazgo de la presente invención es producir un copolímero aleatorio de propileno con un contenido de etileno bastante alto que tiene una aleatoriedad de moderada a baja, una baja temperatura de fusión y que es monofásico, es decir, que tiene una temperatura de transición vítrea única.

35 En consecuencia, en el primer aspecto, la presente invención se dirige a un copolímero aleatorio de propileno (R-PP) con etileno en el que

(a) dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene un contenido de etileno en el intervalo de 5,3 a 9,0% en peso, una temperatura de fusión  $T_m$  determinada por DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 en el intervalo de 128 a 138°C, y una fracción soluble en xileno en frío (XCS) en el intervalo de 9,0 a 18,0% en peso;

40 (b) dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene un índice de fluidez MFR2 (230°C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,8 a 25,0 g/10 min;

(c) dicho copolímero de propileno (R-PP) comprende dos fracciones, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) difiere de dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) en el contenido de etileno;

45 (d) la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de etileno en el intervalo de 4,5 a 7,0% en peso basado en la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1); y

(e) un contenido relativo de secuencias de etileno aisladas con respecto a aquellas en bloque (I(E)) en el intervalo de 45,0 a 69,0%, en el que el contenido de I(E) se define mediante la ecuación (I)

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

en la que

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

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

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

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

en las que todas las concentraciones de secuencias se basan en un análisis de tríada estadística de datos de RMN <sup>13</sup>C.

- 10 Para lograr la combinación de propiedades deseada, se aprecia que el copolímero de propileno (R-PP) preferiblemente tiene un contenido de etileno en un intervalo muy específico que contribuye a la temperatura de fusión, y las buenas propiedades ópticas. Por tanto, para la presente invención, se requiere que el contenido de comonomero del copolímero de propileno (R-PP) esté en el intervalo de 5,3 a 8,5% en peso, preferiblemente en el intervalo de 5,5 a 8,2% en peso.

- 15 Para que sea adecuado para el procesamiento de película, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención tiene un índice de fluidez MFR2 (230°C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,8 a 25,0 g/10 min., más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 1,2 a 16,0 g/10 min. En caso de que el copolímero de propileno (R-PP) se use en el proceso de película colada, el índice de fluidez MFR2 (230°C) está preferiblemente en el intervalo de 6,0 a 16,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 7,0 a 11,0 g/10 min. A su vez, en caso de que se use el copolímero de propileno (R-PP) en el proceso de película soplada, tal como en el proceso de película soplada enfriada por aire, el índice de fluidez MFR2 (230°C) está preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 4,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 3,5 g/10 min.

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

25 
$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \quad (I)$$

en la que

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

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

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

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

en las que todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis de tríada estadística de datos de RMN <sup>13</sup>C.

- 35 Por consiguiente, el copolímero de propileno (R-PP) tiene un contenido de I(E) en el intervalo de 45,0 a 69,0%, preferiblemente en el intervalo de 50,0 a 68,0%, más preferiblemente en el intervalo de 52,0 a 67,0%.

Para combinar la capacidad de sellamiento y resistencia a la esterilización por vapor, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención tiene una temperatura de fusión T<sub>m</sub> como la determinada por DSC (calorimetría de barrido diferencial) de acuerdo con la norma ISO 11357 en el intervalo de 128 a 138°C, preferiblemente en el intervalo de 130 a 137°C, tal como en el intervalo de 131 a 136°C.

- 40 Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención es monofásico. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) no contenga (co)polímeros elastoméricos que formen inclusiones como una segunda fase para mejorar las propiedades mecánicas. Un polímero que contiene

(co)polímeros elastoméricos como inserciones de una segunda fase se denominaría, en contraste, heterofásico y preferiblemente no es parte de la presente invención. La presencia de segundas fases o las llamadas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en DMTA, la presencia de una estructura multifásica se puede identificar por la presencia de al menos dos temperaturas distintas de transición vítrea. De acuerdo con la presente invención, no muestra una separación de fases en el intervalo de tamaño micrométrico ( $\mu\text{m}$ ). Dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea en el intervalo de  $-15$  a  $-2^\circ\text{C}$  y/o ninguna temperatura de transición vítrea por debajo de  $-20^\circ\text{C}$ , determinándose dicha o dichas temperaturas de transición vítrea mediante DMA (análisis mecánico dinámico) de acuerdo con la norma ISO 6721-7. Más preferiblemente, el copolímero (R-PP) tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de  $-13$  a  $-2^\circ\text{C}$ , tal como en el intervalo de  $-12$  a  $-4^\circ\text{C}$ . De acuerdo con una realización específica, el copolímero (R-PP) tiene solo una temperatura de transición vítrea discernible.

Para facilitar el procesamiento, especialmente el procesamiento de la película, también es deseable que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención tenga una temperatura de cristalización adecuada incluso en ausencia de cualquier agente de nucleación. Preferiblemente, el copolímero (R-PP) tiene una temperatura de cristalización  $T_c$  tal como la determinada por DSC (calorimetría de barrido diferencial) de acuerdo con la norma ISO 11357 en el intervalo de  $82$  a  $105^\circ\text{C}$ , más preferiblemente en el intervalo de  $85$  a  $103^\circ\text{C}$ , tal como en el intervalo de  $87$  a  $101^\circ\text{C}$ . De acuerdo con una realización específica, el copolímero (R-PP) se puede modificar mediante la adición de agentes de nucleación que promueven la formación de la modificación  $\alpha$  y/o del polipropileno isotáctico para mejorar aún más la transparencia y/o la resistencia térmica. En caso de que tales agentes de nucleación estén presentes en la composición final, la temperatura de cristalización  $T_c$  tal como la determinada por DSC (calorimetría de barrido diferencial) de acuerdo con la norma ISO 11357 estará en el intervalo de  $90$  a  $122^\circ\text{C}$ , preferiblemente en el intervalo de  $92$  a  $120^\circ\text{C}$ .

Para ser adecuado para aplicaciones de envasado alimentario o farmacéutico, además es deseable que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención tenga una cantidad limitada de sustancias solubles y/o extraíbles. El copolímero (R-PP) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de  $9,0$  a  $18,0\%$  en peso, preferiblemente en el intervalo de  $9,5$  a  $17,0\%$  en peso. Además, el copolímero (R-PP) tiene preferiblemente un contenido extraíble en hexano determinado de acuerdo con el método de la FDA en películas coladas de  $100\ \mu\text{m}$  de no más de  $5,0\%$  en peso, más preferiblemente de no más de  $4,5\%$  en peso, de no más de  $4,0\%$  en peso.

El copolímero de propileno (R-PP) comprende al menos dos fracciones de polímero, tal como dos o tres fracciones de polímero, siendo todas ellas copolímeros de propileno. El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende al menos dos fracciones de copolímero de propileno diferentes, tal como dos fracciones de copolímero de propileno diferentes, en donde además las dos fracciones de copolímero de propileno difieren en el contenido de etileno. Por consiguiente, el copolímero de propileno (R-PP) comprende preferiblemente  $20$  a  $80\%$  en peso, más preferiblemente  $35$  a  $65\%$  en peso, tal como  $40$  a  $60\%$  en peso de dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y  $20$  a  $80\%$  en peso, más preferiblemente  $35$  a  $65\%$  en peso, tal como  $40$  a  $60\%$  en peso, de dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

Además, en una realización de la presente invención, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un porcentaje en peso de  $20$  a  $80\%$  en peso basado en el copolímero de propileno (R-PP) y tiene un contenido de etileno en el intervalo de  $4,5$  a  $7,0\%$  en peso basado en la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), preferiblemente en el intervalo de  $4,8$  a  $6,5\%$  en peso, más preferiblemente en el intervalo de  $5,0$  a  $6,0\%$  en peso.

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprende de  $20$  a  $80\%$  en peso basado en el copolímero de propileno (R-PP) y tiene un contenido de comonomero en el intervalo de  $7,5$  a  $10,5\%$  en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de  $7,7$  a  $10,3\%$  en peso.

Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un índice de fluidez más bajo MFR2 ( $230^\circ\text{C}$ , carga  $2,16\ \text{kg}$ ), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2).

Para ser especialmente adecuado para aplicaciones de envasado alimentario o farmacéutico, es además deseable que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención esté libre de ésteres de ácido ftálico, así como de sus respectivos productos de descomposición. Tales sustancias, posiblemente derivadas del donante interno utilizado en el sistema de catalizador de Ziegler-Natta aplicado para la producción del copolímero aleatorio (R-PP) incluyen ésteres tales como bis(2-etil-hexil)ftalato, mono(2-etilhexil)ftalato, di-isobutil-ftalato e isobutil-ftalato, que son componentes no deseados para aplicaciones de envasado sensibles.

Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de al menos 2,0, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 6,5, aún más preferiblemente en el intervalo de 2,8 a 5,5.

