

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 147**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

B29C 49/04 (2006.01)

B29K 23/00 (2006.01)

B29C 49/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2014 PCT/EP2014/063201**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014 WO14206950**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2014 E 14732198 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 3013902**

54 Título: **Copolímero de propileno para botellas moldeadas mediante soplado por extrusión**

30 Prioridad:

26.06.2013 EP 13173857

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

30.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 711 147 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímero de propileno para botellas moldeadas mediante soplado por extrusión

La presente invención está dirigida a un nuevo artículo moldeado soplado por extrusión, así como también al uso de un nuevo copolímero de propileno para mejorar las propiedades ópticas de un artículo moldeado mediante soplado por extrusión que comprende dicho nuevo copolímero de propileno manteniendo la rigidez a un nivel alto.

Es bien conocido en el campo de los polímeros que las diferentes aplicaciones requieren polímeros hechos específicamente a la medida para lograr las propiedades individuales exigentes. Por ejemplo, un polímero usado para moldeado por inyección tiene que tener necesariamente otras propiedades que un polímero usado para moldeado por soplado.

El procedimiento de moldeado mediante soplado por extrusión, por ejemplo, es un procedimiento muy especial que permite de una manera flexible y barata la preparación de diferentes tipos de botellas con respecto a tamaño y forma. El principal inconveniente en este procedimiento es que el paso de solidificación es muy especial comparado con el moldeado por inyección normal.

En el procedimiento de moldeado mediante soplado por extrusión (EBM) un polímero fundido se extrude primero a través de una matriz tubular hacia el aire formando un tubo de polímero; a continuación, soplando dicho tubo de polímero (llamado normalmente "parison" en este campo técnico) hasta que el exterior del tubo alcanza los límites del molde. Cubrir la pared del molde completamente con el tubo de polímero soplado es bastante difícil en comparación con el moldeado por inyección debido a que el aire entre el tubo de polímero y el molde debe ser retirado totalmente, lo cual es una etapa procedimental exigente. Además, el interior del tubo de polímero no está en contacto con el molde y, por lo tanto, y solamente una pequeña posibilidad de influir la estructura de la superficie interna del tubo. Como consecuencia de esto, los artículos moldeados por soplado por extrusión, como las botellas, normalmente muestran propiedades ópticas inferiores en comparación con artículos cualesquiera moldeados por inyección. Por ejemplo, la propiedad de superficie dentro y/o fuera de las botellas extrudidas-sopladas normalmente no es uniforme (líneas de flujo, fractura de material fundido) lo que conduce a un brillo y una transparencia generales más bajos en comparación con botellas moldeadas por inyección o artículos moldeados soplados estirados por inyección (ISBM).

Además, entre tanto ha quedado claro que el brillo o la transparencia no deben ser los únicos valores a usarse para juzgar la calidad de las propiedades ópticas de los artículos moldeados por soplado por extrusión. Por ejemplo, se ha reconocido que la apariencia visual de artículos moldeados por soplado por extrusión es inaceptable incluso si los valores de brillo han sido bastante altos. De esta manera quedó claro que los valores de brillo solos no eran suficientes para juzgar la apariencia óptica de las botellas y, por lo tanto, se definió un nuevo parámetro, el llamado factor de apariencia de botella (BAF), como $BAF = (\text{claridad} \times \text{brillo}) / \text{turbidez}$.

Además, los productos moldeados por soplado por extrusión (EBM) tendrán un impacto bastante alto para impedir daños causados por caídas desde alturas bastante altas y tendrán punto de fusión bastante alto que extienda más el área de aplicación.

La publicación WO 2010/049371 A1 divulga botellas moldeadas por soplado por extrusión con alta rigidez y transparencia formadas a partir de una composición de polipropileno que comprende un copolímero de propileno aleatorio, un polipropileno de alta resistencia a fusión que tiene un índice de ramificación g' de 0.9 o menos, un polipropileno que tiene una MFR_2 (230°C) de al menos 400.0 g/10min y un clarificador, en cuyo caso la composición de polipropileno tiene una MFR_2 (230°C) de al menos 2.0 g/10min.

