

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 641**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2015 PCT/EP2015/052198**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2015 WO15139875**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2015 E 15703059 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3119816**

54 Título: **Copolímero de propileno heterofásico con alto punto de fusión**

30 Prioridad:

21.03.2014 EP 14161005

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

12.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 699 641 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímero de propileno heterofásico con alto punto de fusión

La presente invención está dirigida a un nuevo copolímero de propileno heterofásico con un punto alto de fusión, a su preparación, como también a los artículos hechos del mismo.

5 Existe una tendencia creciente en la industria de embalaje de alimentos de usar contenedores plásticos, más precisamente bolsas que contienen alimentos esterilizados o precocidos. Las bolsas retortables ofrecen muchas ventajas sobre los embalajes metálicos rígidos, tales como el tiempo de cocido/esterilización más rápido, menos espacio de almacenamiento en el estante, eliminación más fácil, sabor mejorado del alimento, etc. Las bolsas típicas tienen una estructura de capas múltiples con poliolefinas tales como polietileno o polipropileno, adhesivos y capas de barrera y externas. Se desea que el material de poliolefinas imparta rigidez, así como también alta resistencia al impacto, al material de embalaje final.

10 La misma tendencia, es decir el uso incrementado de materiales poliolefínicos, también se ve en la industria de embalaje médico. De nuevo, el polímero debe impartir suficiente rigidez, así como también alta resistencia al impacto al material de embalaje final. En el caso de aplicaciones médicas, un requisito clave es la suavidad antes que la rigidez. Por supuesto, estos productos médicos también tienen que ser esterilizables.

15 Se sabe que la resistencia al impacto de polipropileno puede mejorarse dispersando una fase de caucho dentro de la matriz polimérica y obteniendo de esta manera una composición de polipropileno heterofásico. En particular, los polímeros de propileno heterofásicos (polímeros de propileno modificados para impacto) proporcionan una alta resistencia el impacto si la cantidad de caucho dispersado dentro de la matriz es suficientemente alta, por ejemplo, en bolsas que se tienen en pie, normalmente de al menos 10.0 % en peso o incluso de al menos 15.0 % en peso.

Sin embargo, en el campo de embalaje de alimentos y de productos médicos se requieren materiales suaves con buenas propiedades ópticas en combinación con buenas propiedades mecánicas.

20 Además, para algunas aplicaciones de embalaje de alimentos tales como bolsas retortables o algunas aplicaciones para embalaje de productos médicos se necesita un tratamiento de esterilización. Los procedimientos más comunes de esterilización son el uso de calor (vapor), radiación (radiación beta, electrones o radiación gamma) o químicos (usualmente óxido de etileno). La esterilización con vapor habitualmente se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de aproximadamente 120 a 130°C. Por supuesto, el tratamiento de un polímero en las condiciones de esterilización indicadas antes puede afectar sus propiedades finales, especialmente las propiedades ópticas tales como la transparencia.

25 Sin embargo, ha resultado que los sistemas heterofásicos estándar cambian significativamente sus propiedades después de la esterilización con vapor. Normalmente, las propiedades ópticas tales como la bruma, como también las propiedades mecánicas tales como la suavidad, son afectadas de manera indeseable.

30 Otro aspecto importante es la temperatura de ignición de sellado (SIT por sealing ignition temperature). Normalmente se desean valores bastante bajos desde un punto de vista económico. Normalmente una SIT baja está enlazada con una temperatura de fusión bastante baja la cual, sin embargo, es perjudicial en vista de la discusión anterior. La publicación WO 2012/159927 divulga un procedimiento para preparar un copolímero de propileno (R-PP) que comprende una fracción de polipropileno (A) y una fracción de copolímero de propileno (B); dicho procedimiento es un procedimiento de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie.

35 Considerando las desventajas expuestas antes, un objeto de la presente invención es proporcionar un copolímero de propileno heterofásico blando con un balance optimizado o mejorado entre propiedades mecánicas y ópticas, especialmente después de esterilización con vapor. Además, la temperatura de ignición de sellado (SIT) debe ser bastante baja, pero sin comprometer la temperatura de fusión.

40 El hallazgo de la presente invención es proporcionar un copolímero de propileno heterofásico con contenido balanceado de comonomero en el caucho y en la fase de matriz. Preferiblemente, la fase de matriz es bimodal considerando el contenido de comonomero. Por consiguiente, la presente invención está dirigida en una primera forma de realización a un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende

(i) una matriz (M) que es un copolímero de propileno (R-PP) y

(ii) un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M),

dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

45 (a) un contenido de comonomero en el intervalo de 1.5 a 14.0 % molar;

(b) una temperatura de fusión determinada mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) preferiblemente en el intervalo de 140 a 155 °C;

(c) una fracción soluble en frío en xileno (XCS) determinada de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) en el intervalo de 10.0 a igual a o por debajo de 30.0 % en peso,

5 donde además el copolímero de propileno (RAHECO) cumple

(d) la desigualdad (I)

$$\frac{C(XCS)}{C(total)} > 2.1 \quad (I)$$

en la cual

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

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

y,

(e) la desigualdad (II)

$$T_m \geq 153.5 - 1.8 C(XCI) \quad (II)$$

15 T_m es la temperatura de fusión [en °C] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total;

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

En una segunda forma de realización, la invención está dirigida a un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende

20 (i) una matriz (M) que es un copolímero de propileno (R-PP) y

(ii) un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M),

dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

(a) un contenido de comonomero en el intervalo de 1.5 a 14.0 % molar;

25 (b) preferiblemente una temperatura de fusión determinada mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) en el intervalo de 140 a 155 °C; y

(c) una fracción soluble en frío en xileno (XCS) determinada de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) en el intervalo de 10.0 a igual a o por debajo de 30.0 % en peso,

30 donde dicho copolímero de propileno (R-PP) comprende una primera fracción de polipropileno (PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), el contenido de comonomero en la primera fracción de polipropileno (PP1) es a lo sumo de 2.5 % molar.

Preferiblemente, el contenido de comonomero [en % molar] en el copolímero de propileno (R-PP) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la segunda forma de realización es más alto que en la primera fracción de polipropileno (PP1).

35 De acuerdo con la segunda forma de realización, especialmente se prefiere que la proporción en peso entre la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) [(PP1)/(R-PP2)] se encuentre en el intervalo de 30:70 a 60:40.

40 En un aspecto específico de la segunda forma de realización, el contenido de comonomero entre la primera fracción de polipropileno (PP1) y el copolímero de propileno (R-PP) (es decir, la matriz (M)) difiere en al menos 1.5 % molar y/o el contenido de comonomero entre la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) difiere en al menos 3.0 % molar.

Aún más preferiblemente, la primera fracción de polipropileno (PP1) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según la segunda forma de realización es un homopolímero de propileno y/o la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la segunda forma de realización tiene un contenido de comonomero en el intervalo de 4.0 a 18.0 % molar.

- 5 Además, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la segunda forma de realización cumple preferiblemente

(a) la desigualdad (I)

$$\frac{C(XCS)}{C(total)} > 2.1 \quad (I)$$

en la cual

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

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

y/o

(b) la desigualdad (II)

- 15
$$T_m \geq 152.0 - 1.8 C(XCI) \quad (II)$$

T_m es la temperatura de fusión [en °C] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total;

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

- 20 En un aspecto preferido de la primera y de la segunda forma de realización, el copolímero de propileno (R-PP) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un contenido de comonomero en el intervalo de 1.5 a 14.0 % molar y/o el copolímero de propileno elastomérico (EC) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un contenido de comonomero en el intervalo de 18.0 a 60.0 % molar. Preferiblemente, el comonomero en el copolímero de propileno (R-PP) y/o el copolímero de propileno elastomérico (EC) es etileno. En un aspecto preferido, el etileno es el único comonomero en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

- 25 Preferiblemente, la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la primera y la segunda forma de realización tiene un contenido de comonomero (por ejemplo, un contenido de etileno) en el intervalo de 18.0 a 60.0 mol%. De manera adicional o alternativa, la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la primera y la segunda forma de realización tiene un contenido de comonomero (por ejemplo, contenido de etileno) en el intervalo de 1.5 a 14.0.

En un aspecto específico de la primera y de la segunda forma de realización de la presente invención, la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se encuentra en el intervalo de 1.1 a 2.2 dl/g.

- 35 En otro aspecto preferido de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la primera o la segunda forma de realización cumple

(a) la desigualdad (III)

$$\frac{C(XCS)}{C(XCI)} > 5.0 \quad (III)$$

en la cual

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

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

y/o

(b) la desigualdad (IV)

5

$$\frac{C(\text{total})}{XCS} > 0.38 \text{ (IV)}$$

en la cual

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

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

10 y/o

(c) la desigualdad (V)

$$\frac{C(XCS)}{XCS} > 1.1 \text{ (V)}$$

en la cual

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

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

20 En otro aspecto más de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la primera y la segunda forma de realización tiene una primera temperatura vítrea Tg(1) y una segunda temperatura de transición vítrea Tg(2), donde dicha primera temperatura de transición vítrea Tg(1) se encuentra por encima de la segunda temperatura de tránsito Tg(2); preferiblemente, la diferencia entre la primera temperatura de transición vítrea Tg(1) y la segunda temperatura de transición vítrea Tg(2) es de al menos 40 °C. Por consiguiente, se prefiere especialmente que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una primera temperatura de transición vítrea Tg(1) en el intervalo de -12 a +2 °C y/o una segunda temperatura de transición vítrea Tg(2) en el intervalo de -60 a -30 °C. En una forma específica de realización, la segunda temperatura de transición vítrea Tg(2) cumple con la

25 desigualdad (VI)

$$Tg(2) < 11.8 - 1.65 \times C(XCS) \text{ (VI)}$$

en la cual

Tg(2) es la segunda temperatura de transición vítrea del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);

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

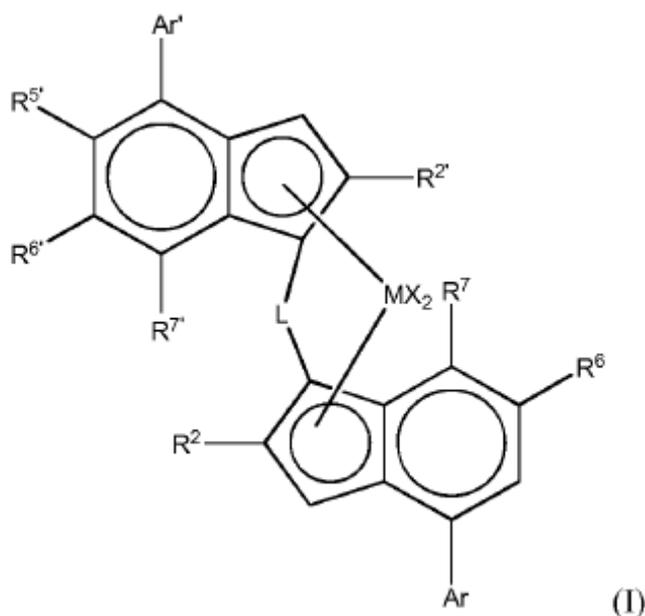
35 En otro aspecto preferido de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la primera y la segunda forma de realización tiene un módulo de elasticidad medido según la ISO 178 a lo sumo de 550 MPa y/o un contenido extraíble con hexano que se determina según el procedimiento de FDA sobre películas fundidas de 100 µm por debajo de 2.4% en peso.