5 Adicional o alternativamente a la distribución del peso molecular (Mw/Mn) como se define en el párrafo anterior, el copolímero de propileno (R-PP) tiene preferiblemente un peso molecular promedio ponderado Mw en el intervalo de 120 a 700 kg/mol, más preferiblemente en el intervalo de 150 a 600 kg/mol, tal como en el intervalo de 180 a 500 kg/mol.

10 Preferiblemente, el copolímero de propileno de acuerdo con esta invención se ha producido en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta. El catalizador influye en particular en la microestructura del polímero. En particular, los polipropilenos preparados usando un catalizador de metaloceno proporcionan una microestructura diferente en comparación con los polipropilenos preparados usando catalizadores de Ziegler-Natta (ZN). La diferencia más significativa es la presencia de regiodefectos en los polipropilenos fabricados con metaloceno, que no es el caso de los polipropilenos fabricados por Ziegler-Natta (ZN). Los regiodefectos pueden ser de tres tipos diferentes, a saber, defectos 2,1-eritro (2,1e), 2,1-treo (2,1t) y 3,1. Puede encontrarse una descripción detallada de la estructura y el mecanismo de formación de regiodefectos en polipropileno en Chemical Reviews 2000,100 (4), páginas 1316-1327.

15 El término "2,1 regiodefectos" como se usa en la presente invención define la suma de 2,1 eritro regiodefectos y 2,1 treo regiodefectos.

20 Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención tenga 2,1 regiodefectos, tal como 2,1 eritro regiodefectos, de a lo sumo 0,4%, más preferiblemente de a lo sumo 0,3%, aún más preferiblemente de a lo sumo el 0,2%, determinados por espectroscopia de RMN <sup>13</sup>C. En una realización específica, no son detectables 2,1 regiodefectos, tal como 2,1 eritro regiodefectos, para el copolímero de propileno (R-PP).

25 El copolímero de propileno (R-PP) como se define en la presente invención puede contener hasta 5,0% en peso de aditivos, tal como agentes de nucleación  $\alpha$  y antioxidantes, así como agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo. Preferiblemente, el contenido de aditivo (sin agentes de nucleación  $\alpha$ ) está por debajo de 3,0% en peso, tal como por debajo de 1,0% en peso.

Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) comprende un agente de nucleación  $\alpha$ . Aún más preferido, la presente invención está libre de agentes de nucleación  $\beta$ . El agente de nucleación  $\alpha$  se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en

30 (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, v.g. benzoato de sodio o terc-butylbenzoato de aluminio, y

(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,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil) metilen]-nonitol, y

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

(iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, y

(v) mezclas de los mismos.

40 Tales aditivos generalmente están disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", quinta edición, 2001 de Hans Zweifel.

45 Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) contiene hasta 2,0% en peso del agente de nucleación  $\alpha$ . En una realización preferida, el copolímero de propileno (R-PP) contiene no más de 3.000 ppm, más preferiblemente de 1 a 3.000 ppm, más preferiblemente de 5 a 2.000 ppm de un agente de nucleación  $\alpha$ , en particular seleccionado del grupo que consiste en dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4-dibenciliden sorbitol), derivado de dibencilidensorbitol, preferiblemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4-di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano y mezclas de los mismos.

En otra realización de la presente invención, se ha reducido la viscosidad del copolímero de propileno (R-PP) con una relación de reducción de la viscosidad [MFR2 final (230°C/2,16 kg) / MFR2 inicial (230°C/2,16 kg)] de 2 a 50, en

donde "MFR2 final (230°C/2,16 kg)" es el MFR2 (230°C/2,16 kg) del copolímero de propileno (R-PP) después de la reducción de la viscosidad y "MFR2 inicial (230°C/2,16 kg)" es el MFR2 (230°C/2,16 kg) del copolímero de propileno (R-PP) antes de la reducción de la viscosidad.

5 Los dispositivos de mezcla preferidos adecuados para la reducción de la viscosidad son amasadores continuos y discontinuos, extrusoras de doble husillo y extrusoras de un solo husillo con secciones especiales de mezclado y coamasadoras.

10 Al reducir la viscosidad del copolímero de propileno (R-PP) con calor o en condiciones más controladas con peróxidos, la distribución de masa molar (MWD) se vuelve más estrecha porque las cadenas moleculares largas se rompen o se cortan más fácilmente y la masa molar M, disminuirá, lo que corresponde a un aumento del MFR2. El MFR2 aumenta al aumentar la cantidad de peróxido que se usa.

15 Tal reducción de la viscosidad puede llevarse a cabo de cualquier manera conocida, por ejemplo, usando un agente reductor de la viscosidad de peróxido. Los agentes reductores de la viscosidad típicos son 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butil-peroxi)hexano (DHBP) (por ejemplo, se vende con los nombres comerciales Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butil-peroxi)hexina-3 (DYBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), dicumil-peróxido (DCUP) (por ejemplo, se vende con los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), di-peróxido de terc-butilo (DTBP) (por ejemplo, vendido bajo los nombres comerciales Trigonox B y Luperox Di), peróxido de terc-butil-cumilo (BCUP) (por ejemplo, vendido bajo los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis(terc-butilperoxi-isopropil)benceno (DIPP) (por ejemplo, vendido bajo los nombres comerciales Perkadox 14S y Luperox DC). Las cantidades adecuadas de peróxido a emplear de acuerdo con la presente invención son en principio conocidas por los expertos en la materia y pueden calcularse fácilmente con base en la cantidad de copolímero de propileno (R-PP) que se someterá a reducción de la viscosidad, el valor del MFR2 (230°C/2,16 kg) del copolímero de propileno (R-PP) que se va a someter a reducción de la viscosidad y al MFR2 objetivo deseado (230°C/2,16 kg) del producto a obtener. De acuerdo con esto, las cantidades típicas de agente de reducción de la viscosidad de peróxido son de 0,005 a 0,7% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 0,4% en peso, basado en la cantidad total de polímeros en el copolímero de propileno (R-PP) empleado.

20 Típicamente, la reducción de la viscosidad de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en una extrusora, de modo que, bajo las condiciones adecuadas, se obtiene un aumento del índice de fluidez. Durante la reducción de la viscosidad, las cadenas de masa molar superior del producto de partida se rompen estadísticamente más frecuentemente que las moléculas de masa molar inferior, dando como resultado, como se indicó anteriormente, una disminución global del peso molecular medio y un aumento en el índice de fluidez.

30 En caso de que se lleve a cabo la reducción de la viscosidad, el copolímero de propileno de la invención (R-PP) se obtiene preferiblemente mediante reducción de la viscosidad con el uso de peróxido en una extrusora.

35 Después de la reducción de la viscosidad, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención está preferiblemente en forma de pellas o gránulos. El presente copolímero de propileno (R-PP) se usa preferiblemente en forma de pellas o gránulos para la preparación de un artículo de película.

40 Los artículos tales como películas, construcciones de películas multicapa y artículos de envasado a partir del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención deben combinar flexibilidad y tenacidad. Por lo tanto, el copolímero (R-PP) tiene preferentemente un módulo de flexión determinado de acuerdo con la norma ISO 178 en probetas moldeadas por inyección en el intervalo de 300 a 600 MPa, más preferentemente en el intervalo de 330 a 570 MPa, tal como en el intervalo de 350 a 550 MPa. Además, el copolímero (R-PP) tiene preferiblemente una resistencia al impacto con entalla Charpy determinada de acuerdo con la norma ISO 179 1eA a + 23°C de al menos 9,0 kJ/m<sup>2</sup>, más preferiblemente en el intervalo de 9,0 a 80 kJ/m<sup>2</sup>, tal como en el intervalo de 11,0 a 70 kJ/m<sup>2</sup>.

45 Sorprendentemente se ha encontrado que dicho copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención proporciona al material de película fabricado con una combinación de baja temperatura de iniciación de sellado (S.I.T) y una fuerza de adherencia en caliente sorprendente alta. Además, la película elaborada a partir del copolímero de propileno (R-PP) muestra buenas propiedades ópticas incluso después de someterla a una etapa de esterilización por calor.

50 La presente invención no solo se dirige al presente copolímero de propileno (R-PP) sino también a películas no orientadas y capas de película de construcciones de película multicapa que comprenden el copolímero aleatorio de propileno de la invención (R-PP). Por consiguiente, en una realización adicional, la presente invención se refiere a películas no orientadas, tales como películas coladas o películas sopladas, por ejemplo, películas sopladas enfriadas por aire, que comprenden al menos 90% en peso, preferiblemente que comprenden al menos 95% en peso, aún más preferiblemente que comprenden al menos 99% en peso, del presente copolímero de propileno (R-PP).