La publicación EP 2 386 604 A1 divulga una composición de polipropileno que tiene una velocidad de flujo de material fundido MFR_2 (230°C) según ISO1133 de al menos 2.0 g/10min; dicha composición de polipropileno comprende un copolímero de propileno (C-PP) y un polipropileno de alta resistencia a fusión (HMS-PP), en cuyo caso el copolímero de propileno (C-PP) (a) tiene un contenido de comonómero igual o inferior a 7.0 % en peso, los comonómeros son etileno y/o al menos una alfa-olefina de C_4 a C_{12} y (b) cumple con la ecuación (I) definida por $R + 4.96 \times c \leq 95.66$ (I), en la cual R es la aleatoriedad [%] medida mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y c es el contenido de comonómero [% en peso] medido mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

Desafortunadamente, los polímeros en esta área técnica muy frecuentemente tienen un contenido soluble bastante alto en hexano. Sin embargo, en el sector de alimentos y de salud no se acepta una alta cantidad de extraíbles con hexano. Por lo tanto, a parte de las propiedades ópticas y mecánicas, el contenido soluble de polímeros en hexano es un problema crítico.

Por lo tanto, todavía existe la exigencia de producir productos moldeados por soplado por extrusión (EBM) con propiedades ópticas mejoradas y alto impacto. El artículo moldeado por extrusión se caracteriza preferiblemente por una cantidad bastante baja de extraíbles con hexano.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado por soplado por extrusión que comprende copolímero de propileno con propiedades ópticas mejoradas y alto impacto. Además, dicho artículo moldeado por soplado por extrusión debe tener un contenido de hexano bastante bajo.

- 5 El hallazgo de la presente invención es producir artículos moldeados por soplado por extrusión que comprendan un copolímero de propileno con una velocidad de flujo de material fundido bastante baja y que sea monofásico mientras tiene una aleatoriedad moderada a baja.

Por lo tanto, la presente invención está dirigida a un artículo moldeado por soplado por extrusión que comprende un copolímero de propileno (R-PP), en cuyo caso el copolímero de propileno (R-PP) tiene

- (a) un contenido de comonomero en el intervalo de 3.0 a 10.0 % molar;
- 10 (b) una velocidad de flujo de material fundido MFR₂ (230 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 0.5 a 4.0 g/10min;
- (c) un contenido relativo de secuencias de etileno aisladas en bloque (I(E)) en el intervalo de 45.0 a 69.0 %, en cuyo caso el contenido de I(E) se define mediante la ecuación (I)

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

- 15 en la cual

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

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

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

- 20 fEEE es la fracción molar de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra; y

donde todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis estadístico de triada de datos de RMN-¹³C, y

(d) un contenido soluble en hexano en el intervalo de 1.8 a 5.0 % en peso.

- 25 En otra forma de realización, la presente invención está dirigida al uso de un copolímero de propileno (R-PP) según la presente invención para mejorar las propiedades ópticas de un artículo moldeado por soplado por extrusión, tal como una botella moldeada por soplado por extrusión, que comprende al menos 90 % en peso de dicho copolímero de propileno (R-PP) manteniendo las propiedades de impacto a un nivel alto.

Preferiblemente, el artículo moldeado por soplado por extrusión y/o el copolímero de propileno (R-PP) es/son α -nucleado(s), es decir que comprende(n) un agente de α -nucleación.

- 30 Se ha encontrado sorprendentemente que tal artículo moldeado por soplado por extrusión tiene valores muy altos de BAF e impacto alto.

A continuación, se define el copolímero de propileno (R-PP) que es parte del artículo moldeado por soplado por extrusión. A continuación, se especifica el artículo moldeado por extrusión, así como también el uso del copolímero de propileno (R-PP) para mejorar las propiedades ópticas del artículo moldeado por extrusión que comprende copolímero de propileno (R-PP).

- 35 Copolímero de propileno (R-PP)

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

- 40 Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) según esta invención no tenga temperatura de transición vítrea por debajo de -30, preferiblemente por debajo de -25 °C, más preferiblemente por debajo de -20 °C.

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

5 El copolímero de propileno (R-PP) según esta invención tiene una velocidad de flujo de material fundido MFR₂ (230 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 0.5 a 4.0 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 0.8 a 3.5 g/10min, aún más preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 3.0 g/10min.