Además, la presente invención está dirigida a un procedimiento para la preparación de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tal como se ha definido acá y dicho procedimiento comprende polimerizar:

(I) propileno y una α-olefina diferente de propileno, preferiblemente etileno, para formar la matriz (M) que es el copolímero de propileno (PP); y, a continuación, polimerizar

40 (II) propileno y una α-olefina diferente de propileno, preferiblemente etileno, preferiblemente en la fase gaseosa, para formar el copolímero elastomérico de propileno (EC) dispersado en dicha matriz (M);

donde ambas etapas (I) y (II) tiene lugar en presencia del mismo catalizador en forma de partículas sólidas de un sólo sitio, libre de un soporte externo, preferiblemente un catalizador que comprende (i) un complejo de fórmula (I):



en la cual

- 5 M es zirconio o hafnio;
- cada X es un ligando sigma;
- L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo de C_1-C_{20} , tri(alquilo de C_1-C_{20})sililo, arilo de C_6-C_{20} , arilalquilo de C_7-C_{20} o alquilarilo de C_7-C_{20} ;
- 10 R^2 y $R^{2'}$ son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo de C_1-C_{20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de grupos 14-16;
- $R^{5'}$ es un grupo hidrocarbilo de C_{1-20} que contiene uno o más heteroátomos de grupos 14-16 opcionalmente sustituido por uno o más átomos de halógeno;
- 15 R^6 y $R^{6'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de C_1-C_{20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de grupos 14-16;
- R^7 y $R^{7'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de C_1-C_{20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
- Ar es independientemente un grupo arilo o hetero arilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido por uno o más grupos R^1 ;
- 20 Ar' es independientemente un grupo arilo o hetero arilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido por uno o más grupos R^1 ;
- cada R^1 es un grupo hidrocarbilo de C_{1-20} o dos grupos R^1 en átomos de carbono adyacentes, tomados juntos, pueden formar un anillo no aromático, de 5 o 6 miembros fusionado con el grupo Ar, y dicho anillo se sustituye él mismo opcionalmente con uno o más grupos R^4 ;
- 25 cada R^4 es un grupo de hidrocarbilo de C_{1-20} ;

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

Preferiblemente, la etapa (I) comprende polimerizar propileno y opcionalmente una α -olefina diferente de propileno, preferiblemente etileno, para formar la primera fracción de polipropileno (PP1) y, a continuación, en otro reactor polimerizar propileno y una α -olefina diferente de propileno, preferiblemente etileno, para formar la segunda fracción

de copolímero de propileno (RPP2); la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) forman el copolímero de propileno (R-PP).

5 Finalmente, la invención está dirigida a un artículo que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tal como se ha definido aquí; preferiblemente, el artículo se selecciona del grupo que consiste en bolsas (médicas), sistemas de embalaje de alimento, películas y botellas.

A continuación, la primera y la segunda forma de realización se describirán más detalladamente juntas.

10 La presente invención está dirigida a un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Más precisamente, la presente invención está dirigida a un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en la matriz. Por lo tanto, la matriz (M) contiene inclusiones dispersas (finamente) que no son parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (EC). El término "inclusión" según esta invención indicará preferiblemente que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), dichas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopia de alta resolución, como microscopia electrónica o microscopia de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en DMTA, la presencia de una estructura multifacética puede identificarse mediante la presencia de al menos dos temperaturas distintas de transición vítrea.

15 Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende como componentes poliméricos solamente el copolímero de propileno (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EC). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede contener otros aditivos, pero no otro polímero en una cantidad que exceda 5.0 % en peso, más preferiblemente que exceda 3.0 % en peso, como que exceda 1.0 % en peso, con base en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total. Un polímero adicional que puede estar presente en tales cantidades bajas es un polietileno que es un producto de reacción secundaria que se obtienen mediante la preparación del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, en particular se aprecia que el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contiene solamente el copolímero de propileno (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (EC) y opcionalmente polietileno en cantidades como las mencionadas en este párrafo.

20 El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención se caracteriza por una velocidad de flujo de masa fundida moderada. Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una velocidad de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 1.0 a 10.0 g/10min, preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 8.0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 7.0 g/10min.

25 Preferiblemente, se desea que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sea estable termomecánicamente. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una temperatura de fusión de al menos 140 °C, más preferiblemente en el intervalo de 140 a 155 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 143 a 150 °C.

30 En una forma preferida de realización, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la invención cumple preferiblemente con la desigualdad (II), más preferiblemente la desigualdad (IIa), todavía más preferiblemente la desigualdad (IIb);

$$T_m \geq 152.0 - 1.8 C (XCI) \quad (II)$$

$$T_m \geq 153.0 - 1.8 C (XCI) \quad (IIa)$$

40
$$T_m \geq 153.5 - 1.8 C (XCI) \quad (IIb)$$

T_m esta temperatura de fusión [en °C] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO); C(XCI) es el contenido de comonomero [en % molar] de la fracción insoluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

45 En un aspecto preferido, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de esta invención tiene una temperatura de fusión bastante alta, pero una baja temperatura de ignición de sellado (SIT). Por lo tanto, especialmente se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la invención cumpla preferiblemente con la desigualdad (VII), más preferiblemente la desigualdad (VIIa), todavía más preferiblemente la desigualdad (VIIb);

$$T_m - SIT > 27 \quad (\text{VII})$$

$$45 \geq T_m - SIT > 27 \quad (\text{VIIa})$$

$$40 \geq T_m - SIT > 30 \quad (\text{VIIb})$$

5 T_m es la temperatura de fusión [en °C] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO); SIT es la temperatura de ignición de sellado (SIT) [en °C] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) medida tal como se ha definido en la sección de ejemplos.

Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de inyección de sellado (SIT) que se mide tal como se define en la sección de ejemplos por debajo de 116 °C, más preferiblemente en el intervalo de 105 a por debajo de 116 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 108 a 114 °C.

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

a) un módulo de elasticidad medido de acuerdo con ISO 178 a lo sumo de 550 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 350 a 550 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 400 a 500 MPa;

y/o

15 b) contenido soluble en hexano por debajo de 2.5 % en peso, más preferiblemente en el intervalo por encima de 0.8 a por debajo de 2.5 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 2.0 % en peso.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), aparte de propileno, también comprende comonómeros. Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), aparte de propileno, comprende etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_8 . Por consiguiente, por el término "copolímero de propileno" de acuerdo con esta invención se entiende como un propileno que comprende, preferiblemente que consiste en unidades derivables de

20 (a) propileno

y

(b) etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_8 .

25 Por lo tanto, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), así como también sus componentes poliméricos individuales, es decir el copolímero de propileno (R-PP), por ejemplo, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), como también el copolímero de propileno elastomérico (EC), comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_8 , en particular etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_8 , por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste en monómeros copolimerizables con propileno a partir del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de esta invención comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una forma preferida de realización, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente. Todavía más preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP), es decir la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), así como también el copolímero de propileno elastomérico (EC) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contienen los mismos comonómeros, como etileno.

30 Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) es preferiblemente un caucho de etileno propileno (EPR), mientras que el copolímero de propileno (R-PP) es un copolímero de propileno etileno (R-PP), es decir que consiste solamente de unidades derivadas de propileno y etileno. Por consiguiente, en una forma específica de realización, el comonómero en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es etileno.

40 Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga preferiblemente un contenido total específico de comonómero que contribuya a la suavidad del material. Por lo tanto, se requiere que el contenido de comonómero del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se encuentre en el intervalo de 1.5 a 14.0 % molar, preferiblemente en el intervalo de 5.0 a 13.5 % molar, más preferiblemente en el intervalo de 7.0 a 13.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de 8.0 a 13.0 % molar, tal como en el intervalo de 8.5 a 12.0 % molar.

La fracción soluble en frío en xileno (XCS) que se mide de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) del copolímero de propileno heterofásico propileno (RAHECO) se encuentra en el intervalo de 10.0 a igual a o por debajo de 30.0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 12.0 a 28.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 15.0 a 25.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 16.0 a 23.0 % en peso.

- 5 La parte restante es la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se encuentra en el intervalo de igual a o por debajo de 70.0 a 90.0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 72.0 a 88.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 75.0 a 85.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 77.0 a 84.0 % en peso.
- 10 Además, se aprecia que la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se especifique mediante su viscosidad intrínseca. Un valor bajo de viscosidad intrínseca (IV) refleja un bajo peso molecular promedio de peso. Para la presente invención se prefiere que la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con ISO 1628/1 (a 135 °C en decalina) de igual a o por debajo de 2.2 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 1.1 a igual a o por debajo de 2.2 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1.1 a 2.1 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1.1 a 2.0 dl/g.

Adicionalmente, se prefiere que el contenido de comonomero, es decir el contenido de etileno, de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sea de no más de 60.0 % molar, más preferiblemente en el intervalo de 18.0 a 60.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de 25.0 a 50.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de 27.0 a 40.0 % molar. Los comonomeros presentes en la fracción soluble en frío en xileno (XCS) son aquellos definidos más adelante para el copolímero de propileno elastomérico (EC). En una forma preferida de realización, el comonomero es solamente etileno.

Aún más, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la invención cumplen preferiblemente con la desigualdad (I), más preferiblemente la desigualdad (Ia), todavía más preferiblemente la desigualdad (Ib), todavía más preferiblemente la desigualdad (Ic);

$$\frac{C(XCS)}{C(total)} > 2.1 \quad (I);$$

$$20.0 \geq \frac{C(XCS)}{C(total)} > 2.4 \quad (Ia);$$

$$10.0 \geq \frac{C(XCS)}{C(total)} \geq 2.5 \quad (Ib);$$

$$5.3 \geq \frac{C(XCS)}{C(total)} \geq 2.7 \quad (Ic);$$

30 donde

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

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

Adicionalmente o alternativamente a la desigualdad (I), se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la invención cumpla preferiblemente con la desigualdad (IV), más preferiblemente la desigualdad (IVa), todavía más preferiblemente la desigualdad (IVb), todavía más preferiblemente la desigualdad (IVc),

$$\frac{C(total)}{XCS} > 0.38 \quad (IV);$$

$$1.40 \geq \frac{C(total)}{XCS} > 0.38 \quad (IVa);$$

$$1.00 \geq \frac{C(\text{total})}{XCS} > 0.45 \quad (\text{IVb});$$

$$0.80 \geq \frac{C(\text{total})}{XCS} > 0.50 \quad (\text{IVc});$$

donde

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

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

Adicionalmente o alternativamente a la desigualdad (I) y/o la desigualdad (IV), se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según la invención cumpla preferiblemente con la desigualdad (V), más preferiblemente la desigualdad (Va), todavía más preferiblemente la desigualdad (Vb),

10
$$\frac{C(XCS)}{XCS} > 1.1 \quad (\text{V})$$

$$6.0 \geq \frac{C(XCS)}{XCS} > 1.1 \quad (\text{Va})$$

$$3.0 \geq \frac{C(XCS)}{XCS} > 1.2 \quad (\text{Vb})$$

donde

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

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

- 20 Con respecto a la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se prefiere que el contenido de comonomero, es decir el contenido de etileno, de dicha fracción se encuentre en el intervalo de 1.5 a 14.0 % molar, más preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 10.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3.0 a 8.5 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3.5 a 8.0 % molar, tal como en el intervalo de 4.0 a 7.5 % molar. Los comonomeros presentes en la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) son aquellos definidos más adelante para el copolímero de propileno (R-PP). En una forma preferida de realización el comonomero es solamente etileno.

- 25 La fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es influida principalmente por la matriz (M), es decir por el copolímero de propileno (R-PP). Por consiguiente, se prefiere que la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una velocidad de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 1.0 a 10.0 g/10min, preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 8.0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 7.0 g/10min.

- 30 Preferiblemente, la distribución de peso molecular (MWD) de la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se encuentra en el intervalo de 3.0 a 6.0, más preferiblemente en el intervalo de 3.5 a 5.7, tal como en el intervalo de 3.7 a 5.5.