Para que sea adecuado para sistemas de envasado flexibles, dicha película no orientada que comprende el copolímero aleatorio de propileno de la invención (R-PP) tendrá preferiblemente un módulo de tracción determinado de acuerdo con la norma ISO 527-3 a 23°C en películas coladas con un espesor de 50 µm en la dirección de la máquina en el intervalo de 200 a 400 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 220 a 380 MPa, tal como en el intervalo de 240 a 360 MPa. Nuevamente para garantizar la visibilidad del contenido de dicho sistema de envasado flexible, dicha película no orientada debe tener preferiblemente una turbidez determinada de acuerdo con la norma ASTM D1003-00 en películas coladas con un espesor de 50 µm de no más de 2,0%, más preferiblemente de no más de 1,8%, tal como de no más de 1,6%.

Además, la invención también se refiere a una construcción de película multicapa, que comprende una película no orientada como se definió anteriormente como una capa más externa.

Para poder servir como una capa de sellado en una construcción de película multicapa, dicha película no orientada que comprende el copolímero aleatorio de propileno de la invención (R-PP) debe tener preferiblemente una temperatura de iniciación de sellado (SIT) en el intervalo de 90 a 115°C, más preferiblemente en el intervalo de 93 a menos de 112°C, tal como en el intervalo de 95 a menos de 111°C. De acuerdo con una realización específica, la SIT baja de dicha película no orientada se combina con una alta fuerza de adherencia en caliente. Una película no orientada que comprende el copolímero aleatorio de propileno de la invención (R-PP) debe tener preferiblemente una fuerza de adherencia en caliente de al menos 1,0 N en combinación con una temperatura de adherencia en caliente en el intervalo de 100 a 130°C, más preferiblemente de al menos 1,3 N en combinación con una temperatura de adherencia en caliente en el intervalo de 105 a 125°C, tal como de al menos 1,5 N en combinación con una temperatura de adherencia en caliente en el intervalo de 107 a 120°C.

Una construcción de película multicapa que comprende al menos una capa que comprende el copolímero aleatorio de propileno de la invención (R-PP) se produce preferiblemente mediante coextrusión multicapa seguida de colada de película o soplado de película. En este caso, al menos una de las capas más externas de dicha construcción de película multicapa que sirve como capa o capas de sellado comprenderá el copolímero aleatorio de propileno de la invención (R-PP) como se definió anteriormente. La construcción de la película multicapa de la invención debe tener preferiblemente un espesor en el intervalo de 30 a 500 µm, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 400 µm, tal como en el intervalo de 60 a 300 µm. La capa o capas de sellado que comprenden el copolímero aleatorio de propileno de la invención (R-PP) preferiblemente tienen un espesor en el intervalo de 3 a 50 µm, más preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 µm, tal como en el intervalo de 8 a 25 µm.

Las películas y/o construcciones de película multicapa de acuerdo con la presente invención se usarán preferiblemente para sistemas de envasado flexibles, tales como bolsas o contenedores para envases de alimentos y productos farmacéuticos o artículos médicos en general.

En el caso de que se produzca una película mediante tecnología de película moldeada, el copolímero de propileno fundido (R-PP) se extruye a través de una boquilla de extrusión de ranura sobre un rodillo de enfriamiento para enfriar el polímero hasta una película sólida. Típicamente, el copolímero de propileno (R-PP) se comprime primero y se licua en una extrusora, ya que es posible añadir cualquier aditivo al polímero o introducirlo en esta etapa a través de una mezcla maestra. La masa fundida se fuerza a continuación a través de una boquilla de película plana (boquilla de ranura), y la película extrudida se retira en uno o más rodillos de extracción, durante los cuales se enfría y se solidifica. Se ha demostrado que es particularmente favorable mantener el rodillo o rodillos de extracción, por medio de los cuales la película extrudida se enfría y se solidifica, a una temperatura de 10 a 50°C, preferiblemente de 15 a 40°C.

En el proceso de película soplada, la masa fundida del copolímero de propileno (R-PP) se extruye a través de una boquilla anular y se sopla dentro de una película tubular formando una burbuja que se colapsa entre los rodillos de presión después de la solidificación. La extrusión por soplado puede efectuarse preferentemente a una temperatura en el intervalo de 160 a 240°C, y enfriarse con agua o preferentemente soplando gas (generalmente aire) a una temperatura de 10 a 50°C para proporcionar una altura de línea de congelación de 0,5 a 8 veces el diámetro de la boquilla. La relación de inflado generalmente debe estar en el intervalo de 1,5 a 4, tal como de 2 a 4, preferiblemente de 2,5 a 3,5.

El copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención se produce preferiblemente en un proceso de polimerización secuencial en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta como se define a continuación.

Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) se produzca en presencia de

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

(b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y

(c) opcionalmente un donante externo (ED).

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

El término "sistema de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno (R-PP) se produce en al menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2), y opcionalmente un tercer reactor de polimerización (R3). El término "reactor de polimerización" indica que tiene lugar la polimerización principal. Por lo tanto, en el caso de que el proceso consista en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el sistema global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" es solo una formulación de cierre en vista de los principales reactores de polimerización.

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

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

Preferiblemente, el copolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), más preferiblemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), se alimenta directamente al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), sin una etapa de evaporación instantánea entre las etapas. Este tipo de alimentación directa se describe en los documentos EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A y EP 991684 A. Por "alimentación directa" se entiende un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir, del reactor de bucle (LR), la suspensión de polímero que comprende la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), se conduce directamente al reactor de fase gaseosa de la próxima etapa.

Alternativamente, el copolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), más preferiblemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), también se puede dirigir a una etapa de evaporación instantánea o a través de una etapa de concentración adicional antes de alimentar al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al reactor de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, esta "alimentación indirecta" se refiere a un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de bucle (LR), es decir, la suspensión de polímero, se alimenta al segundo reactor de polimerización (R2), dentro del (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), a través de una unidad de separación de medio de reacción y el medio de reacción como un gas de la unidad de separación.

Más específicamente, el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior, por ejemplo, el tercer reactor de polimerización (R3), son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o mecánicamente mezclados. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido mecánicamente agitado con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.

5 Por lo tanto, en una realización preferida, el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor de suspensión (SR), similar a un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior opcional, tal como el tercer reactor de polimerización (R3), son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso al menos dos, se usan preferiblemente dos reactores de polimerización (R1) y (R2) o tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), concretamente un reactor de suspensión (SR), similar a un reactor de bucle (LR) y un (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1) y opcionalmente un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2), conectados en serie. Si es necesario antes del reactor de suspensión (SR), se coloca un reactor de prepolimerización.

10 El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se alimenta al primer reactor de polimerización (R1) y se transfiere con el polímero (suspensión) obtenido en el primer reactor de polimerización (R1) a los reactores subsiguientes. Si el proceso también cubre una etapa de prepolimerización, se prefiere que todo el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se alimente en el reactor de prepolimerización. Posteriormente, el producto de prepolimerización que contiene el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se transfiere al primer reactor de polimerización (R1).

15 Un proceso preferido de múltiples etapas es un proceso de "fase gaseosa de bucle", tal como el 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.

Otro procedimiento adecuado de fase gaseosa en suspensión es el proceso Spheripol® de Basell.

20 Se obtienen resultados especialmente buenos en caso de que la temperatura en los reactores se seleccione cuidadosamente.

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

25 Alternativa o adicionalmente al párrafo anterior, se prefiere que la temperatura operativa en el segundo reactor de polimerización (R2) y opcional en el tercer reactor (R3) esté en el intervalo de 75 a 95°C, más preferiblemente en el intervalo de 78 a 92°C.

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

30 (a) en el primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 62 a 85°C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 82°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 67 a 80°C, y

(b) en el segundo reactor de polimerización (R2) esté en el intervalo de 75 a 95°C, más preferiblemente en el intervalo de 78 a 92°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 78 a 88°C,

35 con la condición de que la temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o mayor que la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1).

40 Aún más preferiblemente, la temperatura de funcionamiento del tercer reactor de polimerización (R3), si está presente, es mayor que la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1). En una realización específica, la temperatura de funcionamiento del tercer reactor de polimerización (R3), si está presente, es mayor que la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1) y en el segundo reactor de polimerización (R2). Por consiguiente, se prefiere que la temperatura de funcionamiento

(a) en el primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 62 a 85°C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 82°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 67 a 80°C,

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

45 (c) en el tercer reactor de polimerización (R3), si está presente, esté en el intervalo de 75 a 95°C, más preferiblemente en el intervalo de 78 a 92°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 85 a 92°C, tal como en el intervalo de 87 a 92°C,

con la condición de que la temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o superior a la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1) y

con la condición de que la temperatura en el tercer reactor de polimerización (R3) sea mayor que la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente sea mayor que la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1) y en el segundo reactor de polimerización (R2).