10 El copolímero de propileno (R-PP) también comprende comonómeros, aparte de propileno. Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP), aparte de propileno, comprende etileno y/o α-olefinas de C₄ a C₁₂. Por consiguiente, el término "copolímeros de propileno" según esta invención se entiende preferiblemente como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste en unidades derivables de

(a) propileno

y

(b) etileno y/o α-olefinas de C₄ a C₁₂.

15 Por lo tanto, el copolímero de propileno (R-PP) según esta invención comprende preferiblemente 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 C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) según 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
20 realización, el copolímero de propileno (R-PP) según esta invención comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

25 Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno (R-PP) tenga preferiblemente un contenido de comonómero en un intervalo muy específico que contribuyen a la resistencia al impacto y a las buenas propiedades ópticas. Por lo tanto, se requiere que el contenido de comonómero en el copolímero de propileno (R-PP) se encuentre en el intervalo de 3.0 a debajo de 10.0 % molar, más preferiblemente en el intervalo de 3.2 a debajo de 9.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3.5 a 8.5 % molar, aún más preferiblemente en el intervalo de 4.0 a 8.0 % molar.

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

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

30 en la cual

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

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

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

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

en cuyo caso todas las concentraciones de secuencia se basan en análisis estadístico de triada de datos de RMN de ¹³C.

Por consiguiente, el copolímero de propileno (R-PP) tiene un contenido de I(E) en el intervalo 45.0 a 69.0 %, más preferiblemente en el intervalo de 50.0 a 68.5 %, todavía más preferiblemente en el intervalo de 52.0 a 68.0%.

40 Además, el copolímero de propileno (R-PP) tiene una temperatura de fusión de al menos 135 °C, más preferiblemente en el intervalo de 135 a 155 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 138 a 150 °C, como en el intervalo de 140 a 149 °C.

45 Además, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) tenga una temperatura de cristalización de al menos 99 °C, más preferiblemente en el intervalo de 105 a 120 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 108 a 120 °C, como en el intervalo de 113 a 118 °C. Estos valores son aplicables especialmente en caso de que el copolímero de propileno (R-PP) sea nucleado, por ejemplo, α- nucleado.

Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de 4.0 a 18.0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 5.0 a 15.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 6.0 a 12.0 % en peso.

5 Además, el copolímero de propileno (R-PP) tiene un contenido soluble en hexano en el intervalo de 1.8 a 5.0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 4.0 % en peso, como en el intervalo de 2.0 a 3.5 % en peso.

Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de al menos 2.0, más preferiblemente en el intervalo de 2.5 a 6.5, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2.8 a 5.5.

10 De modo adicional o alternativo a la distribución de peso molecular (Mw/Mn), tal como se ha definido en el párrafo anterior, el copolímero de propileno (R-PP) tiene preferiblemente un peso molecular promedio de peso Mw en el intervalo de 450 a 900 kg/mol, más preferiblemente en el intervalo de 500 a 800 kg/mol, tal como en el intervalo de 550 a 740 kg/mol.

15 Preferiblemente el copolímero de propileno según esta invención ha sido preparado en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta. El catalizador influye en particular en la microestructura del polímero. En particular, los polipropilenos preparados usando un catalizador de metalloceno proporcionan una microestructura diferente en comparación con los polipropilenos preparados usando catalizadores de Ziegler-Natta (ZN). La diferencia más significativa es la presencia de regio-defectos en los polipropilenos hechos con metallocenos, lo cual no es el caso de los polipropilenos hechos por Ziegler-Natta (ZN). Los regio-defectos pueden ser de tres tipos diferentes, a saber: defectos 2,1-eritro (2,1e), 2,1-treo (2,1t) y 3,1. Una descripción detallada de la estructura y del mecanismo de formación de los regio-defectos en polipropileno puede encontrarse en Chemical Reviews 2000,100(4), páginas 1316-1327.

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

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

30 El copolímero de propileno (R-PP) preferiblemente comprende al menos dos fracciones de polímero, como dos o tres fracciones de polímero, todas ellas que son copolímeros de propileno. Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) comprende al menos dos fracciones diferentes de copolímero de propileno, tal como dos fracciones diferentes de copolímero de propileno, en cuyo caso las dos fracciones de copolímero de propileno difieren, además, preferiblemente en el contenido de comonómero y/o en la velocidad de flujo de material fundido.