- 35 En una forma preferida, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la invención cumple preferiblemente con la desigualdad (III), más preferiblemente la desigualdad (IIIa), todavía más preferiblemente la desigualdad (IIIb), todavía más preferiblemente la desigualdad (IIIc);

$$\frac{C(XCS)}{C(XCI)} > 5.0 \quad (\text{III})$$

$$20.0 \geq \frac{C(XCS)}{C(XCI)} > 5.0 \quad (\text{IIIa})$$

$$15.0 \geq \frac{C(XCS)}{C(XCI)} > 5.2 \quad (\text{IIIb})$$

$$10.0 \geq \frac{C(XCS)}{C(XCI)} > 5.5 \quad (\text{IIIc})$$

donde

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

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

- 10 Tal como se ha mencionado antes, la estructura multifásica del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) (copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en la matriz (M)) puede identificarse por la presencia de al menos dos temperaturas distintas de transición vítrea. La primera temperatura de transición vítrea más alta (Tg(1)) representa la matriz (M), es decir el copolímero de propileno (R-PP), mientras que la segunda temperatura de transición vítrea (Tg(2)) más baja refleja el copolímero de propileno elastomérico (EC) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

- 15 Por consiguiente, un requerimiento preferido de la presente invención es que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una segunda temperatura de transición vítrea Tg(2) que cumpla con la desigualdad (VI), más preferiblemente con la desigualdad (VIa), todavía más preferiblemente con la desigualdad (VIb),

$$Tg(2) < 11.8 - 1.65 \times C(XCS) \quad (\text{VI})$$

$$11.8 - 2.10 \times C(XCS) < Tg(2) < 11.8 - 1.70 \times C(XCS) \quad (\text{VIa})$$

20
$$11.8 - 1.95 \times C(XCS) < Tg(2) < 11.8 - 1.75 \times C(XCS) \quad (\text{VIb})$$

donde

Tg(2) es la segunda temperatura de transición vítrea del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);

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

- 25 Preferiblemente, la segunda temperatura de transición vítrea Tg(2) se encuentra por debajo de -25 °C, tal como igual a o por debajo de -35 °C, más preferiblemente se encuentra en el intervalo de -60 a -30 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de -58 a -35 °C. Especialmente se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una segunda temperatura de transición vítrea Tg(2) tal como se menciona en este párrafo y que cumpla con la desigualdad (I) tal como se define en la presente invención.

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

- 35 Por consiguiente, la primera temperatura de transición vítrea Tg(1) se encuentra preferiblemente por encima de la segunda temperatura de transición vítrea Tg(2). Todavía más preferiblemente, la diferencia entre la primera temperatura de transición vítrea Tg(1) y la segunda temperatura de transición vítrea Tg(2) es de al menos 38 °C, más preferiblemente de al menos 40 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 38 a 50 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 40 a 48 °C.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), tal como se define en la presente invención, puede contener hasta 5.0 % en peso de aditivos, tales como agentes de nucleación y antioxidantes, como también agentes de deslizamiento y agentes de antibloqueo. El contenido de aditivos se encuentra preferiblemente por debajo de 3.0 % en peso, tal como por debajo de 1.0 % en peso.

- 5 El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede definirse además por sus componentes individuales, es decir el copolímero de propileno (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EC).

10 El copolímero de propileno (R-PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₈, en particular etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₆, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste en monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. más específicamente el copolímero de propileno (R-PP) de esta invención comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una forma preferida de realización, el copolímero de propileno (R-PP) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

15 Tal como se ha mencionado antes, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se caracteriza por un contenido moderado de comonómero. Por consiguiente, el contenido de comonómero del copolímero de propileno (R-PP) se encuentra en el intervalo de 1.5 a 14.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2.5 a 10.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3.0 a 8.5 % molar.

20 Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) tiene una velocidad de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 1.0 a 10.0 g/10min, preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 8.0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 6.0 g/10min.

La fracción soluble en frío en xileno (XCS) medida de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) del copolímero de propileno (R-PP) se encuentra preferiblemente por debajo de 10.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 1.0 a igual a o por debajo de 8.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 7.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 6.5 % en peso.

25 El copolímero de propileno (R-PP) preferiblemente comprende al menos dos fracciones de polímero, tales como dos o tres fracciones de polímero; al menos una de ellas es un copolímero de propileno. De modo aún más preferido, el copolímero de propileno (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en una primera fracción de polipropileno (PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). Especialmente se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) comprenda, preferiblemente consista en, una primera fracción de polipropileno (PP1) y una
30 segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), en cuyo caso el contenido de comonómero en la primera fracción de polipropileno (PP1) es a lo sumo de 2.5 % molar.

La proporción en peso entre la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) [(PP1)/(R-PP2)] se encuentran en el intervalo de 30/70 a 60/40, más preferiblemente en el intervalo de 30/70 a 50/50.

35 Se prefiere que la primera fracción de polipropileno (PP1) sea la fracción pobre de comonómero, mientras que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) sea la fracción rica en comonómero. Por consiguiente, en una forma preferida de realización, el contenido de comonómero [en % molar] en el copolímero de propileno (R-PP) es más alto que en la primera fracción de polipropileno (PP-1). Por lo tanto, en una forma preferida, específica de
40 realización, el copolímero de propileno (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en la primera fracción de polipropileno (PP1) que es un homopolímero de propileno (H-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

Por lo tanto, se prefiere que la primera fracción de polipropileno (PP1) tenga un contenido bastante bajo de comonómero. Se prefiere especialmente que la primera fracción de polipropileno (PP1) tenga un contenido de comonómero de igual a o por debajo de 2.0 % molar, más preferiblemente de igual a o por debajo de 1.5 % molar,
45 todavía más preferiblemente igual a o por debajo de 1.0 % molar.

La primera fracción de polipropileno (PP1) puede ser una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) o una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1); esta última se prefiere especialmente.

La expresión homopolímero de propileno, por ejemplo, el primer (o la primera fracción de) homopolímero de propileno (H-PP1), que se usa en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente,
50 es decir en más de 99.0 % molar, tal como en al menos 99.5 % molar, todavía más preferiblemente en al menos 99.7 % molar, de unidades de propileno. En una forma preferida de realización, son detectables solamente unidades de propileno en el homopolímero de propileno, por ejemplo, el primer (fracción de) homopolímero de propileno (H-PP1).

En caso de que la primera fracción de polipropileno (PP1) sea una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), esta comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₀, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, la primera fracción de polipropileno (PP1) comprende, especialmente consiste en monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la primera fracción de polipropileno (PP1) comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una forma preferida de realización, la primera fracción de polipropileno (PP1) comprende solamente unidades derivables de etileno y propileno. El contenido de comonómero en la primera fracción de polipropileno (PP1) se encuentra preferiblemente en el intervalo igual a o de más de 1.0 a 2.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de más de 1.2 a 2.0 % molar.

Puesto que el comonómero de la primera fracción de polipropileno (PP1) preferiblemente es bastante baja, la fracción soluble en frío en xileno (XCS) también es comparativamente baja. Por lo tanto, se prefiere que la cantidad de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la primera fracción de polipropileno (PP1) sea igual a o por debajo de 5.0 % en peso, más preferiblemente que se encuentre en el intervalo de 0.5 a 3.5 % en peso, todavía más preferiblemente que se encuentre en el intervalo de 0.8 a 2.5 % en peso, aún más preferiblemente que se encuentre en el intervalo de 0.8 a 1.5 % en peso. Los valores son especialmente aplicables en caso de que la primera fracción de polipropileno (PP1) sea la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1).

Preferiblemente, la primera fracción de polipropileno (PP1) tiene una velocidad de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 1.0 a 10.0 g/10 minutos, preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 8.0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 6.0 g/10min.

La segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP) es una fracción de copolímero, es decir la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) que tiene un contenido más alto de comonómero que la primera fracción de polipropileno (PP1).

Especialmente se prefiere que el contenido de comonómero entre el copolímero de propileno (R-PP) y la primera fracción de polipropileno (PP1) [(R-PP) - (PP1)] difiera en al menos 1.5 % molar; más preferiblemente en 1.5 a 12.0 % molar, todavía más preferiblemente en 2.0 a 10.0 % molar, todavía más preferiblemente en 2.5 a 8.0 % molar.

Por lo tanto, se prefiere que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tenga un contenido de comonómero por encima de 2.0 % molar, más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 18.0 % molar, tal como 4.0 a 18.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3.0 a 10.0 % molar, tal como en el intervalo de 4.0 a 8.0 % molar.

Por consiguiente, se prefiere además que el contenido de comonómero entre la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y la primera fracción de polipropileno (PP1) [(R-PP2) - (PP1)] difiera en al menos 3.0 % molar, tal como en al menos 5.5 % molar; más preferiblemente en 3.0 a 18.0 % molar, tal como en 5.5 a 18.0 % molar, todavía más preferiblemente en 6.0 a 15.0 % molar, todavía más preferiblemente en 6.5 a 12.0 % molar.

La segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) preferiblemente comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₀, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) comprende, especialmente consiste en monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una forma preferida de realización, la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) comprende solamente unidades derivables de etileno y propileno.

En una forma particularmente preferida, el copolímero de propileno (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), en cuyo caso ambas fracciones comprenden solamente unidades derivables de propileno y etileno.

Todavía más preferiblemente, la velocidad de flujo de masa fundida difiere entre la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). Preferiblemente, la velocidad de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) de la primera fracción de polipropileno (PP1) es más baja que la velocidad del flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). Por consiguiente, se prefiere que la diferencia entre la velocidad del flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno (R-PP) y la velocidad de flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) de la primera fracción de polipropileno (PP1) [(R-PP) - (PP1)] difiera en al menos 0.5 g/10min, más preferiblemente en 0.5 a 5.0 g/10min, todavía más preferiblemente en 1.0 a 3.5 g/10min.

Preferiblemente, la proporción en peso entre la matriz (M), es decir el copolímero de propileno (R-PP), y el copolímero de propileno (EC) elastomérico se encuentra en el intervalo de 19/1 a 70/30, más preferiblemente en el intervalo de 15/1 a 4/1, todavía más preferiblemente en el intervalo de 12/1 a 5/1.

Por consiguiente, en una forma preferida de realización, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende preferiblemente 70 a 95 % en peso, más preferiblemente 80 a 93 % en peso, todavía más preferiblemente 84.0 a 92.0 % en peso, de la matriz (M), es decir del copolímero de propileno (R-PP), con base en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

- 5 Adicionalmente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende preferiblemente 5 a 30 % en peso, más preferiblemente 7 a 20 % en peso, todavía más preferiblemente 8 a 16 % en peso del copolímero de propileno elastomérico (EC), con base en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

- 10 Por lo tanto, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende preferiblemente comprende, más preferiblemente consiste en, 70 a 95 % en peso, más preferiblemente 80 a 93 % en peso, todavía más preferiblemente 84.0 a 92.0 % en peso, de la matriz (M), es decir del copolímero de propileno (R-PP) y 5 a 30 % en peso, más preferiblemente 7 a 20 % en peso, todavía más preferiblemente 8 a 16 % en peso del copolímero de propileno elastomérico (EC), con base en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

- 15 Por consiguiente, otro componente del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es el copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en la matriz (M). Con respecto a los comonomeros usados en el copolímero de propileno elastomérico (EC), este se refiere a la información suministrada para el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonomeros tales como etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₈, en particular etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₆, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. Por lo tanto, en una forma especialmente preferida de realización, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende solamente unidades derivables de etileno y propileno.

- 25 El contenido de comonomero del copolímero de propileno elastomérico (EC) preferiblemente se encuentra en el intervalo de 18.0 a 60.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de 25.0 a 50.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de 28.0 a 40.0 % molar, tal como en el intervalo de 30.0 a 36.0 % molar.