Típicamente, la presión en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), está en el intervalo de 20 a 80 bar, preferiblemente de 30 a 70 bar, tal como de 35 a 65 bar, mientras que la presión en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir, en el (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), y opcionalmente en cualquier reactor posterior, tal como en el tercer reactor de polimerización (R3), por ejemplo en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR2), esté en el intervalo de 5 a 50 bar, preferiblemente de 15 a 40 bar.

Preferiblemente, se añade hidrógeno en cada reactor de polimerización para controlar el peso molecular, es decir, el índice de fluidez MFR2.

Preferiblemente, el tiempo de residencia promedio es bastante largo en los reactores de polimerización (R1) y (R2). En general, el tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) se define como la relación entre el volumen de reacción ( $V_R$ ) y la tasa de salida de flujo volumétrico del reactor ( $Q_o$ ) (es decir,  $V_R/Q_o$ ), es decir,  $\tau = V_R/Q_o$  [ $\tau = V_R/Q_o$ ]. En el caso de un reactor de bucle, el volumen de reacción ( $V_R$ ) es igual al volumen del reactor.

Por consiguiente, el tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) en el primer reactor de polimerización (R1) es preferiblemente al menos de 20 min, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 45 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 25 a 42 min, tal como en el intervalo de 28 a 40 minutos, y/o el tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) en el segundo reactor de polimerización (R2) es preferiblemente al menos 90 minutos, más preferiblemente en el intervalo de 90 a 220 minutos, aún más preferiblemente en el intervalo de 100 a 210 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 105 a 200 min, tal como en el intervalo de 105 a 190 min. Preferiblemente, el tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) en el tercer reactor de polimerización (R3), si está presente, es preferiblemente al menos 30 min, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 90 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 40 a 80 min, tal como en el intervalo de 50 a 80 min.

Además, se prefiere que el tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) en el sistema de polimerización secuencial total, más preferiblemente que el tiempo de residencia promedio ( $\tau$ ) en el primer (R1), segundo (R2) y tercer reactores de polimerización opcionales (R3) juntos, sea al menos 140 min, más preferiblemente al menos 150 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 140 a 240 min, más preferiblemente en el intervalo de 150 a 220 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 155 a 220 min.

Como se mencionó anteriormente, el presente proceso puede comprender, además de la polimerización (principal) del copolímero de propileno (R-PP) en al menos dos reactores de polimerización (R1, R2 y R3 opcional) antes de una prepolimerización en un reactor de prepolimerización (PR) anterior al primer reactor de polimerización (R1).

En el reactor de prepolimerización (PR) se produce un polipropileno (Pre-PP). La prepolimerización se realiza en presencia del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). De acuerdo con esta realización, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) se introducen todos en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, esto no excluirá la opción de que, en una etapa posterior, por ejemplo, se añada más cocatalizador (Co) y/o donante externo (ED) en el proceso de polimerización, por ejemplo, en el primer reactor (R1). En una realización, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) solo se agregan en el reactor de prepolimerización (PR), si se aplica una prepolimerización.

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

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

En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como polimerización en suspensión a granel en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con componentes opcionalmente inertes disueltos en él. Además, de acuerdo con la presente invención, se emplea una alimentación de etileno durante la prepolimerización como se mencionó anteriormente.

Es posible agregar otros componentes también a la etapa de prepolimerización. De este modo, puede añadirse hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del polipropileno (Pre-PP) como se

conoce en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción está dentro de los conocimientos de la técnica.

- 5 Debido a las condiciones de proceso definidas anteriormente en la prepolimerización, se obtiene preferiblemente una mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR). Preferiblemente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se dispersa (finamente) en el polipropileno (Pre-PP). En otras palabras, las partículas del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) introducidas en el reactor de prepolimerización (PR) se dividen en fragmentos más pequeños que se distribuyen uniformemente dentro del polipropileno en crecimiento (Pre-PP). Los tamaños de las partículas de catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) introducidas, así como de los fragmentos obtenidos no son de importancia esencial para la presente invención y están dentro de los conocimientos especializados.

- 15 Como se mencionó anteriormente, si se usa una prepolimerización, después de dicha prepolimerización, la mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) se transfieren al primer reactor (R1). Típicamente, la cantidad total de polipropileno (Pre-PP) en el copolímero de propileno final (R-PP) es bastante baja y típicamente no más del 5,0% en peso, más preferiblemente no más del 4,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 4,0% en peso, tal como en el intervalo de 1,0 a 3,0% en peso.

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

Por lo tanto, el proceso de acuerdo con la presente invención comprende las siguientes etapas en las condiciones establecidas anteriormente

- (a) en el primer reactor de polimerización (R1), es decir, en un reactor de bucle (LR), se polimerizan propileno y etileno obteniendo una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) del copolímero de propileno (R-PP),
- 25 (b) se transfiere dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) a un segundo reactor de polimerización (R2),
- (c) en el segundo reactor de polimerización (R2) se polimerizan propileno y etileno en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) obteniéndose una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) del copolímero de propileno (R-PP), dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) forman el copolímero de propileno (R-PP).

Una prepolimerización como se describió anteriormente se puede lograr antes de la etapa (a).

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

- 35 Como se indicó anteriormente en el proceso específico para la preparación del copolímero de propileno (R-PP) como se definió anteriormente, debe usarse un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se describirá ahora con más detalle.

El catalizador utilizado en la presente invención es un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) sólido, que comprende un compuesto de titanio (TC), un compuesto de magnesio (MC) y un donante interno (ID), en el que dicho donante interno (ID) es un éster de ácido no ftálico, más preferiblemente diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos como se describe con más detalle a continuación.

- 40 De este modo, el catalizador usado en la presente invención está completamente libre de compuestos ftálicos no deseados.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse adicionalmente por el modo como se obtiene. En consecuencia, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferiblemente mediante un proceso que comprende las etapas de

- 45 (a) proporcionar una solución de al menos un complejo (A) que es un complejo de un compuesto de magnesio (MC) y un alcohol que comprende además de la porción hidroxilo al menos otra porción portadora de oxígeno (A1) que es diferente a un grupo hidroxilo, y opcionalmente al menos un complejo (B) que es un complejo de dicho compuesto de magnesio (MC) y un alcohol que no comprende ninguna otra porción portadora de oxígeno (B1),

(b) combinar dicha solución con un compuesto de titanio (TC) y producir una emulsión cuya fase dispersa contiene más del 50% en moles del magnesio;

(c) agitar la emulsión para mantener las gotitas de dicha fase dispersa preferiblemente dentro de un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200  $\mu\text{m}$ ;

5 (d) solidificar dichas gotitas de la fase dispersa;

(e) recuperar las partículas solidificadas del componente catalizador de polimerización de olefina,

y en el que se añade un donante interno (ID) en cualquier etapa anterior a la etapa c) y dicho donante interno (ID) es éster de ácido no ftálico, preferiblemente dicho donante interno (ID) es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos como se describe con más detalle a continuación.

10 La descripción detallada de cómo se puede obtener dicho catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se divulga en el documento WO 2012/007430.

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

15 Los complejos de compuesto de magnesio (MC) (complejos (A) y (B)) se pueden preparar *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador haciendo reaccionar dicho compuesto de magnesio (MC) con el alcohol o alcoholes como se describió anteriormente y con más detalle a continuación, o dichos complejos pueden ser complejos preparados por separado, o pueden estar disponibles comercialmente como complejos ya preparados y usarse como tales en el proceso de preparación del catalizador de la invención. En caso de preparar la mezcla de complejos del compuesto de magnesio (MC) (complejos (A) y (B)) *in situ* en la primera etapa del proceso de  
20 preparación del catalizador, se preparan preferiblemente haciendo reaccionar dicho compuesto de magnesio (MC) con la mezcla de alcoholes (A1) y (B1).

Preferiblemente, el alcohol (A1) que comprende además de la porción hidroxilo al menos otro grupo portador de oxígeno diferente de un grupo hidroxilo para ser empleado de acuerdo con la presente invención es un alcohol que porta un grupo éter.

25 Ejemplos ilustrativos de dichos alcoholes preferidos (A1) que comprenden además de la porción hidroxilo al menos otro grupo portador de oxígeno para ser empleado de acuerdo con la presente invención son monoéteres de glicol, en particular monoéteres de glicol C2 a C4, tales como monoéteres de etilenglicol o propilenglicol en los que las porciones de éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los monoéteres preferidos son monoéteres de glicol C2 a C4 y derivados de los mismos. Ejemplos ilustrativos y  
30 preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol, con 2-(2-etilhexiloxi)etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, siendo particularmente preferido el 3-butoxi-2-propanol.