35 Preferiblemente, una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero del copolímero de propileno (R-PP) es la fracción delgada de comonómero y la otra fracción es la fracción rica de comonómero, en cuyo caso más preferiblemente la fracción delgada y la fracción rica cumplen juntas la desigualdad (II), más preferiblemente la desigualdad (IIa), incluso más preferiblemente la desigualdad (IIb), aún más preferiblemente la desigualdad (IIIc),

$$\frac{Co (rica)}{Co(delgada)} > 1.0 \text{ (II),}$$

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

$$1.0 < \frac{Co (rica)}{Co (delgada)} \leq 3.0 \text{ (IIb)}$$

donde

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

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

45 Adicionalmente o de modo alternativo a la desigualdad (III), una fracción de las dos fracciones de copolímero de polímero del copolímero de propileno (R-PP) es la fracción de baja velocidad de flujo de material fundido MFR₂ (230

°C) y la otra fracción es la fracción de alta velocidad de flujo de material fundido MFR_2 (230 °C), donde más preferiblemente la fracción de flujo bajo y la fracción de flujo alto cumplen juntas la desigualdad (III), más preferiblemente la desigualdad (IIIa), todavía más preferiblemente la desigualdad (IIIb),

$$\frac{MFR \text{ (alta)}}{MFR \text{ (baja)}} > 1.0 \quad \text{(III),}$$

5

$$1.0 < \frac{MFR \text{ (alta)}}{MFR \text{ (baja)}} \leq 5.5 \quad \text{(IIIa),}$$

$$1.2 < \frac{MFR \text{ (alta)}}{MFR \text{ (baja)}} \leq 5.0 \quad \text{(IIIb),}$$

donde

MFR (alta) es la velocidad de flujo de material fundido MFR_2 (230 °C) [g/10min] de la fracción de copolímero de propileno con la velocidad más alta de flujo de material fundido MFR_2 (230 °C),

10 MFR (baja) es la velocidad de flujo de material fundido MFR_2 (230 °C) [g/10min] de la fracción de copolímero de propileno con la velocidad más baja a de flujo de material fundido MFR_2 (230 °C).

De modo aún más preferido, el copolímero de propileno (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), en cuyo caso, además, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) difieren en el contenido de comonómero y/o en la velocidad de flujo de material fundido MFR_2 (230 °C). En una forma de realización difieren en el contenido de comonómero y en la velocidad de flujo de material fundido MFR_2 (230 °C).

20 Por lo tanto, en una forma de realización, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido más alto de comonómero y una más alta velocidad de flujo de material fundido MFR_2 (230 °C) que la fracción de copolímero de propileno (R-PP2). [1ª opción]

En otra forma de realización, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido más alto de comonómero, pero una más baja velocidad de flujo de material fundido MFR_2 (230 °C) que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). [2ª opción]

25 En una forma más de realización, la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tiene un contenido más alto de comonómero, pero una más baja velocidad de flujo de material fundido MFR_2 (230 °C) que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1). [3ª opción]

En otra forma de realización, la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tiene un contenido de comonómero más alto y una más alta velocidad de flujo de material fundido MFR_2 (230 °C) que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1). Esta forma de realización es especialmente preferida [4ª opción]

30 La 3ª opción es especialmente preferida.

Por consiguiente, se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) cumplan juntas la desigualdad (IV), más preferiblemente la desigualdad (IVa), incluso más preferiblemente la desigualdad (IVb), todavía más preferiblemente la desigualdad (IVc),

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

35

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

$$1.0 < \frac{Co \text{ (R-PP2)}}{Co \text{ (R-PP1)}} \leq 3.0 \quad \text{(IVb)}$$

donde

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

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

- 5 Especialmente se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) tenga un más alto contenido de comonómero que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1). Por consiguiente, el copolímero de propileno (R-PP), 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, además, el copolímero de propileno (R-PP) cumple la desigualdad (V), más preferiblemente la desigualdad (Va), incluso más preferiblemente la desigualdad (Vb), todavía más preferiblemente la desigualdad (Vc),

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

10

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

$$1.0 < \frac{Co (R-PP)}{Co (R-PP1)} \leq 2.0 \quad (Vb),$$

$$1.0 < \frac{Co (R-PP)}{Co (R-PP1)} \leq 1.8 \quad (Vc)$$

donde

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

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

Se prefiere, además, que la velocidad de flujo de material fundido MFR2 (230 °C) de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) difiera de la velocidad de flujo de material fundido MFR2 (230 °C) del copolímero de propileno (R-PP) en no más de 6.0 g/10min, más preferiblemente en no más de 4.0 g/10min, todavía más preferiblemente en no más de 2.0 g/10min.