- 30 La presente invención está dirigida no solamente al presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), sino también a los artículos, preferiblemente a un artículo seleccionado del grupo que consiste en bolsas (médicas), embalaje para alimento, películas, tales como película no orientada, y botellas. Por consiguiente, en otra forma de realización, la presente invención está dirigida a un artículo, especialmente un artículo seleccionado del grupo que consiste en bolsas (médicas), embalaje para alimento, película, tal como película no orientada (es decir, película fundida o película soplada, por ejemplo, película soplada enfriada con aire), y botellas, que comprende al menos 70.0 % en peso, que comprende preferiblemente al menos 80.0 % en peso, más preferiblemente que comprende al menos 90.0 % en peso, todavía más preferiblemente que comprende al menos 95.0 % en peso, todavía más preferiblemente que comprende al menos 99.0 % en peso, del presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

- 40 Se distingue entre películas no orientadas y orientadas (véase, por ejemplo, Polypropylene Handbook, Nello Pasquini, 2ª edición, Hanser). Las películas orientadas son películas orientadas típicamente en sentido monoaxial o biaxial, mientras que las películas no orientadas son películas fundidas o sopladas. Por consiguiente, una película no orientada no se saca de manera intensa en dirección de la máquina y/o transversal como se hace por películas orientadas. Por lo tanto, la película no orientada de acuerdo con esta invención no es una película orientada en sentido monoaxial o biaxial. Preferiblemente, la película no orientada según la presente invención es una película soplada o una película fundida.

- 45 En una forma específica de realización, la película no orientada es una película fundida o una película soplada, enfriada con aire.

Preferiblemente, la película no orientada tiene un grosor de 10 a 1000 μm , más preferiblemente de 20 a 700 μm , tal como de 40 a 500 μm .

- 50 La presente invención también está dirigida al uso del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) en la fabricación de un artículo seleccionado del grupo que consiste en bolsas (médicas), sistemas de embalaje de alimento, películas, tales como películas no orientadas (es decir, películas fundidas o películas sopladas, tales como películas sopladas enfriadas con aire o películas sopladas enfriadas con agua), y botellas.

- 55 Además, la presente invención está dirigida a un artículo esterilizable o esterilizado, preferiblemente a una película esterilizable o esterilizada, al como una película esterilizable o esterilizada no orientada. Más preferiblemente, la invención está dirigida a contenedores, es decir bolsas, especialmente a contenedores esterilizables con vapor o esterilizados con vapor, es decir bolsas que comprenden preferiblemente, más preferiblemente que consisten en, la película (no orientadas) como se ha definido aquí. El contenedor es en particular una bolsa. Además, dicho

contenedor, es decir la bolsa, se ha sometido preferiblemente a un tratamiento de esterilización con vapor en un intervalo de temperatura de aproximadamente 120 a 130°C.

El presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se prepara preferiblemente en un procedimiento de etapas múltiples que comprende al menos dos reactores, preferiblemente al menos tres reactores, conectados en serie.

Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención se prepara polimerizando:

(I) propileno y una α -olefina diferente de propileno, preferiblemente etileno y/o α -olefina de C₄ a C₈, más preferiblemente etileno, para formar la matriz (M) que es el copolímero de propileno (PP); y, a continuación, polimerizar

(II) propileno y una α -olefina diferente de propileno, preferiblemente etileno, preferiblemente en la fase gaseosa para formar el copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M);

en cuyo caso preferiblemente ambas etapas (I) y (II) tienen lugar en presencia del mismo catalizador en forma de partículas sólidas de un solo sitio, libre de un soporte externo, preferiblemente un catalizador que comprende (i) un complejo de la fórmula (I) tal como se describe detalladamente más adelante.

Preferiblemente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene mediante un procedimiento secuencial de polimerización que comprende las etapas de

(a) polimerizar en un primer reactor propileno y opcionalmente etileno y/o α -olefina de C₄ a C₈ y de esta manera se obtiene una primera fracción de polipropileno (PP1), preferiblemente polimerizar en un primer reactor propileno y de esta manera se obtiene una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1),

(b) transferir dicha primera fracción de polipropileno (PP1), preferiblemente dicha primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), en un segundo reactor,

(c) polimerizar en dicho segundo reactor en presencia de la primera fracción de polipropileno (PP1), preferiblemente en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), propileno y etileno y/o α -olefina de C₄ a C₈ y se obtiene una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2); dicha primera fracción de polipropileno (PP1), preferiblemente dicha primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) forman la matriz (M), es decir el copolímero de propileno (R-PP),

(d) transferir dicha matriz (M) a un tercer reactor,

(e) polimerizar en dicho tercer reactor en presencia de la matriz (M) propileno y etileno y/o α -olefina de C₄ a C₈ y se obtiene un copolímero de propileno elastomérico (EC); dicha matriz (M) y dicho copolímero de propileno elastomérico (EC) forman el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),

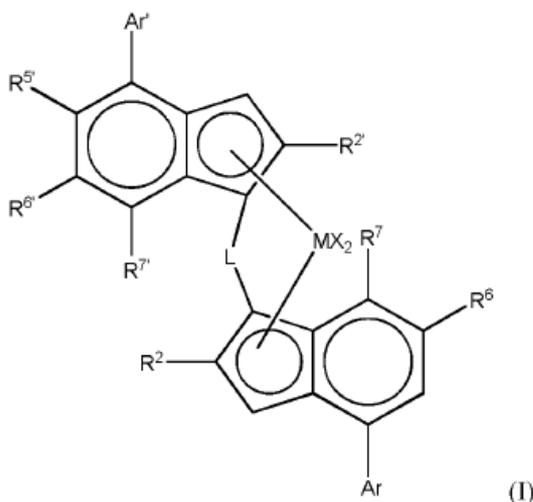
en cuyo caso las etapas tienen lugar preferiblemente en presencia del mismo catalizador en forma de partículas sólidas de un solo sitio, libre de un soporte externo, preferiblemente un catalizador que comprende (i) un complejo de fórmula (I) tal como se define detalladamente más adelante.

Para formas preferidas de realización del copolímero de propileno heterofásico (HECO), el copolímero de propileno (RPP), la primera fracción de polipropileno (PP1), como la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), y el copolímero elastomérico (EC) se hace referencia a las definiciones dadas anteriormente

El término "procedimiento secuencial de polimerización" indica que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en al menos dos, tales como tres, reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente procedimiento comprende al menos un primer reactor, un segundo reactor, y opcionalmente un tercer reactor. El término "procedimiento de polimerización" indicarán que tiene lugar la polimerización principal. Por lo tanto, en caso que el procedimiento consista de los tres reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que todo el procedimiento comprenda por ejemplo una etapa de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. El término "consistir en" es solamente una formulación de cierre en vista del procedimiento de la polimerización principal.

El primer reactor es preferiblemente una suspensión y puede ser cualquier reactor de tanque por lotes, con agitación, continuo o simple, o un reactor de bucle que opera en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos 60 % (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión es preferiblemente un reactor de bucle (en masa).

- 5 El segundo reactor y el tercer reactor son preferiblemente reactores de fase gaseosa. Tales reactores de fase gaseosa pueden ser reactores cualesquiera mecánicamente mezclados o de lecho fluido. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa 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 lecho fluidizado, preferiblemente con un agitador mecánico.
- 10 Por lo tanto, en una forma preferida de realización, el primer reactor es un reactor de suspensión, tal como un reactor de bucle, mientras que el segundo reactor y el tercer reactor son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente procedimiento se usan al menos tres, preferiblemente tres reactores de polimerización, más precisamente un reactor de suspensión, tal como un reactor de bucle, un primer reactor de fase gaseosa y un segundo reactor de fase gaseosa conectados en serie. Si se necesita, previo al reactor de suspensión se coloca un reactor de pre-polimerización.
- 15 Un procedimiento preferido de etapas múltiples es un procedimiento de "fase gaseosa en bucle", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®), descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en las publicaciones EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en la publicación WO 00/68315.
- Otro procedimiento adecuado de suspensión-fase gaseosa es el procedimiento Spheripol® de Basell.
- Preferiblemente, en el procedimiento presente para preparar el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tal como se define anteriormente las condiciones para el primer reactor, es decir el reactor de suspensión, tal como un reactor de bucle, pueden ser tal como sigue:
- 20 - la temperatura se encuentra dentro del intervalo de 50 °C a 110 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C, más preferiblemente entre 65 y 95 °C,
- la presión se encuentra dentro del intervalo de 20 bares a 80 bares, preferiblemente entre 40 bares a 70 bares,
- puede adicionarse hidrógeno para controlar la masa molecular de una manera conocida per se.
- 25 A continuación, la mezcla de reacción del primer reactor se transfiere al segundo reactor, es decir al reactor de fase gaseosa, donde las condiciones son preferiblemente tal como sigue:
- la temperatura se encuentra dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión se encuentra dentro del intervalo de 5 bares a 50 bares, preferiblemente entre 15 bares a 35 bares,
- puede adicionarse hidrógeno para controlar la masa molecular de una manera conocida *per se*.
- La condición en el tercer reactor es similar al segundo reactor.
- 30 El tiempo de residencia puede variar en los tres reactores.
- En una forma de realización del procedimiento para preparar el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo, con bucle se encuentra en el intervalo de 0.1 a 2.5 horas, por ejemplo, 0.15 a 1.5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 0.2 a 6.0 horas, tal como 0.3 a 4.0 horas.
- 35 Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida en condiciones super-críticas en el primer reactor, es decir en el reactor de suspensión, tal como en el reactor de bucle, y/o como un modo condensado en los reactores de fase gaseosa.
- A continuación, el componente catalizador se define con mayor detalle. El catalizador comprende preferiblemente (i) un complejo de la fórmula (I):



donde

M es zirconio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

- 5 L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo de C_1-C_{20} , tri(alquilo de C_1-C_{20})sililo, arilo de C_6-C_{20} , arilalquilo de C_7-C_{20} o alquilarilo de C_7-C_{20} ;
- R^2 y $R^{2'}$ son cada uno, independientemente, un radical hidrocarbilo de C_1-C_{20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
- 10 $R^{5'}$ es un grupo hidrocarbilo de C_{1-20} que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16, opcionalmente sustituido por uno o más átomos de halógeno;
- R^6 y $R^{6'}$ son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14-16;
- 15 R^7 y $R^{7'}$ son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
- Ar es independientemente un grupo arilo o hetero arilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, opcionalmente sustituido por uno o más grupos R^1 ;
- Ar' es independientemente un grupo arilo o hetero arilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, opcionalmente sustituido por uno o más grupos R^1 ;
- 20 cada R^1 es un grupo hidrocarbilo de C_{1-20} o dos grupos R^1 en átomos de carbono adyacentes, tomados juntos, pueden formar un anillo no aromático, de 5 o 6, fusionados con el grupo Ar, y dicho anillo mismo se sustituye opcionalmente con uno o más grupos R^4 ;
- cada R^4 es un grupo hidrocarbilo de C_{1-20} ;
- y (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo, compuesto de Al o boro.
- 25 El catalizador usado en el procedimiento de la invención se encuentra en forma de partículas sólidas, libre de un soporte exterior. Idealmente, el catalizador puede obtenerse mediante un procedimiento en el cual
- (a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido y dicho sistema de emulsión líquido/líquido comprende una solución de los componentes del catalizador (i) y (ii) dispersados en un disolvente para formar gotas dispersadas; y
- (b) se forman partículas sólidas solidificando dichas gotas dispersadas.
- 30 Vista desde otro aspecto, por lo tanto, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), tal como se ha definido antes, en el cual el catalizador, como se ha

definido antes, se prepara obteniendo (i) un complejo de fórmula (I) y un cocatalizador (ii) como se ha definido antes; formando un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende una solución de componente de catalizador (i) y (ii) dispersados en un disolvente, y solidificando dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas.

5 El término grupo hidrocarbilo de C₁₋₂₀ incluye grupos alquilo de C₁₋₂₀, alqueno de C₂₋₂₀, alquino de C₂₋₂₀, cicloalquilo de C₃₋₂₀, cicloalquilo de C₃₋₂₀, arilo de C₆₋₂₀, alquilarilo de C₇₋₂₀ o grupos aril-alquilo de C₇₋₂₀ o, por supuesto, mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido por alquilo.