En caso de que se use una mezcla de complejos (A) y (B) (o alcoholes (A1) y (B1) respectivamente), los diferentes complejos o alcoholes se emplean habitualmente en una relación molar de A:B, o A1:B1 de 1,0:10 a 1,0:0,5,  
35 preferiblemente esta relación molar es de 1,0:8,0 a 1,0:1,0, más preferiblemente de 1,0:6,0 a 1,0:2,0, incluso más preferiblemente de 1,0:5,0 a 1,0:3,0. Como se indica en las proporciones anteriores, se prefiere más que la cantidad de alcohol A1, preferiblemente alcohol con una porción éter, sea menor que la cantidad de alcohol B1, es decir, alcohol sin ningún otra porción portadora de oxígeno diferente al hidroxilo. Por consiguiente, los diferentes complejos o alcoholes se emplean preferiblemente en una relación molar de A:B, o A1:B1 de 2:1 a 8:1, más preferiblemente de  
40 3:1 a 5:1.

El donante interno (ID) utilizado en la preparación del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se selecciona preferiblemente de (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos y derivados y mezclas de los mismos. Las porciones éster, es decir, las porciones derivados de un alcohol (es decir, el grupo alcoxi del éster), pueden ser idénticas o diferentes, preferiblemente estas porciones éster son idénticas. Típicamente, las porciones éster son  
45 grupos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos. Ejemplos preferidos de los mismos son grupos alifáticos lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 16 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, o grupos aromáticos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos de los Grupos 14 a 17 de la Tabla Periódica de IUPAC, especialmente N, O, S y/o P. La porción ácida del di o monoácido(di)éster, preferiblemente del diéster de diácido, preferiblemente  
50 comprende de 1 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente, 2 a 20 átomos de carbono, aún más preferiblemente 2 a 16 átomos de carbono, estando opcionalmente sustituidos con hidrocarbilos cíclicos o alifáticos aromáticos o saturados o no saturados que tienen 1 a 20 C, preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono y que contienen

opcionalmente heteroátomos de los Grupos 14 a 17 de la Tabla Periódica de IUPAC, especialmente N, O, S y/o P. Los ésteres especialmente preferidos son diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados.

5 En particular, los ésteres preferidos son ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, estando cada uno de los ya mencionados opcionalmente sustituido como se define a continuación, y cualquier derivado y/o mezcla de los mismos. Los ejemplos preferidos son, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, más preferiblemente citraconatos.

El donante interno (ID) o precursor del mismo como se define más adelante se agrega preferiblemente en la etapa a) a dicha solución.

10 Los ésteres usados como donantes internos (ID) se pueden preparar como es bien conocido en la técnica. Como ejemplo, se pueden formar diésteres de ácido dicarboxílico simplemente haciendo reaccionar un anhídrido de diácido carboxílico con un alcohol y/o diol C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

El compuesto de titanio (TC) es preferiblemente un haluro de titanio, tal como TiCl<sub>4</sub>.

15 Los complejos de compuestos de magnesio pueden ser complejos de alcoxi-magnesio, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, y complejos de un dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio. Puede ser un producto de reacción de un alcohol y un compuesto de magnesio seleccionado del grupo que consiste en dialquil magnesios, alcóxidos de alquil magnesio y haluros de alquil magnesio, preferiblemente dialquil magnesio. Además, se pueden seleccionar del grupo que consiste en dialquiloxi magnesios, diariloxi magnesios, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio.

20 El dialcóxido de magnesio puede ser el producto de reacción de un dialquil magnesio de la fórmula R<sub>2</sub>Mg, en la que cada uno de los dos R es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> similar o diferente, preferiblemente un alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> similar o diferente con alcoholes como se define en la presente solicitud. Los alquilos de magnesio típicos son etilbutil magnesio, dibutil magnesio, dipropil magnesio, propilbutil magnesio, dipentil magnesio, butilpentil magnesio, butiloctil magnesio y dioctil magnesio. Más preferiblemente, un R de la fórmula R<sub>2</sub>Mg es un grupo butilo y el otro R es un grupo octilo o etilo, es decir, el compuesto de dialquil magnesio es butil octil magnesio o butil etil magnesio.

25 Los compuestos típicos de alquil-alcoxi-magnesio RMgOR, cuando se usan, son butóxido de etilmagnesio, pentóxido de butilmagnesio, butóxido de octilmagnesio y octóxido de octilmagnesio.

30 El alcóxido de dialquil magnesio o alquil magnesio puede reaccionar, además de con el alcohol (A1) que contiene además del grupo hidroxilo, al menos otra porción portadora de oxígeno que es diferente a una porción hidroxilo, que se definió anteriormente en esta solicitud, con un alcohol que no comprende ninguna otra porción portadora de oxígeno (B1), que puede ser un alcohol monohídrico R'OH, o una mezcla de los mismos con un alcohol polihídrico R'(OH)<sub>m</sub>.

35 Los alcoholes monohídricos preferidos son alcoholes de la fórmula R<sup>b</sup>(OH), en la que R<sup>b</sup> es un residuo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente un C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> y lo más preferible un C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> de cadena lineal o ramificada o un residuo de arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>. Los alcoholes monohídricos preferidos incluyen metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, alcohol n-amílico, alcohol iso-amílico, alcohol sec-amílico, alcohol terc-amílico, dietil carbinol, alcohol sec-isoamílico, terc-butil carbinol, 1-hexanol, 2-etil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 4-heptanol, 2,4-dimetil-3-pentanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol, 5-nonanol, diisobutilcarbinol, 1-decanol y 2,7-dimetil-2-octanol, 1-undecanol, 1-dodecanol, 1-tridecanol, 1-tetradecanol, 1-pentadecanol, 1-hexadecanol, 1-heptadecanol, 1-octadecanol y fenol o alcohol bencílico. Los alcoholes monohídricos alifáticos pueden estar opcionalmente insaturados, siempre que no actúen como venenos del catalizador. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol.

45 Los alcoholes polihídricos preferidos son alcoholes de la fórmula R<sup>a</sup>(OH)<sub>m</sub>, en la que R<sup>a</sup> es un residuo de hidrocarburo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> cíclico o ramificado de cadena lineal, (OH) representa porciones hidroxilo del residuo de hidrocarburo y m es un número entero de 2 a 6, preferiblemente de 3 a 5. Los alcoholes polihídricos especialmente preferidos incluyen etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-catecol, 1,3-catecol y 1,4-catecol, y trioles tales como glicerol y pentaeritritol.

50 Los disolventes a emplear para la preparación del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se pueden seleccionar entre disolventes aromáticos y alifáticos o mezclas de los mismos. Preferiblemente los disolventes son hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos con 5 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 5 a 16, más preferiblemente 5 a 12 átomos de carbono, cuyos ejemplos incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol y similares, prefiriéndose el tolueno, así como

pentano, hexano, heptano, octano y nonano que incluyen compuestos de cadena lineal, ramificados y cíclicos, y similares, prefiriéndose particularmente hexanos y heptanos.

5 El compuesto de Mg (MC) se proporciona típicamente como una solución al 10 a 50% en peso en un disolvente como se indicó anteriormente. Las soluciones de MC típicas disponibles comercialmente son soluciones al 20 - 40% en peso en tolueno o heptanos.

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

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

La temperatura para las etapas b) y c) es típicamente de -10 a 50°C, preferiblemente de -5 a 30°C, mientras que la solidificación típicamente requiere calentamiento como se describe en detalle más adelante.

15 La emulsión, es decir, el sistema líquido-líquido de dos fases, puede formarse en todas las realizaciones de la presente invención mediante simple agitación y opcionalmente añadiendo (más) disolvente o disolventes y aditivos, tales como el agente minimizador de turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes descritos adicionalmente a continuación.

La preparación del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) utilizado en la presente invención se basa en un sistema de dos fases líquido/líquido en el que no se necesitan materiales de soporte externos separados tales como sílice o  $MgCl_2$  para obtener partículas sólidas de catalizador.

20 Las presentes partículas de catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) son esféricas y tienen preferiblemente un tamaño de partícula medio de 5 a 500  $\mu m$ , tal como de 5 a 300  $\mu m$  y en realizaciones de 5 a 200  $\mu m$ , o incluso de 10 a 100  $\mu m$ . Estos intervalos también se aplican a las gotitas de la fase dispersa de la emulsión como se describe en este documento, teniendo en cuenta que el tamaño de la gota puede cambiar (disminuir) durante la etapa de solidificación.

25 El proceso de la preparación del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) como etapa intermedia, produce una emulsión de un compuesto de titanio (TC) más denso / fase dispersa en aceite insoluble en tolueno que tiene típicamente una relación en moles de compuesto de titanio (TC) / magnesio de 0,1 a 10 y una fase dispersa en aceite que tiene una relación en moles de compuesto de titanio (TC) / magnesio de 10 a 100. El compuesto de titanio (TC) es preferiblemente  $TiCl_4$ . Esta emulsión normalmente se agita, opcionalmente en presencia de un estabilizador de emulsión y/o un agente de minimización de turbulencia, para mantener las gotitas de dicha fase dispersa, típicamente dentro de un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200  $\mu m$ . Las partículas de catalizador se obtienen después de solidificar dichas partículas de la fase dispersa, por ejemplo, mediante calentamiento.