- 20 Por consiguiente, se prefiere especialmente que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) cumplan juntas la desigualdad (VI), más preferiblemente la desigualdad (VIa), incluso más preferiblemente la desigualdad (VIb),

$$\frac{MFR (R-PP1)}{MFR (R-PP2)} > 1.0 \quad (VI),$$

$$1.0 < \frac{MFR (R-PP1)}{MFR (R-PP2)} \leq 5.5 \quad (VIa),$$

25

$$1.2 \leq \frac{MFR (R-PP1)}{MFR (R-PP2)} \leq 5.0 \quad (VIb),$$

donde

MFR (R-PP1) es la velocidad de flujo de material fundido MFR2 (230 °C) [g/10min] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

- 30 MFR (R-PP2) es la velocidad de flujo de material fundido MFR2 (230 °C) [g/10min] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

Se prefiere, además, que el copolímero de propileno (R-PP) tenga una más baja velocidad de flujo de material fundido que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1). Por consiguiente, 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, además, el copolímero de propileno (R-PP) cumple la desigualdad (VII), más preferiblemente la desigualdad (VIIa), incluso más preferiblemente la desigualdad (VIIb),

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

$$1.1 \leq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP)} \leq 3.0 \quad (VIIa),$$

$$1.1 \leq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP)} \leq 2.0 \quad (VIIb),$$

5

donde

MFR (PP1) es la velocidad de flujo de material fundido MFR₂ (230 °C) [g/10min] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

MFR (PP) es la velocidad de flujo de material fundido MFR₂ (230 °C) [g/10min] del copolímero de propileno (R-PP).

10 Por lo tanto, se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tenga un contenido de comonomero igual o inferior a 8.0 % molar, más preferiblemente igual o inferior 7.5 % molar, todavía más preferiblemente de igual o inferior 7.0 % molar, aún más preferiblemente en el intervalo 1.0 a 8.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo 1.0 a 7.0 % molar, tal como en el intervalo 2.0 a 6.5 % molar.

15 Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) preferiblemente tiene una velocidad de flujo de material fundido MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 0.5 a 10.0 g/10min, más preferiblemente en el intervalo 1.0 a 9.0 g/10min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 6.0 g/10min.

20 Por otra parte, la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) preferiblemente tiene un contenido de comonomero de al menos 4.0 % molar, más preferiblemente de al menos 4.5 % en peso, todavía más preferiblemente de más de 5.0 % molar, aún más preferiblemente en el intervalo de 4.0 a 14.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de más de 4.5 a 13.0 % molar, todavía más preferiblemente en el intervalo 5.0 a 12.0 % molar.

Preferiblemente, la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tiene una velocidad de flujo de material fundido MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 0.05 a 6.0 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 0.1 a 5.0 g/10min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0.2 a 3.0 g/10min.

25 Los comonomeros de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente, copolimerizables con propileno son etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente, comprenden, especialmente consisten en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la

30 segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente, comprenden - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una forma preferida de realización, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) comprenden los mismos monómeros, es decir, solamente etileno.

35 Preferiblemente, la proporción en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) es de 20/80 a 80/20, más preferiblemente 30/70 a 70/30, tal como 40/60 a 68/32.

40 El copolímero de propileno (R-PP), tal como se define en la presente invención puede contener hasta 5.0 % en peso de aditivos, como agentes de α -nucleación y antioxidantes, como también agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo. Preferiblemente, el contenido de aditivo (sin agentes de α -nucleación) es inferior a 3.0 % en peso, tal como inferior a 1.0 % en peso.

Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) comprende un agente de α -nucleación. Incluso de modo más preferido, la presente invención es libre de agentes de β -nucleación. El agente de α -nucleación se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en

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

(ii) dibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibencilidenosorbitol) y derivados de dibencilidenosorbitol sustituidos con alquilo de C₁-C₈, tales como metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbencilideno) sorbitol), o derivados sustituidos de nonitol, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-0-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol, y

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

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

(v) mezclas de los mismos.

10 Generalmente, tales aditivos se encuentran disponibles en el comercio y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel.