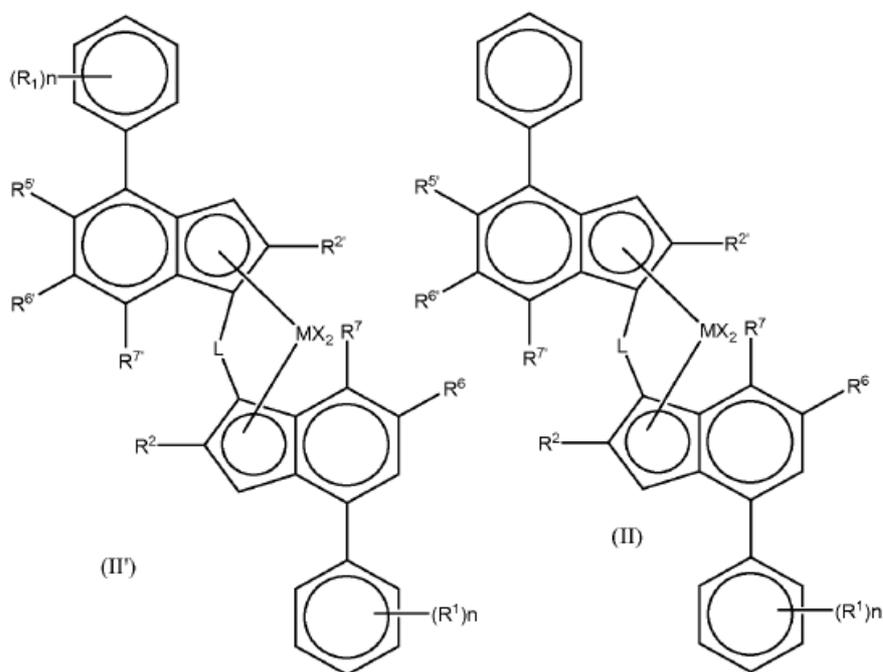
10 A menos que se enuncie de otra manera, los grupos hidrocarbilo de C₁₋₂₀ preferidos son alquilo de C₁₋₂₀, cicloalquilo de C₄₋₂₀, grupos cicloalquilo-alquilo de C₅₋₂₀, grupos alquilarilo de C₇₋₂₀, grupos aril-alquilo de C₇₋₂₀ o grupos arilo de C₆₋₂₀, especialmente grupos alquilo de C₁₋₁₀, grupos arilo de C₆₋₁₀, o grupos aril-alquilo de C₇₋₁₂, por ejemplo, grupos alquilo de C₁₋₈. Los grupos hidrocarbilo más especialmente preferidos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, ter-butilo, isobutilo, cicloalquilo de C₅₋₆, ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo.

El término halo incluyen grupos flúor, cloro, bromo y yodo, especialmente grupos de cloro, cuando se refiere a la definición del complejo.

15 El estado de oxidación del ion de metal es determinado principalmente por la naturaleza del ion de metal en cuestión y la estabilidad de los estados de oxidación individuales de cada ion de metal.

Se apreciará que los complejos de la invención, el ion de metal M es coordinado por ligandos X para satisfacer la valencia del ion de metal y para llenar los sitios de coordinación disponibles. La naturaleza de estos α-ligandos pueden variar mucho.

20 Tales catalizadores se describen en la publicación WO 2013/007650. Por lo tanto, complejos preferidos para usar en la invención son de la fórmula (II') o (II)



donde

M es zirconio o hafnio;

25 cada X es un ligando sigma; preferiblemente, cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de C₁₋₆, un grupo alquilo de C₁₋₆, fenilo o bencilo;

L es un puente divalente que se selecciona de -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo de C₁₋₂₀, cicloalquilo de C₃₋₁₀, tri(alquilo de C₁₋₂₀)sililo, arilo de C₆₋₂₀, aril-alquilo de C₇₋₂₀ o alquilarilo de C₇₋₂₀;

cada R² o R^{2'} es un grupo alquilo de C₁₋₁₀;

R^{5'} es un grupo alquilo de C₁₋₁₀ o un grupo Z'R^{3'};

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁₋₁₀;

R^{6'} es un grupo alquilo de C₁₋₁₀ o un grupo arilo de C₆₋₁₀;

R⁷ es hidrógeno, grupo alquilo de C₁₋₆ o un grupo ZR₃;

5 R^{7'} es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁₋₁₀;

Z y Z' son independientemente O o S;

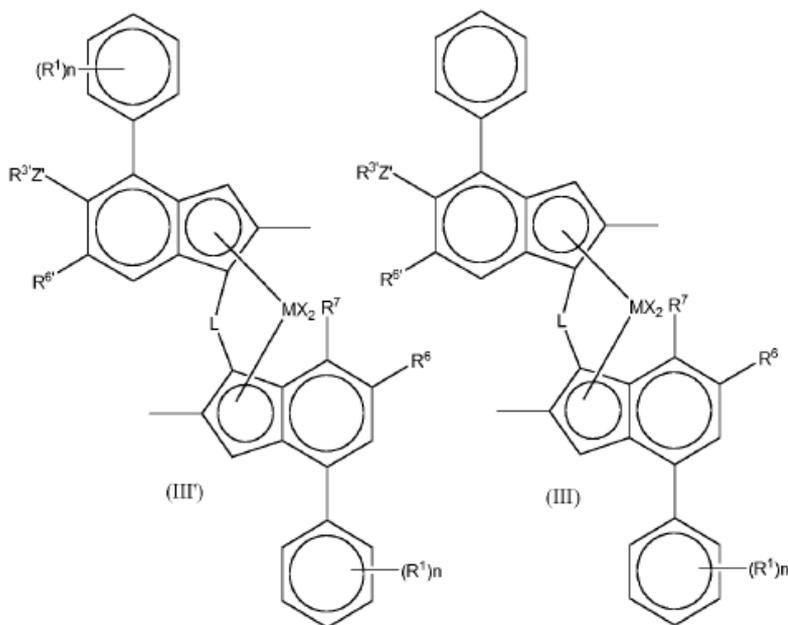
R^{3'} es un grupo alquilo de C₁₋₁₀, o un grupo arilo de C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo;

R³ es un grupo alquilo de C₁₋₁₀;

cada n es independientemente 0 a 4, por ejemplo, 0, 1 o 2;

10 y cada R₁ es independientemente un grupo hidrocarbilo de C₁₋₂₀, por ejemplo, un grupo alquilo de C₁₋₁₀.

Otros complejos preferidos de uso en la invención tienen las fórmulas (III') o (III):



M es zirconio o hafnio;

15 cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de C₁₋₆, un grupo alquilo de C₁₋₆, fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C- o -R'₂Si- donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo de C₁₋₂₀ o cicloalquilo de C₃₋₁₀;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁₋₁₀;

R^{6'} es un grupo alquilo de C₁₋₁₀ o un grupo arilo de C₆₋₁₀;

20 R⁷ es hidrógeno, alquilo de C₁₋₆ o O-alquilo de C₁₋₆;

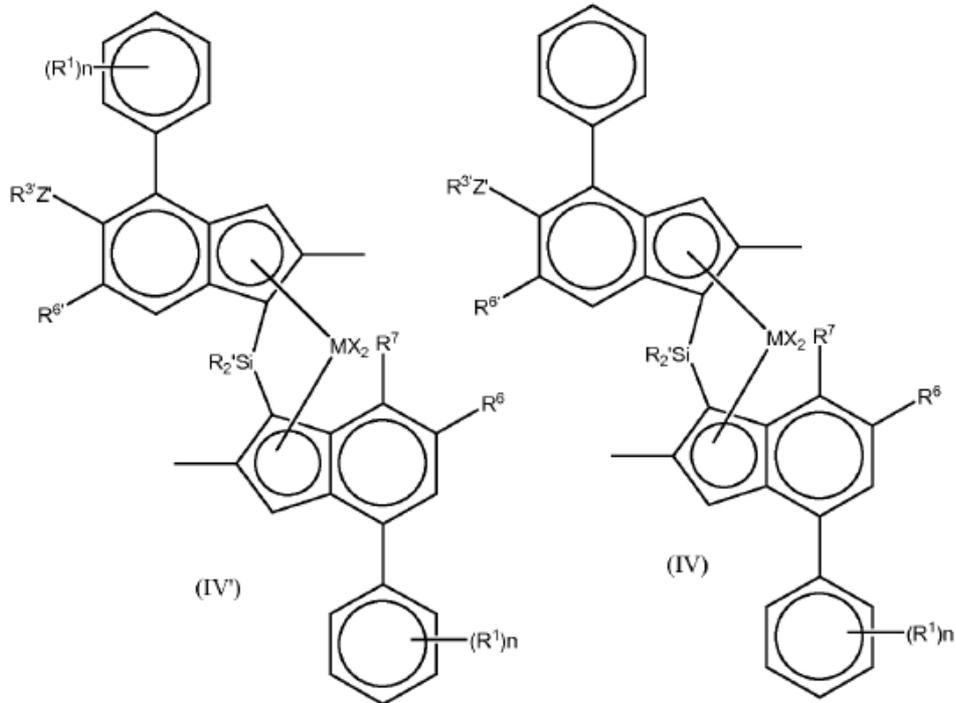
Z' es O o S;

R^{3'} es un grupo alquilo de C₁₋₁₀, o un grupo arilo de C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo;

n es independientemente 0 a 4, por ejemplo, 0, 1 o 2; y

cada R¹ es independientemente un grupo alquilo de C₁₋₁₀.

Otros complejos preferidos de uso en la invención tienen las fórmulas (IV') o (IV):



M es zirconio o hafnio;

- 5 cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de C₁₋₆, grupo alquilo de C₁₋₆, fenilo o bencilo;

cada R¹ es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁₋₂₀ o cicloalquilo de C₃₋₇;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁₋₁₀;

R⁶' es un grupo alquilo de C₁₋₁₀ o un grupo arilo de C₆₋₁₀;

- 10 R⁷ es hidrógeno, alquilo de C₁₋₆ o O-alquilo de C₁₋₆;

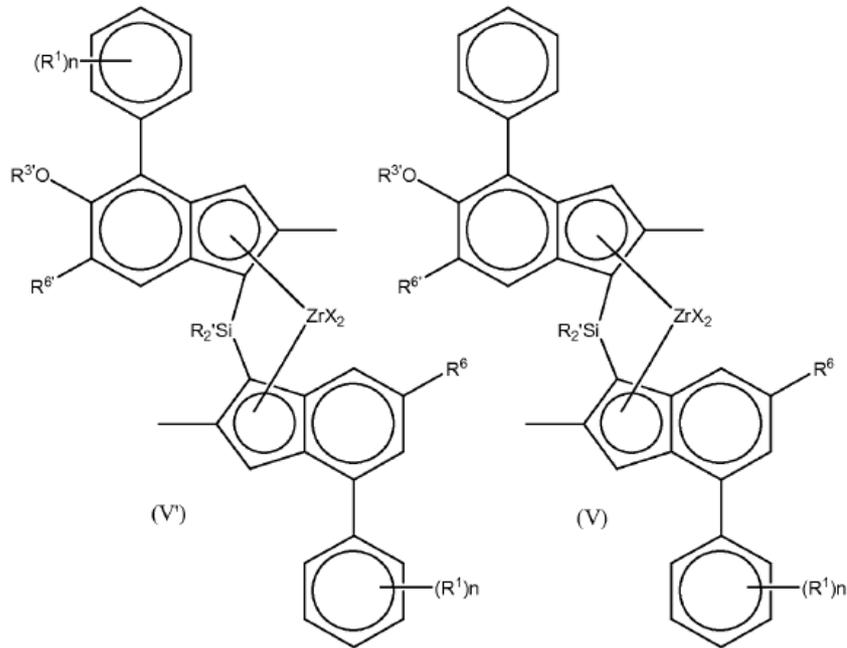
Z' es O o S;

R³' es un grupo alquilo de C₁₋₁₀, o un grupo arilo de C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo;

n es independientemente 0, 1 a 2; y

cada R¹ es independientemente un grupo alquilo de C₃₋₈.