35 En efecto, por lo tanto, prácticamente la totalidad del producto de reacción del complejo de Mg con el compuesto de titanio (TC), que es el precursor del último componente del catalizador, convierte la fase dispersa, y continúa a través de las etapas de procesamiento adicionales hasta la forma final en partículas. La fase dispersa, que aún contiene una cantidad útil de compuesto de titanio (TC), puede reprocesarse para la recuperación de ese metal.

40 Además, los agentes emulsionantes/estabilizadores de emulsión pueden usarse adicionalmente de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Para los fines mencionados, por ejemplo, tensioactivos, por ejemplo, se puede usar una clase basada en polímeros acrílicos o metacrílicos. Preferiblemente, dichos estabilizadores de emulsión son polímeros acrílicos o metacrílicos, en particular aquellos con cadenas laterales de éster de tamaño medio que tienen más de 10, preferiblemente más de 12 átomos de carbono y preferiblemente menos de 30, y preferiblemente 12 a 20 átomos de carbono en la cadena lateral de éster. Particularmente preferidos son los (met)acrilatos  $C_{12}$  a  $C_{20}$  no ramificados tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato.

45 Además, en algunas realizaciones, se puede añadir un agente de minimización de turbulencia (TMA) a la mezcla de reacción con el fin de mejorar la formación de la emulsión y mantener la estructura de la emulsión. Dicho agente de TMA tiene que ser inerte y soluble en la mezcla de reacción en las condiciones de reacción, lo que significa que se prefieren polímeros sin grupos polares, tal como polímeros que tienen cadenas principales carbonadas alifáticas lineales o ramificadas. Dicha TMA se selecciona en particular preferiblemente entre los polímeros de  $\alpha$ -olefina de los monómeros de  $\alpha$ -olefina con 6 a 20 átomos de carbono, tales como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o polidodeceno o mezclas de los mismos. Lo más preferible es el polideceno.

50

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

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

10 La solidificación de las gotitas de fase dispersada mediante calentamiento se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura de 70 a 150°C, habitualmente de 80 a 110°C, preferiblemente de 90 a 110°C. El calentamiento puede hacerse más rápido o más lento. Como calentamiento especial se entiende aquí el calentamiento con una velocidad de calentamiento de aproximadamente 5°C/min o menos, y calentamiento especialmente rápido, por ejemplo, 10°C/min o más. A menudo, se prefieren velocidades de calentamiento más lentas para obtener una buena morfología del componente catalizador.

15 El producto en partículas solidificado se puede lavar al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, lo más preferiblemente al menos tres veces con un hidrocarburo, que preferiblemente se selecciona de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano. Los lavados pueden realizarse con hidrocarburos calientes (por ejemplo, 90°C) o fríos (temperatura ambiente) o combinaciones de los mismos.

Finalmente, se recupera el catalizador de Ziegler-Natta lavado (ZN-C). Se puede secar más, tal como por evaporación o purga con nitrógeno, o se puede suspender en un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

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

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

25 Como componente adicional en el presente proceso de polimerización está presente preferiblemente un donante externo (ED). Los donantes externos (ED) adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Se prefiere especialmente usar un silano. Lo más preferido es usar silanos de fórmula general



30 en la que R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> y R<sup>c</sup> denotan un radical hidrocarbonado, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en donde p y q son números que varían de 0 a 3 siendo su suma p + q igual o menor de 3. R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> y R<sup>c</sup> se pueden elegir independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales silanos son (terc-butil)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (ciclohexil)(metil)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (fenil)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y (ciclopentil)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o de fórmula general



35 en la que R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

40 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decano, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferiblemente, tanto R<sup>3</sup> como R<sup>4</sup> son iguales, aún más preferiblemente tanto R<sup>3</sup> como R<sup>4</sup> son un grupo etilo.

45 Además del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el donante externo opcional (ED) se puede usar un cocatalizador (Co). El cocatalizador es preferiblemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio, como un compuesto de alquil aluminio, haluro de aluminio o haluro de alquil aluminio. Por consiguiente, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialquilaluminio, tal como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquil aluminio o dicloruro de alquil aluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica, el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

Ventajosamente, el trietil aluminio (TEAL) tiene un contenido de hidruro, expresado como  $\text{AlH}_3$ , de menos de 1,0% en peso con respecto al trietil aluminio (TEAL). Más preferiblemente, el contenido de hidruro es menor que 0,5% en peso, y lo más preferiblemente el contenido de hidruro es menor que 0,1% en peso.

- 5 Preferiblemente, la relación entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] y/o la relación entre el cocatalizador (Co) y el compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe ser cuidadosamente elegido.

Por consiguiente

- (a) la relación molar de cocatalizador (Co) con respecto al donante externo (ED) [Co/ED] está en el intervalo de 5 a 45, preferiblemente está en el intervalo de 5 a 35, más preferiblemente está en el intervalo de 5 a 25, aún más preferiblemente está en el intervalo de 8 a 20; y opcionalmente
- 10 (b) la relación molar de cocatalizador (Co) con respecto al compuesto de titanio (TC) [Co/TC] está en el intervalo de más de 40 a 500, preferiblemente está en el intervalo de 50 a 300, aún más preferiblemente está en el intervalo de 60 a 150.

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

### Ejemplos

- 15 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los ejemplos a continuación, a menos que se defina lo contrario.

#### 1. Métodos de medición

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

$$\frac{C(PP) - \left(\frac{w(PP1)}{100}\right) \times C(PP1)}{\left(\frac{w(PP2)}{100}\right)} = C(PP2) \quad (I)$$

- 20 en la que

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

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

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

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

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

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

Cuantificación de microestructura por espectroscopía de RMN

- 30 Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de la secuencia de comonomero de los polímeros. Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  cuantitativos se registraron en estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizado de  $^{13}\text{C}$  a 125°C usando gas nitrógeno para todos
- 35 los elementos neumáticos. Aproximadamente 200 mg de material se disolvieron en 3 mL de 1,2-tetracloroetano- $d_2$  (TCE- $d_2$ ) junto con acetilacetato de cromo (III) ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque de calentamiento, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo
- 40 se centrifugó a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta resolución y cuantitativamente necesaria para una cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación estándar de pulso único sin

NOE, utilizando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclado de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6.144 (6 k) transientes por espectro.

5 Se procesaron espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  cuantitativos, propiedades cuantitativas integradas y relevantes determinadas a partir de las integrales utilizando programas informáticos patentados. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo de metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm utilizando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió una referenciación comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características correspondientes a la  
10 incorporación de etileno Cheng, H.N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

Con señales características correspondientes a 2,1 eritro regiodefectos observados (como se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100 (4), 1253, en Cheng, H.N., Macromolecules 1984, 17, 1950, y en WJ. Wang y S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157) se requirió la corrección por la influencia de los regiodefectos sobre propiedades determinadas. No se observaron señales características correspondientes a otros  
15 tipos de regiodefectos.

La fracción de comonomero se cuantificó usando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) mediante la integración de señales múltiples a través de toda la región espectral en el espectro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Este método fue elegido por su naturaleza robusta y la capacidad de dar cuenta de la presencia de regiodefectos cuando sea necesario.

20 Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenidos de comonomero encontrados.

Para sistemas en los que solo se observó etileno aislado en secuencias de PPEPP, se modificó el método de Wang et. al. para reducir la influencia de integrales distintas de cero de sitios que se sabe que no están presentes. Este enfoque redujo la sobrestimación del contenido de etileno para tales sistemas y se logró mediante la reducción del  
25 número de sitios utilizados para determinar el contenido absoluto de etileno a:

$$E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\chi + S\beta\delta + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

Mediante el uso de este conjunto de sitios, la ecuación integral correspondiente se convierte en:

$$E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$$

30 usando la misma notación utilizada en el artículo de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157). Las ecuaciones utilizadas para el contenido absoluto de propileno no se modificaron.

El porcentaje molar de incorporación de comonomero se calculó a partir de la fracción molar:

$$E \text{ [% en moles]} = 100 * fE$$

La incorporación de comonomero en porcentaje en peso se calculó a partir de la fracción molar:

$$E \text{ [% en peso]} = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1 - fE) * 42,08))$$

35 La distribución de la secuencia del comonomero en el nivel de la tríada se determinó usando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982) 1150). Este método fue elegido por su naturaleza robusta y las regiones de integración ligeramente ajustadas para aumentar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos de comonomeros.