15 Preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) contiene hasta 2.0 % en peso del agente de α-nucleación. En una forma preferida de realización, el copolímero de propileno (R-PP) contiene no más de 3000 ppm, más preferiblemente de 1 a 3000 ppm, más preferiblemente de 5 a 2000 ppm de un agente de α-nucleación, en particular seleccionado del grupo que consiste en dibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibencilideno sorbitol), derivados de dibencilidenosorbitol, preferiblemente dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbencilideno) sorbitol), o derivados sustituidos de nonitol, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-0-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol, polímeros de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

20 El copolímero de propileno (R-PP) especialmente se caracteriza, además, por sus propiedades ópticas específicas. Por consiguiente, el copolímero de propileno (R-PP) tiene preferiblemente un factor de apariencia de botella (BAF) antes de esterilización de la desigualdad (VIII), más preferiblemente de la desigualdad (VIIIa), aún más preferiblemente de la desigualdad (VIIIb),

$$BAF > 65 \quad (VIII),$$

$$65 < BAF \leq 200 \quad (VIIIa),$$

$$68 < BAF \leq 160 \quad (VIIIb)$$

25 donde

BAF se define como:

$$BAF = \frac{C \times G}{H}$$

donde

H es el valor de turbidez

30 C es el valor de claridad,

G es el valor de brillo,

donde, además

la turbidez, la claridad y el brillo se determinan según ASTM D 1003-07 sobre un espécimen de ensayo cortado de una botella que tiene un grosor de pared de 0.6 mm hecho de copolímero de propileno (R-PP).

35 El copolímero de propileno (R-PP) según esta invención is preferiblemente se prepara en un procedimiento de polimerización secuencial en la presencia de un catalizador de Ziegler-Natta tal como se define más adelante.

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

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

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

(c) opcionalmente un donante externo (ED).

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

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

Preferiblemente, al menos uno de los dos reactores de polimerización (R1) y (R2) es un reactor de fase gaseosa (GPR). Aún más preferiblemente, el segundo reactor de polimerización (R2) y el tercer, opcional, reactor de polimerización (R3) son reactores de fase gaseosa (GPRs), es decir, un primer reactor de fase gaseosa (GPR1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2). Según esta invención, un reactor de fase gaseosa (GPR) es preferiblemente un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho casi fluidizado o un reactor de lecho asentado o cualquier combinación de los mismos.

Por consiguiente, el primer reactor de polimerización (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque agitado, 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. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (LR) (en masa). Por consiguiente, la concentración promedio de copolímero de propileno (R-PP), es decir la primera fracción (1ª F) del copolímero de propileno (R-PP) (es decir, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1)), en la suspensión del polímero dentro del reactor de bucle (LR) es normalmente de 15 % en peso a 55 % en peso, con base en el peso total de la suspensión de polímero dentro del reactor de bucle (LR). En una forma preferida de realización de la presente invención, la concentración promedio de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) en la suspensión de polímero dentro del reactor de bucle (LR) es de 20 % en peso a 55 % en peso y más preferiblemente de 25 % en peso a 52 % en peso, con base en el peso total de la suspensión de polímero dentro del reactor de bucle (LR).

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

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

Más específicamente, el segundo reactor de polimerización (R2), y cualquier reactor subsiguiente, por ejemplo, el tercer reactor de polimerización (R3), son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPRs). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser reactores cualesquiera mezclados mecánicamente o de lecho fluido. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPRs) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0.2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa sea un reactor de tipo lecho fluidizado, preferiblemente con un agitador mecánico.

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

Especialmente se prefiere que en el primer reactor de polimerización (R1), por ejemplo, en el reactor de suspensión (SR), como el reactor de bucle (LR), se produzca la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y en el segundo reactor de polimerización (R2), por ejemplo, en los primeros reactores de fase gaseosa (GPR1), la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

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

10 Un procedimiento preferido de múltiples etapas es un procedimiento de "bucle-fase gaseosa", 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 WO2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o in WO 00/68315.