- 15 Del modo más especial, el complejo de uso en la invención tiene las fórmulas (V') o (V):



en las cuales cada X es un ligando sigma; preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de C₁₋₆, un grupo alquilo de C₁₋₆, fenilo o bencilo;

R¹ es independientemente un alquilo de C₁₋₆ o cicloalquilo de C₃₋₁₀;

5 R¹ es independientemente alquilo de C₃₋₈;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo de C₃₋₈;

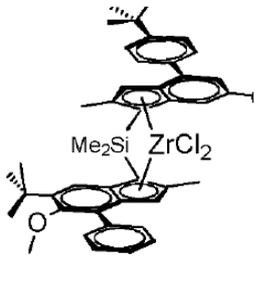
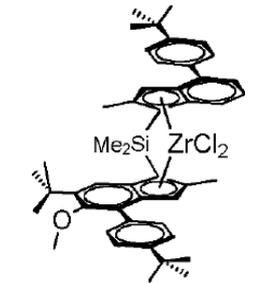
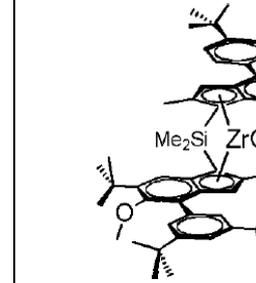
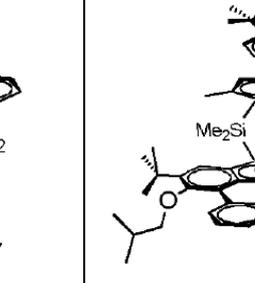
R^{6'} es un grupo alquilo de C₃₋₈ o un grupo arilo de C₆₋₁₀;

R^{3'} es un grupo alquilo de C₁₋₆, o un grupo arilo de C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo; y

n es independientemente 0, 1 o 2.

10 Compuestos particulares de la invención incluyen:

rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(<i>p</i> - <i>t</i> BuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di- <i>t</i> BuPh)-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4,6-di-Ph-5-OMe-Ind)ZrCl ₂

rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OC ₆ F ₅)-6-iPr-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me(CyHex)Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂
			
rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-tBu ₂ Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OiBu-6-tBu-Ind)ZrCl ₂

La síntesis de estos materiales se discute en la publicación WO2013/007650.

Cocatalizador

5 Para formar una especie catalítica activa, normalmente es necesario emplear un cocatalizador, tal como es bien conocido en la técnica. Los cocatalizadores que comprenden uno o más compuestos de metales del grupo 13, como compuestos orgánicos de aluminio o boratos usados para activar catalizadores de metallocenos son adecuados para usar en esta invención. Por lo tanto, el cocatalizador es preferiblemente un alumoxano, tal como MAO. Los cocatalizadores de borato también pueden emplearse. El uso de B(C₆F₅)₃, C₆H₅N(CH₃)₂H:B(C₆F₅)₄, (C₆H₅)₃C:B(C₆F₅)₄ o Ni(CN)₄[B(C₆F₅)₃]₄²⁻ se prefiere especialmente. Cocatalizadores adecuados se describen en la publicación WO2013/007650.

Cantidades adecuadas de cocatalizador serán bien conocidas por el especialista.

Fabricación

15 El catalizador usado para fabricar los copolímeros heterofásicos de la invención se proporciona idealmente en forma de partículas sólidas, pero no soportadas; es decir, no se usa un soporte externo. Con el fin de proporcionar el catalizador de la invención en forma sólida, pero sin usar un soporte externo, se prefiere si se usa un sistema de emulsión líquido-líquido. El procedimiento incluye formar y dispersar componentes de catalizador (i) y (ii) en un disolvente, y solidificar dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas.

20 En particular, el procedimiento incluye preparar una solución de uno o más componentes de catalizador; dispersar dicha solución en un disolvente para formar una emulsión en la cual dichos uno o más componentes se encuentran presentes en las gotas de la fase dispersada; inmovilizar los componentes de catalizador en las gotas dispersadas en ausencia de un soporte poroso externo en forma de partículas, para formar partículas sólidas que comprenden el dicho catalizador y, opcionalmente, recuperar dichas partículas.

25 Este procedimiento hace posible la fabricación de partículas de catalizador activo con morfología mejorada, por ejemplo, con una forma esférica y un tamaño de partícula predeterminados y sin usar un material de soporte poroso externo, tal como un óxido inorgánico, por ejemplo, sílice. También pueden obtenerse propiedades de superficie deseables. La publicación WO2013/007650 contiene, nuevamente, detalles completos de este procedimiento.

Prepolimerización de catalizador

30 El uso de los catalizadores heterogéneos, no soportados, (es decir catalizadores "auto-soportados") puede tener, como una desventaja, una tendencia a disolverse en cierta medida en los agentes de polimerización; es decir, algunos componentes de catalizador activo pueden salirse de las partículas de catalizador durante la polimerización en suspensión, por lo cual puede perderse la buena morfología original del catalizador. Estos componentes de catalizador que han sido drenados son muy activos, posiblemente causando problemas durante la polimerización. Por lo tanto, la cantidad de componentes drenados debe minimizarse; es decir que todos los componentes del catalizador deben mantenerse en forma heterogénea.

Además, debido a la alta cantidad de especies catalíticamente activas en el sistema catalizador, los catalizadores auto-soportados generan altas temperaturas al inicio de la polimerización, lo cual puede causar la fusión del material producto. Ambos efectos, es decir la disolución parcial del sistema catalizador y la generación de calor pueden causar ensuciamiento, laminado y deterioro de la morfología del material polimérico.

5 A fin de minimizar los posibles problemas asociados con alta actividad o drenado, se prefiere "prepolimerizar" el catalizador antes de usarlo en el procedimiento de polimerización. Tiene que notarse que prepolimerización a este respecto es parte del procedimiento de preparación del catalizador, que es una etapa llevada a cabo pues de que se forma un catalizador sólido. Esta etapa de prepolimerización de catalizador no es parte de la configuración de polimerización propiamente dicha, la cual también puede comprender una etapa de procedimiento de prepolimerización convencional. Después de la etapa de prepolimerización de catalizador se obtiene un catalizador sólido y se usa en polimerización.

10 La "prepolimerisation" de catalizador tiene lugar después de la etapa de solidificación del procedimiento de emulsión líquido-líquido que se ha descrito anteriormente aquí. La prepolimerización puede tener lugar mediante procedimientos conocidos que se han descrito en la técnica, tales como aquel descrito en las publicaciones WO 2010/052263, WO 2010/052260 o WO 2010/052264. Aquí se describen formas preferibles de realización de este aspecto de la invención.

15 Como monómeros en la etapa de prepolimerización de catalizador se usan preferiblemente alfa-olefinas. Se usan olefinas de C₂-C₁₀ preferibles, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, estireno y vinilciclohexeno. Las alfa-olefinas más preferidas son etileno y propileno.

20 La prepolimerización de catalizador puede llevarse a cabo en fase gaseosa o en un diluyente inerte, normalmente un aceite o un hidrocarburo fluorado, preferiblemente en hidrocarburos fluorados o mezclas de hidrocarburos fluorados. Preferiblemente se usan hidrocarburos perfluorados. El punto de fusión de tales hidrocarburos (per)fluorados se encuentra típicamente en el intervalo de 0 a 140 °C, preferiblemente 30 a 120 °C, tal como 50 a 110 °C.

25 Cuando la prepolimerización de catalizador se hace en hidrocarburos fluorados, la temperatura para la etapa de prepolimerización se encuentra por debajo de 70 °C, por ejemplo, en el intervalo de -30 a 70°C, preferiblemente 0-65°C y más preferiblemente en el intervalo 20 a 55°C.

30 La presión dentro del recipiente de prepolimerización es preferiblemente más alta que la presión atmosférica para minimizar el drenado eventual de aire y/o humedad al recipiente de catalizador. Preferiblemente, la presión se encuentra en el intervalo de al menos 1 a 15 bares, preferiblemente 2 a 10 bares. El recipiente de prepolimerización se mantiene preferiblemente en una atmósfera inerte, tal como bajo nitrógeno o argón o una atmósfera similar.

La prepolimerización continúa hasta que se logra el grado de prepolimerización definido como el peso de matriz polimérica/peso de catalizador sólido antes de la etapa de prepolimerización. El grado se encuentra por debajo de 25, preferiblemente 0.5 a 10.0, más preferiblemente 1.0 a 8.0, del modo más preferible 2.0 a 6.0.

35 El uso de la etapa de prepolimerización de catalizador ofrece la ventaja de minimizar el drenaje de los componentes de catalizador y, por lo tanto, de un sobrecalentamiento local.

Después de la prepolimerización, el catalizador puede aislarse y almacenarse.

A continuación, la presente invención se sigue ilustrando por medio de ejemplos.

Ejemplos

40 1. Procedimientos de medición

Las siguientes definiciones de términos y procedimiento de determinación aplican para la descripción general anterior de la invención, así como también a los ejemplos más adelante, a menos que se defina de otra manera. Cálculo del contenido de comonómero de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

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

45 en la cual

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de polipropileno (PP1),

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

C(PP1) es el contenido de comonómero [en % molar] de la primera fracción de polipropileno (PP1),

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

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

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

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

donde

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de polipropileno (PP1),

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

XS(PP1) es el contenido soluble en frío en xileno (XCS) [en % en peso] de la primera fracción de polipropileno (PP1),

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

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

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

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

Donde

20 w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de polipropileno (PP1),

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

MFR(PP1) es la velocidad del flujo de masa fundida MFR₂ (230 °C) [en g/10min] de la primera fracción de polipropileno (PP1),

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

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

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

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

donde

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

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

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

C(RAHECO) es el contenido de comonomero [en mol -%] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),

5 C(EC) es el contenido calculado de comonomero [en mol -%] de copolímero de propileno elastomérico (EC), es decir del polímero producido en el tercero y, opcionalmente, cuarto reactor (R3 + R4).

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

Cuantificación de microestructura mediante espectroscopia de RMN

- Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de secuencia de comonomero de los polímeros. Los espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativa fueron registrados en estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que ópera a 400.15 y 100.62 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando un cabezal sensor de temperatura extendido 10 mm optimizado de ¹³C a 125°C usando gas nitrógeno para toda la neumática. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d₂ (TCE-d₂) junto con acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac)₃) lo cual da lugar a una solución de 65 mM de agente de relajación en disolventes (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polymer Testing* 28 5 (2009), 475). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque de calor, el tubo de RMN fue calentado adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Después de la inserción en el imán, se hizo girar el tubo a 10 Hz. Esta configuración fue elegida principalmente para la resolución alta y fue necesitada cuantitativamente para la cuantificación exacta del contenido de etileno. La excitación de un sólo pulso estándar fue empleada sin NOE, usando un ángulo de punta optimizada, un retraso de reciclo de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 bi-nivel (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., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128). Fue adquirido un total de 6144 (6k) de transitorios por espectros. Los espectros de RMN de ¹³C{¹H} cuantitativa fueron tratados, integrados y las propiedades cuantitativas relevantes fueron determinadas a partir de las integrales usando programas de ordenador patentados. Todos los desplazamientos químicos fueron referenciados indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30.00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Esta estrategia permitió una referencia acción comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Fueron observadas señales características correspondientes a la incorporación de etileno: Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).
- 30 Con señales características correspondientes a regio-defectos 2,1 eritro observadas (tal como se describe en la publicación de L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, in Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950, y en la publicación de W-J. Wang y S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157) se requirió la corrección para la influencia de los regio-defectos en determinadas propiedades. No se observaron las señales características correspondientes a otros tipos de regio-defectos.
- 35 La fracción de comonomero fue cuantificada usando el procedimiento 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 los espectros de ¹³C{¹H}. Este método fue elegido por su naturaleza robusta y capacidad para considerar la presencia de regio-defectos cuando se necesita. Las regiones integrales fueron ajustadas ligeramente para incrementar la aplicabilidad a través de toda la región de contenido encontrado de comonomeros.
- 40 Para sistemas donde solamente se observó etileno aislado en secuencias de PPEPP, fue modificado el procedimiento de Wang et. al. Para reducir la influencia de integrales no cero de sitios que son conocidos por no estar presentes. Esta estrategia redujo la sobreestimación de contenido de etileno para tales sistemas y fue lograda mediante reducción del número de sitios usados para determinar el contenido absoluto de etileno:

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

45 Mediante el uso de este conjunto de sitios, la correspondiente ecuación integral se vuelve:

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

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

La incorporación de comonomero en porcentaje molar fue calculada a partir de la fracción molar:

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

La incorporación de comonomero en porcentaje en peso fue calculada a partir de la fracción molar:

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

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

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

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

15 La fracción extraíble con hexano se determina de acuerdo con el procedimiento de FDA (registro federal, título 21, capítulo 1, parte 177, sección 1520, véase Anexo B) sobre películas fundidas de 100 µm de espesor, fabricadas sobre una línea de película fundida de monocapa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura de rodillo frío de 20°C. La extracción fue realizada a una temperatura de 50°C y un tiempo de extracción de 30 minutos.