40 El contenido relativo de la incorporación de etileno aislado con respecto al de bloque se calculó a partir de la distribución de la secuencia de tríada usando la siguiente relación (ecuación (I)):

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

en la que

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

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

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

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

La densidad aparente, BD, se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1895

La distribución del tamaño de partícula, PSD

Coulter Counter LS 200 a temperatura ambiente con heptano como medio.

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

Solubles en hexano (% en peso): determinados de acuerdo con la sección 177.1520 de la FDA

15 Se extrae 1 g de una película colada de polímero de 100 µm de espesor (producida en una línea de película colada PM30 usando una temperatura de rodillo de enfriamiento de 40°C) con 400 mL de hexano a 50°C durante 2 horas mientras se agita con un enfriador de reflujo. Después de 2 horas, la mezcla se filtra inmediatamente en un papel de filtro No. 41. El precipitado se recoge en un recipiente de aluminio y el hexano residual se evapora en un baño de vapor con flujo de N<sub>2</sub>.

La cantidad de solubles en hexano se determina por la fórmula:

$$((\text{peso de residuos secos} + \text{peso del crisol}) - (\text{peso del crisol})) / (\text{peso de la muestra de película colada}) * 100$$

Peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>), peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) y polidispersidad (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)

20 se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

El peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> y la polidispersidad (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>), (donde M<sub>n</sub> es el peso molecular promedio en número y M<sub>w</sub> es el peso molecular promedio en peso) se miden mediante un método basado en las normas ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003.

25 Se utilizó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 columnas de TSK-gel (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) como disolvente a 145°C y a un caudal constante de 1 mL/min. Se inyectaron 216,5 µL de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando una calibración relativa con 19 estándares de poliestireno (PS) de MWD estrecho en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol y un conjunto de estándares de polipropileno amplios bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5-10 mg de polímero en 10 mL (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y se mantuvieron durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

35 Análisis de DSC, temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) y temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>): medidas con un instrumento de TA Q2000 de calorimetría de barrido diferencial (DSC) en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se lleva a cabo de acuerdo con la norma ISO 11357/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10°C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225°C. La temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H<sub>c</sub>) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H<sub>f</sub>) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

40 La temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> se determina por análisis mecánico dinámico de acuerdo con la norma ISO 6721-7. Las mediciones se realizan en modo de torsión en muestras moldeadas por compresión (40 x 10 x 1 mm<sup>3</sup>) entre -100°C y +150°C con una velocidad de calentamiento de 2°C/min y una frecuencia de 1 Hz.

El módulo de flexión se determina de acuerdo con la norma ISO 178 en barras de prueba de 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección en línea conforme a EN ISO 1873-2.

La resistencia al impacto con entalla Charpy se determina de acuerdo con la norma ISO 179 1 eA a 23°C en barras de prueba de 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección en línea conforme a EN ISO 1873-2.

## ES 2 672 332 T3

El módulo de tracción en la máquina y la dirección transversal se determinaron de acuerdo con la norma ISO 527-3 a 23°C en películas coladas de 50 µm de espesor producidas en una línea de película colada monocapa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura de rodillo de enfriamiento de 20°C con un espesor de 50 µm producido como se indica a continuación. La prueba se realizó a una velocidad de cruceta de 1 mm/min.

### 5 Energía de penetración total relativa:

La resistencia al impacto de las películas se determina mediante el método "Dynatest" de acuerdo con la norma ISO 7725-2 a 0°C en películas coladas de 50 µm de espesor producidas en una línea de película colada monocapa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura del rodillo de enfriamiento de 20°C con un espesor de 50 µm. El valor " $W_{\text{rompimiento}}$ " [J/mm] representa la energía de penetración total relativa por mm de espesor que una película puede absorber antes de romperse dividida por el espesor de la película. Cuanto mayor es este valor, más resistente es el material.

Se determinó el brillo de acuerdo con la norma DIN 67530-1982 en un ángulo de 20° sobre películas coladas con un espesor de 50 µm producidas como se indica a continuación.

Se determinaron la transparencia, la turbidez y la claridad de acuerdo con la norma ASTM D1003-00 sobre películas coladas con un espesor de 50 µm producidas como se indica a continuación.

Temperatura de inicio del sellado (SIT); temperatura de terminación del sellado (SET), intervalo de sellado:

El método determina el intervalo de temperatura de sellado (intervalo de sellado) de películas de polipropileno, en particular películas sopladas o películas coladas. El intervalo de temperatura de sellado es el intervalo de temperatura, en el que las películas se pueden sellar de acuerdo con las condiciones que se dan a continuación.

El límite inferior (temperatura de inicio de sellado térmico (SIT)) es la temperatura de sellado a la que se alcanza una resistencia de sellado de > 3 N. El límite superior (temperatura de terminación del sellado (SET)) se alcanza cuando las películas se adhieren al dispositivo de sellado.

El intervalo de sellado se determina en una máquina de sellado universal J & B tipo 3000 con una película de 100 µm de espesor producida en una línea de película colada monocapa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura de rodillo de enfriamiento de 20°C con los siguientes otros parámetros:

Ancho de la muestra:	25,4 mm
Presión de sellado:	0,1 N/mm <sup>2</sup>
Tiempo de sellado:	0,1 seg
Tiempo de enfriamiento:	99 seg
Velocidad de despegado:	10 mm/seg
Temperatura de inicio:	80 °C
Temperatura final:	150 °C
Incrementos:	10 °C

La muestra se sella de A hasta A en cada temperatura de la barra de sellado y la resistencia (fuerza) del sellado se determina en cada etapa.

Se determina la temperatura a la cual la fuerza del sellado alcanza 3 N.

Fuerza de adhesión en caliente:

La fuerza de adherencia en caliente se determina en un aparato de ensayo Hot Tack J & B con una película de 100 µm de espesor producida en una línea de película moldeada de monocapa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura de enfriamiento de 20°C con los siguientes procedimientos adicionales. parámetros:

Ancho de la muestra:	25,4 mm
Presión de sellado:	0,3 N/mm <sup>2</sup>
Tiempo de sellado:	0,5 seg
Tiempo de enfriamiento:	99 seg
Velocidad de despegado:	200 mm/seg
Temperatura de inicio:	90°C
Temperatura final:	140°C
Incrementos:	10°C

5 La fuerza de adherencia máxima en caliente, es decir, el máximo de un diagrama de fuerza/temperatura se determina y se informa.

## 2. Ejemplos

### Preparación del catalizador

10 Se añadieron 3,4 litros de 2-etilhexanol y 810 mL de butil monoéter de propilenglicol (en una relación molar de 4/1) a un reactor 20 L. A continuación, se añadieron lentamente 7,8 litros de una solución al 20% en tolueno de BEM (butil etil magnesio) proporcionado por Crompton GmbH a la mezcla de alcohol bien agitada. Durante la adición, la temperatura se mantuvo a 10°C. Después de la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60°C y se continuó mezclando a esta temperatura durante 30 minutos. Finalmente, después de enfriar a temperatura ambiente, el alcóxido de Mg obtenido se transfirió a un recipiente de almacenamiento.

15 Se mezclaron 21,2 g de alcóxido de Mg preparado anteriormente con 4,0 mL de citraconato de bis(2-etilhexilo) durante 5 minutos. Después de mezclar, se usó inmediatamente el complejo de Mg obtenido en la preparación del componente catalizador.

20 Se colocaron 19,5 mL de tetracloruro de titanio en un reactor de 300 mL equipado con un agitador mecánico a 25°C. La velocidad de mezcla se ajustó a 170 rpm. Se añadieron 26,0 de complejo de Mg preparado anteriormente en un lapso de 30 minutos manteniendo la temperatura a 25°C. Se añadieron 3,0 mL de Viscoplex 1-254 y 1,0 mL de una solución de tolueno con 2 mg de Necadd 447. Luego se añadieron 24,0 mL de heptano para formar una emulsión. La mezcla se continuó durante 30 minutos a 25°C. Luego, la temperatura del reactor se elevó a 90°C en 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos adicionales a 90°C. Después se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó sedimentar durante 15 minutos a 90°C.

25 El material sólido se lavó 5 veces: los lavados se realizaron a 80°C bajo agitación durante 30 min a 170 rpm. Después de detener la agitación, la mezcla de reacción se dejó sedimentar durante 20-30 minutos y seguido por sifón.

Lavado 1: el lavado se realizó con una mezcla de 100 mL de tolueno y 1 mL de donante.

Lavado 2: el lavado se realizó con una mezcla de 30 mL de TiCl<sub>4</sub> y 1 mL de donante.

Lavado 3: el lavado se realizó con 100 mL de tolueno.

30 Lavado 4: el lavado se realizó con 60 mL de heptano.

Lavado 5. el lavado se realizó con 60 mL de heptano bajo agitación durante 10 minutos. Después se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó sedimentar durante 10 minutos, disminuyendo la temperatura hasta 70°C con subsiguiente sifón, y seguido de burbujeo de N<sub>2</sub> durante 20 minutos para producir un polvo sensible al aire.

Polimerización

5 Se produjeron el ejemplo de la invención IE1 y el ejemplo comparativo CE2 en una planta piloto Borstar® con un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle de suspensión y un reactor de fase gaseosa.

10 El componente catalizador sólido utilizado para el ejemplo de la invención IE1 y el ejemplo comparativo CE2 se utilizó junto con trietil aluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentil dimetoxi silano (donante D) como donante. La relación de aluminio con respecto al donante, la relación de aluminio con respecto al titanio y las condiciones de polimerización se indican en la Tabla 1.

15 Se redujo la viscosidad del ejemplo de la invención IE2 desde IE1 usando una extrusora de doble husillo corrotatorio a 200-230°C y usando una cantidad apropiada de (terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox 101, distribuido por Akzo Nobel, Países Bajos) para alcanzar el MFR2 objetivo de 5,4 g/10 min. Todos los productos se estabilizaron con 0,2% en peso de Irganox B225 (mezcla 1:1 de Irganox 1010 (pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxitolil)-propionato y tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato)fosfito) de BASF AG, Alemania) y 0,1% en peso de estearato de calcio.

El ejemplo comparativo CE1 es el producto comercial RE239CF de Borealis AG (Austria) caracterizado por las propiedades de la composición como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1: Preparación de los ejemplos (se reduce la viscosidad de IE2 a partir de IE1; CE1 es RE239CF grado comercial)

		IE1	IE2	CE1	CE2
TEAL/Ti	[mol/mol]	90			73
TEAL/Donante	[mol/mol]	5			10
Bucle (R-PP1)					
Tiempo	[h]	0,5			0,5
Temperatura	[°C]	70			70
MFR2	[g/10 min]	2,2			2,0
XCS	[% en peso]	1,6			9,2
Contenido de C2	[% en peso]	5,4			3,4
Relación de H2/C3	[mol/kmol]	1,31			0,39
Relación de C2/C3	[mol/kmol]	12,2			7,3
Cantidad	[% en peso]	45			40
1 GPR (R-PP2)					
Tiempo	[h]	2,0			3,1
Temperatura	[°C]	80			85
MFR2	[g/10 min]	1,1			2,0

ES 2 672 332 T3

		IE1	IE2	CE1	CE2
Contenido de C2	[% en peso]	8,1			7,7
Relación de H2/C3	[mol/kmol]	6,6			4,6
Relación de C2/C3	[mol/kmol]	39,0			37,3
Cantidad	[% en peso]	55			60
Final					
MFR2	[g/10 min]	1,5	5,4	11,0	2,0
Contenido de C2	[% en peso]	6,9	6,9	4,2	6,0
XCS	[% en peso]	13,9	14,0	8,0	19,8
sol. C6 (FDA)	[% en peso]	3,0	3,2	3,8	4,2
Tm	[°C]	135	135	139	140
Tc	[°C]	95	95	97	105
2,1	[%]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tg inferior a -20 °C	[°C]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tg superior a -20 °C	[°C]	-8.2	-8.2	-6.0	-5.6
n.d.: no detectable					

Preparación de la película

Se produjeron películas coladas de 50 µm de espesor en una línea de película colada monocapa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura del rodillo de enfriamiento de 20°C.

5

Tabla 2- Caracterización de los ejemplos

		IE1	IE2	CE1	CE2
Características mecánicas (moldeado)					
Módulo de flexión	[MPa]	532	524	911	920
NIS Charpy +23°C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	16,6	11,7	5,6	6,2
Características mecánicas (película)					
Módulo de tracción (MD)	[MPa]	310	308	423	484
Módulo de tracción (TD)	[MPa]	275	306	n.m.	472

ES 2 672 332 T3

		IE1	IE2	CE1	CE2
W(rompimiento) 0°C	[J/mm]	11,5	13,0	4,0	4,2
Características ópticas (película)					
Turbidez	[%]	1,1	0,3	2,3	1,2
Brillo (interior)	[%]	152	170	143	150
Gloss (exterior)	[%]	170	158	142	147
Sellado (película)					
SIT	[°C]	109	107	117	116
SET	[°C]	125	125	140	140
Fuerza de adhesión en caliente	[N]	1,7	2,1	2,1	2,1
Temperatura de adhesión en caliente	[°C]	115	111	110	115
MD: en la dirección de la máquina					
TD: en dirección transversal					
SIT: temperatura de inicio del sellamiento					
SET: temperatura de finalización del sellamiento					
n.m.: no se midió					

Tabla 3: Contenido relativo de las secuencias de etileno aisladas con respecto a aquellas en bloque (I(E))\*

		IE1	IE2	CE1	CE2
I(E)**	[%]	64,5	64,5	73,6	59,8
fEEE	[% en moles]	1,1	1,1	0,6	1,2
fEEP	[% en moles]	2,2	2,2	1,1	2,3
fPEP	[% en moles]	6,0	6,0	4,6	5,3
fPPP	[% en moles]	77,2	77,2	83,6	79,8
fEPP	[% en moles]	12,3	12,3	9,5	10,7
fEPE	[% en moles]	1,1	1,1	0,7	0,7
$** I(E) = \frac{fPEP}{(fEEE+fPEE+fPEP)} \times 100(I)$					

## REIVINDICACIONES

1. Copolímero aleatorio de propileno (R-PP) con etileno, en el que

(a) dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene un contenido de etileno en el intervalo de 5,3 a 9,0% en peso, una temperatura de fusión  $T_m$  determinada por DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 en el intervalo de 128 a 138°C, y una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de 9,0 a 18,0% en peso;

(b) dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene un índice de fluidez MFR2 (230°C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,8 a 25,0 g/10 min;

(c) dicho copolímero de propileno (R-PP) comprende dos fracciones, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) difiere de dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) en el contenido de etileno;

(d) la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de etileno en el intervalo de 4,5 a 7,0% en peso con base en la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1); y

(e) un contenido relativo de secuencias de etileno aisladas con respecto a aquellas en bloque (I(E)) en el intervalo de 45,0 a 69,0%, en el que el contenido de I(E) se define mediante la ecuación (I)

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

en la que

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

$f_{PEP}$  es la fracción molar de las secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;

$f_{PEE}$  es la fracción molar de las secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de las secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la muestra;

$f_{EEE}$  es la fracción molar de las secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra

en las que todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis de tríada estadística de datos de RMN  $^{13}\text{C}$ .

2. Copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene

(a) una temperatura de transición vítrea determinada por DMA de acuerdo con la norma ISO 6721-7 en el intervalo de -15 a -2°C, y/o

(b) ninguna temperatura de transición vítrea por debajo de -20°C.

3. Copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene una temperatura de cristalización  $T_c$  determinada por DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 en el intervalo de 82 a 105°C.

4. Un copolímero aleatorio de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho copolímero (R-PP) comprende dos fracciones que difieren en el contenido de etileno,

(a) 20 a 80% en peso de una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), y

(b) 20 a 80% en peso de una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) que tiene un contenido de etileno como el determinado por espectroscopía RMN  $^{13}\text{C}$  en el intervalo de 7,5 a 10,5% en peso.

5. Copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de propileno (R-PP) está libre de ésteres de ácido ftálico, así como de sus respectivos productos de descomposición.

6. Copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho copolímero de propileno (R-PP) tiene 2,1 regiodefectos de a lo sumo 0,4% determinados por espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C.
- 5 7. Una película o capa de película no orientada que comprende más del 90% de copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, en el que la película o capa de película es una película colada o una película soplada, tal como una película soplada enfriada por aire o enfriada por agua.
8. Una construcción de película multicapa que comprende al menos una película de acuerdo con la reivindicación 7 como la capa más externa.
- 10 9. Procedimiento para producir un copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el copolímero de propileno (R-PP) se ha producido en presencia de
- (a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende un compuesto de titanio (TC), un compuesto de magnesio (MC) y un donante interno (ID), en el que dicho donante interno (ID) es un éster de ácido no ftálico,
- (b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y
- (c) opcionalmente un donante externo (ED)
- 15 en el que el copolímero de propileno (R-PP) se produce en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2), en el primer reactor (R1) la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) se produce y posteriormente se transfiere al segundo reactor (R2), en el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1).
- 20 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que
- (a) el donante interno (ID) se selecciona de malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y derivados y/o mezclas de los mismos opcionalmente sustituidos, preferiblemente el donante interno (ID) es un citraconato;
- (b) la relación molar de cocatalizador (Co) con respecto al donante externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.