20 La temperatura de fusión (T_m) y el calor de fusión (H_f), la temperatura de cristalización (T_c) y el calor de cristalización (H_c): fueron medidos con calorimetría de barrido diferencial (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. DSC es corrida de acuerdo con ISO 11357-3:1999 en un ciclo de calor / frío / calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210°C. La temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) se determinan de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

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

25 Temperatura de iniciación de sellado (SIT); (temperatura final de sellado (SET), intervalo de sellado): el procedimiento determina el intervalo de temperatura de sellado (intervalo de sellado) de películas de polipropileno, en particular películas sopladas o películas fundidas. El intervalo de temperatura de sellado es el intervalo de temperatura en el cual las películas pueden ensayarse de acuerdo con las condiciones indicadas más adelante.

30 El límite inferior (temperatura de iniciación de sellado (SIT)) es la temperatura de sellado a la cual se logra una resistencia de sellado de > 3 N. El límite superior (temperatura final de sellado (SET)) se logra cuando las películas se pegan al dispositivo de sellado. El intervalo de sellado se determina en una máquina de sellado J&B Universal tipo 3000 con una película de 50 µm de espesor con los siguientes parámetros:

Anchura de espécimen	25.4 mm
Presión de sello:	0.1 N/mm ²
Tiempo de sello:	0.1 s
Tiempo de enfriado:	99 s
Velocidad de pelado:	10 mm/s
Temperatura de inicio:	80 °C
Temperatura final:	150 °C
Incrementos:	10 °C

35 El espécimen se sella A con A cada temperatura sellable y la resistencia del sello (fuerza) se determina a cada paso. Se determina la temperatura a la cual la resistencia de sello alcanza 3 N.

El módulo elástico en dirección de la máquina y transversal fue determinado de acuerdo con ISO 527-3 a 23°C sobre películas fundidas de 50 µm de espesor fabricadas en una línea de película fundida de monocapa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura de rodillo frío de 20°C. El ensayo se llevó a cabo a una velocidad de desplazamiento de cabezal de 1 mm/min.

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

La resistencia al impacto Charpy con entalla se determina de acuerdo con ISO 179 1eA a 23°, y a - 20 °C usando barras de ensayo de 80x10x4 mm³ moldeadas por inyección en línea con EN ISO 1873-2.

5 Energía de penetración total:

La resistencia al impacto de películas se determina mediante el procedimiento "Dynatest" de acuerdo con ISO 7725-2 en películas tal como se describen para el módulo de elasticidad. El valor "Wruptura" [J/mm] representa la energía total de penetración por mm de espesor que una película puede absorber antes de romperse. Cuanto más alto es este valor, más resistentes el material.

- 10 La esterilización con vapor fue realizada en una máquina de la serie Systec D (Systec Inc., USA). Las muestras fueron calentadas a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min iniciando en 23°C. Después de haberse mantenido durante 30 minutos a 121 °C, estas fueron retiradas inmediatamente del esterilizador de vapor y almacenadas a temperatura ambiente hasta que se sometieron a otro tratamiento.

2. Ejemplos

- 15 El catalizador usado en el procedimiento de polimerización para el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) del ejemplo inventivo (IE1) fue preparado tal como sigue:

El catalizador usado ha sido preparado siguiendo los procedimientos generales descritos en la publicación WO2013/007650 para preparar catalizador E2P, usando el mismo complejo de metaloceno (E2 en la publicación WO2013/007650)

- 20 *rac*-anti-dimetilsilanediiil(2-metil-4-(4'-ter-butilfenil)inden-1-il)(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-ter-butilinden-1-il) zirconio dicloruro (MC1). Su composición se indica en la tabla 1 más adelante:

Tabla 1:

Catalizador	Al/Zr (proporción molar) en catálisis no preparada	Grado de preparación	MC en catalizador preparado
MC1	250	3.5	1.12

Síntesis de catalizador:

- 25 Dentro de la atmósfera inerte, 80.0 µl de FluorN 474 seco y desgasificado fueron mezclados con 2 ml de MAO en una botella con tapón y se dejaron reaccionar por una noche. El día siguiente, se disolvieron 58.7 mg del metaloceno (0.076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con tapón y se dejó revolviendo dentro de la atmósfera inerte.

- 30 Después de 60 minutos, se adicionaron sucesivamente 1 ml de la solución surfactante y los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno a un reactor de vidrio de modificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y estaba equipado con un agitador elevado (velocidad de agitación = 600 rpm). Cantidad total de MAO es 5 ml (300 equivalentes). Inmediatamente se formó una emulsión roja y se agitó durante 15 minutos a -10 °C / 600 rpm. Luego, la emulsión fue transferida por un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que la transferencia se completó; luego, la velocidad fue reducida a 300 rpm. Después de agitar 15 minutos, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. Se dejó que el catalizador se estableciera en la parte superior del PFC y después de 35 minutos el disolvente fue extraído con sifón. El catalizador restante fue secado durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0.81 g de un catalizador sólido rojo.

- 40 Prepolimerización autónoma de catalizador (preparación): el anterior catalizador fue pre-polimerizado de acuerdo con el siguiente procedimiento: se hizo un experimento de pre-polimerización autónoma en un reactor a presión de 125 ml, equipado con ductos de alimentación de gas y un agitador elevado. En el reactor se cargaron perfluoro-1.3-dimetilciclohexano seco y desgasificado (15 cm³) y 801.7 mg del catalizador que va a pre-polimerizarse dentro de una atmósfera inerte y el reactor fue sellado. Luego, el reactor se retiró de la atmósfera inerte y se colocó dentro de un baño de agua enfriada y se mantuvo a 25 °C. El agitador elevado y los ductos de alimentación fueron conectados y se estableció una velocidad de agitación de 450 rpm. El experimento fue iniciado abriendo la alimentación de propileno hacia el reactor.

- 45 La alimentación de propileno se dejó abierta y el consumo de monómero fue compensado manteniendo constante la presión total en el reactor (aproximadamente 5 barg). Se continuó el experimento hasta un tiempo de polimerización (17 minutos) para suministrar el grado deseado de polimerización (DP = 3.5). La reacción se detuvo haciendo hervir instantáneamente los componentes volátiles. Dentro de la atmósfera inerte, el reactor fue abierto y el contenido

vertido a un recipiente de vidrio. El perfluoro-1.3-dimetilciclohexano fue evaporado hasta que se obtuvo un peso constante con un rendimiento de 3.59 g del catalizador pre-polimerizado.

El catalizador usado en los procedimientos de polimerización para los copolímeros de propileno heterofásicos (RAHECO) de los ejemplos comparativos CE1 a CE3 fue preparado tal como sigue:

5 Sustancias químicas usadas:

Solución al 20 % en tolueno de butil-etil-magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), suministrado por Chemtura

2-etilhexanol, suministrado por Amphochem

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

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

10 TiCl₄, suministrado por Millenium Chemicals

tolueno, suministrado por Aspokem

Viscoplex® 1-254, suministrado por Evonik

heptano, suministrado por Chevron

Preparación de un compuesto alcoxi de Mg

- 15 Se preparó una solución de alcóxido de Mg adicionando, con agitación (70 rpm), a 11 kg de una solución al 20% en tolueno de butil-etil-magnesio (Mg(Bu)(Et)), una mezcla de 4.7 kg de 2-etilhexanol y 1.2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 45 °C. Después de que se completó la adición, se continuó mezclando (70 rpm) la mezcla de reacción a 60 °C durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se agregaron 2.3 kg g del donante citraconato de bis(2-etilhexilo) a la solución de alcóxidos de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. Se continuó mezclando durante 15 minutos mientras se agitaba (70 rpm).

Preparación de componente de catalizador sólido

- 25 Se agregaron 20.3 kg de TiCl₄ y 1.1 kg de tolueno a un reactor de acero inoxidable de 20 l. Mezclando a 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0 °C, se agregaron 14.5 kg del compuesto de alcoxi de Mg que se preparó en el ejemplo 1 en el transcurso de 1.5 horas. Se agregaron 1.7 l de Viscoplex® 1-254 y 7.5 kg de heptano y después de mezclar durante 1 hora a 0 °C, la temperatura de la emulsión formada se elevó a 90 °C en el transcurso de 1 hora. Después de 30 minutos se detuvo el mezclado, se solidificaron las gotas de catalizador y se permitió que las partículas formadas del catalizador se asentaran. Después de asentarse (1 hora), el líquido sobrenadante fue extraído con sifón. Luego, las partículas de catalizador fueron lavadas con 45 kg de tolueno a 90°C durante 20 minutos, seguidos de dos lavadas con heptano (30 kg, 15 minutos). Durante la primera lavada con heptano, la temperatura se disminuyó a 50 °C y durante la segunda lavada a temperatura ambiente.

30 El catalizador obtenido de esta manera fue usado junto con trietil-aluminio (TEAL) en calidad de co-catalizador y ciclohexilmetildimetoxi-silano (donante C) en calidad de donante.

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

El catalizador usado en los procedimientos de polimerización del ejemplo comparativo (CE4) fue el catalizador de la sección de ejemplos de la publicación WO 201009827 A1 (véanse páginas 30 y 31). Con trietil-aluminio (TEAL) en calidad de co-catalizador y dicitclo-pentil-dimetoxi-silano (donante D) en calidad de donante.

Tabla 2: Condiciones de polimerización

		IE 1	CE 1	CE 2	CE 3	CE 4
TEAL/Ti	[mol/mol]	-	302	220	215	200
TEAL/donante	[mol/mol]	-	7.5	6.1	6.2	6.5
Temperatura	[°C]	30	20	31	29	31
Bucle						
Temperatura	[°C]	70	70	70	70	70
Separación	[%]	32	26	33	34	29
Proporción H2/C3	[mol/kmol]	0.18	0.6	0.5	0.5	1.1
Proporción C2/C3	[mol/kmol]	0	4.7	5.7	5.7	5.5

ES 2 699 641 T3

		IE 1	CE 1	CE 2	CE 3	CE 4
MFR ₂	[g/10min]	1.8	3.9	4.0	4.2	3.5
XCS	[% en peso]	1.6	4.8	9.8	9.6	8.5
Contenido de C2	[% molar]	0	3.3	4.4	4.0	3.1
GPR 1						
Temperatura	[°C]	80	80	80	80	80
Presión	[kPa]	2600	2001	2500	2500	2257
Separación	[%]	58.7	61	54	54	57
Proporción H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	4.0	9.0	7.8	6.2	25.0
Proporción C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	192.2	35.0	26.3	26.3	37.8
MFR ₂	[g/10min]	3.3	3.5	6.3	3.5	4.7
XCS	[% en peso]	3.9	7.1	8.1	8.4	6.2
Contenido de C2	[% molar]	5.4	5.5	6.0	5.5	5.6
GPR 2						
Temperatura	[°C]	70	75	75	75	75
Separación	[%]	9.3	13	13	12	13
GPR 2						
Proporción C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	1528	494	555	537	517
Proporción H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	0.6	516	502	470	500
MFR ₂	[g/10min]	3.2	4.1	4.9	3.8	4.6
XCS	[% en peso]	20.6	19.7	20.5	19.8	19.4
Contenido de C2	[% molar]	11.5	11.5	13.2	12.5	12.0
C2 etileno Proporción H ₂ /C ₃ proporción hidrógeno / propileno Proporción C ₂ /C ₃ proporción etileno / propileno 1/2 GPR 1/2 reactor de fase gaseosa Reactor de bucle						

Tabla 3: Propiedades

		IE 1	CE 1	CE 2	CE 3	CE 4
MFR ₂	[g/10min]	3.2	4.1	4.9	3.8	4.6
T _m	[°C]	146	144	142	143	141
T _g (1) de M	[°C]	-4.1	-5.1	-4	-4.1	-4.1
T _g (2) de E	[°C]	-48.1	-52.4	-56	-56	-54.1
C2 total	[mol-%]	11.5	11.5	13.2	12.5	12.0
XCS	[% en peso]	20.6	19.7	20.5	19.8	19.4
IV de XCS	[dl/g]	1.9	1.2	1.3	1.3	1.3
C2 de XCS	[mol-%]	33.6	39.7	41.9	40.8	39.0
C2 de XCI	[mol-%]	5.8	4.6	5.8	5.5	5.5
Mw de XCI	[kg/mol]	244	255	246	235	242
MWD de XCI	[-]	4.2	5.2	5.2	5.4	5.3
C6 (FDA). 100 µm CF	[% en peso]	1.42	3.43	4.26	4.08	2.75
Mod. de Flex. 23°C	[MPa]	484	608	561	575	576
Charpy NIS. 23°C	[kJ/m ²]	14.8	14.1	13.2	14.5	11.4
Charpy NIS. -20°C	[kJ/m ²]	1.6	1.1	1.1	1.1	1.1
Mod. de Elast. (película, MD). 23°C	[MPa]	318	330	322	335	340
Mod. de Elast. (película, TD). 23°C	[MPa]	341	368	290	306	301
Wruptura (Dynatest) 23°C	[J/mm]	52.2	35.6	59.7	52.1	52.2
Wruptura (Dynatest) 0°C	[J/mm]	19.6	10.9	15.4	18.2	15.9
SIT	[°C]	112	n.d.	117	n.d.	114
T _m - SIT	[°C]	34	n.d.	25	n.d.	27
n.d. -no determinado						

5 Todos los polvos de polímero fueron elaborados en un extrusor de doble husillo co-giratorio Coperion ZSK 57 a 220°C con 0.2 % en peso de Irganox B225 (mezcla 1:1 de Irganox 1010 (pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-ter.-butil-4-hidroxitoluil)-propionato y tris(2,4-di-t-butilfenil) fosfato) fosfito) de BASF AG, Alemania) y 0.1 % en peso de estearato de calcio.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende

(i) una matriz (M) que es un copolímero de propileno (R-PP) y

5 (ii) un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M), dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

(a) un contenido de comonomero en el intervalo de 1.5 a 14.0 % molar;

(b) una temperatura de fusión determinada mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) (ISO 11357-3:1999) en el intervalo de 140 a 155 °C;

10 (c) una fracción soluble en frío en xileno (XCS) determinada de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) en el intervalo de 10.0 a igual a o por debajo de 30.0 % en peso,

en cuyo caso, además, el copolímero de propileno (RAHECO) cumple con

(d) la desigualdad (I)

$$\frac{C(XCS)}{C(total)} > 2.1 \quad (I)$$

donde

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

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

y

(e) la desigualdad (II)

20
$$T_m \geq 153.5 - 1.8 C(XCI) \quad (II)$$

T_m es la temperatura de fusión [en °C] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total;

C(XCI) es el contenido de comonomero [en % molar] de la fracción insoluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

2. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende

25 (i) una matriz (M) que es un copolímero de propileno (R-PP); y

(ii) un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M), dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

(a) un contenido de comonomero en el intervalo de 1.5 a 14.0 % molar;

30 (b) una temperatura de fusión determinada mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) en el intervalo de 140 a 155 °C;

(c) una fracción soluble en frío en xileno (XCS) determinada de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) en el intervalo de 10.0 a igual a o por debajo de 30.0 % en peso,

35 en cuyo caso dicho copolímero de propileno (R-PP) comprende una primera fracción de polipropileno (PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), el contenido de comonomero en la primera fracción de polipropileno (PP1) es a lo sumo de 2.5 % molar.

3. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según la reivindicación 2, en el cual

(a) el contenido de comonómero [en % molar] en el copolímero de propileno (R-PP) es más alto que en la primera fracción de polipropileno (PP1);

y/o

5 (b) la proporción en peso entre la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) [(PP1)/(R-PP2)] se encuentra en el intervalo de 10:90 a 60:40.

4. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según la reivindicación 2 o 3, en el cual

(a) el contenido de comonómero entre una primera fracción de polipropileno (PP1) y el copolímero de propileno (R-PP) difiere en al menos 1.5 % molar;

y/o

10 (b) el contenido de comonómero entre la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) difiere en al menos 3.0 % molar.

5. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 2 a 4, en el cual

(a) la primera fracción de polipropileno (PP1) es un homopolímero de propileno;

15 y/o

(b) la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tiene un contenido de comonómero en el intervalo de 4.0 a 18.0 % molar.

6. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 2 a 5 que cumple con

20 (a) la desigualdad (I)

$$\frac{C(XCS)}{C(total)} \geq 2.1 \quad (I)$$

donde

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

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

y/o

(b) la desigualdad (II)

$$T_m \geq 152.0 - 1.8 C(XCI) \quad (II)$$

T_m es la temperatura de fusión [en °C] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total;

30 C(XCI) es el contenido de comonómero [en % molar] de la fracción insoluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

7. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual

(a) el copolímero de propileno (R-PP) tiene un contenido de comonómero en el intervalo de 1.5 a 14.0 % molar;

y/o

35 (b) el copolímero de propileno elastomérico (EC) tiene un contenido de comonómero en el intervalo de 18.0 a 60.0 % molar.

8. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el comonomero en el copolímero de propileno (R-PP) y/o el copolímero de propileno elastomérico (EC) es etileno, preferiblemente en el cual el único comonomero en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es etileno.

9. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual

- 5 (a) la fracción soluble en frío en xileno (XCS) tiene un contenido de comonomero, por ejemplo, un contenido de etileno, en el intervalo de 18.0 a 60.0 % molar;

y/o

(b) la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) tiene un contenido de comonomero, por ejemplo, un contenido de etileno, en el intervalo de 1.5 a 14.0 % molar.

- 10 10. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se encuentra en el intervalo de 1.1 a 2.2 dl/g.

11. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que cumple con

- 15 (a) la desigualdad (III)

$$\frac{C(XCS)}{C(XCI)} > 5.0 \quad (III)$$

donde

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

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

y/o

(b) la desigualdad (IV)

$$\frac{C(total)}{XCS} > 0.38 \quad (IV)$$

- 25 donde

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

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

y/o

- 30 (c) la desigualdad (V)

$$\frac{C(XCS)}{XCS} > 1.1 \quad (V)$$

donde

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

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

12. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ y una segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$, en el cual dicha primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ se encuentra por encima de la segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$; preferiblemente, la diferencia entre la primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ y la segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$ es de al menos 40 °C, en cuyo caso las temperaturas de transición vítrea se miden de acuerdo con ISO 6721-7.

13. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene

(a) una primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ en el intervalo de -12 a +2 °C; y/o

(b) una segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$ en el intervalo de -60 a -30 °C; y/o

10 (c) la segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$ cumple con la desigualdad (VI)

$$T_g(2) < 11.8 - 1.65 \times C(XCS) \quad (VI)$$

donde

$T_g(2)$ es la segunda temperatura de transición vítrea del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);

15 $C(XCS)$ es el contenido de comonomero [en % molar] de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

14. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene

(a) un módulo de flexión medido de acuerdo con ISO 178 de a lo sumo 550 MPa; y/o

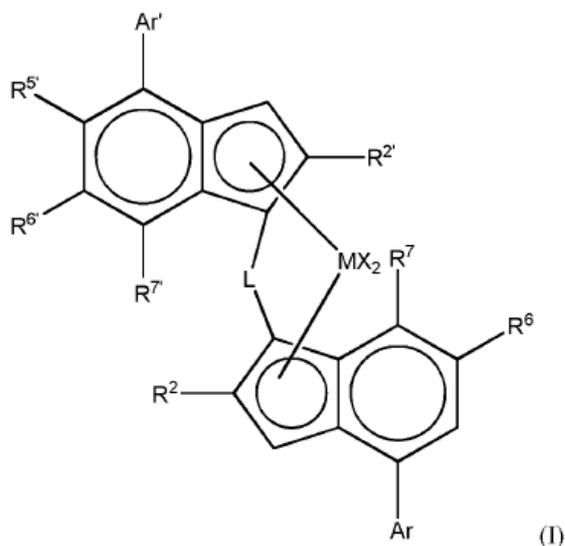
(b) un contenido extraíble con hexano que se determina según procedimiento de FDA en películas fundidas de 100 μm , por debajo de 2.4 % en peso.

20 15. Procedimiento para la preparación de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende polimerizar:

(I) propileno y una α -olefina diferente de propileno, preferiblemente etileno, para formar la matriz (M) que es el copolímero de propileno (PP); y a continuación polimerizar

25 (II) propileno y una α -olefina diferente de propileno, preferiblemente etileno, preferiblemente en la fase gaseosa, para formar el copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M);

en cuyo caso ambas etapas (I) y (II) tiene lugar en presencia del mismo catalizador en forma de partículas sólidas de un sólo sitio, libre de un soporte externo, preferiblemente un catalizador que comprende (i) un complejo de fórmula (I):



en la cual

M es zirconio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

5 L es un puente divalente seleccionado de $-R^1_2C-$, $-R^1_2C-CR^1_2-$, $-R^1_2Si-$, $-R^1_2Si-SiR^1_2-$, $-R^1_2Ge-$, donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo de C₁-C₂₀, tri(alquil de C₁-C₂₀)sililo, arilo de C₆-C₂₀, arilalquilo de C₇-C₂₀ o alquilarilo de C₇-C₂₀;

R² y R^{2'} son cada uno independientemente un hidrocarbilo de C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

10 R^{5'} es un grupo hidrocarbilo de C₁₋₂₀ que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16, opcionalmente sustituido por uno o más átomos de halógeno;

R⁶ y R^{6'} son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de C₁₋₂₀ que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R⁷ y R^{7'} son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de C₁₋₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

15 Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, opcionalmente sustituido por uno o más grupos R¹;

Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, opcionalmente sustituido por uno o más grupos R¹;

20 cada R¹ es un grupo hidrocarbilo de C₁₋₂₀ o dos grupos R¹ en átomos de carbono adyacentes tomados juntos pueden formar un anillo no aromático, de 5 o 6 miembros, fusionado con el grupo Ar; dicho anillo es, él mismo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos R⁴;

cada R⁴ es un grupo hidrocarbilo de C₁₋₂₀;

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

25 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el cual la etapa (I) comprende polimerizar propileno y opcionalmente una α -olefina diferente de propileno, preferiblemente etileno, para formar la primera fracción de polipropileno (PP1) y, a continuación, polimerizar en otro reactor propileno y una α -olefina diferente de propileno, preferiblemente etileno, para formar la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) forman el copolímero de propileno (R-PP).

30

17. Artículo que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 14, preferiblemente donde el artículo se selecciona del grupo que consiste en bolsa (médica), embalaje para alimento, película y botella.