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

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

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

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

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

25 (a) en el primer reactor de polimerización (R1) se encuentre en el intervalo de 62 a 85 °C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 82 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 67 a 80 °C,

y

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

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

35 (a) en el primer reactor de polimerización (R1) se encuentre en el intervalo de 62 a 85 °C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 82 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 67 a 80 °C,

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

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

45 tal como en el intervalo de 87 a 92 °C, con la condición de que la temperatura de operación en el segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o superior a la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1) y con la condición de que el tercer reactor de polimerización (R3) sea superior a la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1), preferiblemente que sea superior a la temperatura de operación en el primer reactor de polimerización (R1) y en el segundo reactor de polimerización (R2).

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

el segundo reactor de fase gaseosa (GPR2), se encuentra en el intervalo de 5 a 50 bares, preferiblemente 15 a 40 bares.

Preferiblemente se adiciona hidrógeno en cada reactor de polimerización a fin de controlar el peso molecular, es decir la velocidad de flujo de material fundido MFR₂.

- 5 Preferiblemente, el tiempo de residencia promedio es bastante largo en los reactores de polimerización (R1) y (R2). En general, el tiempo de residencia promedio (τ) se define como la proporción del volumen de reacción (VR) a la velocidad de salida volumétrica desde el reactor (Q_0) (es decir, V_R/Q_0), es decir $\tau = V_R/Q_0$ [$\tau = V_R/Q_0$]. En caso de un reactor de bucle, el volumen de reacción (V_R) es igual al volumen del reactor.

- 10 Por consiguiente, el tiempo de residencia promedio (τ) en el primer reactor de polimerización (R1) es preferiblemente de al menos 15 min, más preferiblemente en el intervalo de 16 a 90 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 20 a 60 min, tal como en el intervalo de 22 a 40 min, y/o el tiempo de residencia promedio (τ) en el segundo reactor de polimerización (R2) es preferiblemente de al menos 90 min, más preferiblemente en el intervalo de 90 a 300 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 100 a 280 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 110 a 260 min. Preferiblemente, el tiempo de residencia promedio (τ) en el tercer reactor de polimerización (R3) - si se encuentra presente - es preferiblemente de al menos 30 min, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 120 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 40 a 100 min, tal como en el intervalo de 50 a 90 min.

- 15 Además, se prefiere que el tiempo de residencia promedio (τ) en el sistema total de polimerización secuencial, más preferiblemente el tiempo de residencia promedio (τ) en el primer (R1) y segundo reactores de polimerización (R2) y el tercer (opcional) reactor de polimerización (R3) es conjuntamente de al menos 120 minutos, más preferiblemente de al menos 140 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 140 a 400 min, más preferiblemente en el intervalo de 145 a 260 min.

- 20 Tal como se mencionó antes, el presente procedimiento puede comprender, en adición a la polimerización (principal) del copolímero de propileno (R-PP), en los al menos dos reactores de polimerización (R1, R2 y R3 opcional), antes de estos, una pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización (PR) corriente arriba del primer reactor de polimerización (R1).

- 25 En el reactor de pre-polimerización (PR) se produce un polipropileno (Pre-PP). La pre-polimerización se efectúa en presencia del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). Según esta forma de realización, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el co-catalizador (Co), y el donante externo (ED) se introducen todos al paso de pre-polimerización. Sin embargo, esto no excluirá la opción de que en una etapa más tarde, por ejemplo, se adicione más co-catalizador (Co) y/o donante externo (ED) en el proceso de polimerización, por ejemplo, en el primer reactor (R1). En una forma de realización, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el co-catalizador (Co), y el donante externo (ED) se adicionan solamente en el reactor de pre-polimerización (PR), si se aplica una pre-polimerización.

- 30 La reacción de pre-polimerización se efectúa normalmente a una temperatura de 0 a 60 °C, preferiblemente de 15 a 50 °C, y más preferiblemente de 18 a 45 °C.

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

- 40 En una forma preferida de realización, la pre-polimerización se efectúa como polimerización de emulsión en masa en propileno líquido, es decir que la fase líquida comprende principalmente propileno opcionalmente con componentes inertes disueltos en el mismo. Además, según la presente invención, puede emplearse un suministro de etileno durante la pre-polimerización.

- También es posible adicionar otros componentes a la etapa de pre-polimerización. Por lo tanto, puede adicionarse hidrógeno a la etapa de pre-polimerización para controlar el peso molecular del polipropileno (Pre-PP) como se conocen la técnica. Además, puede usarse aditivo anti-estático para impedir que las partículas se adhieran unas a otras o a las paredes del reactor.

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

- 50 Debido a las condiciones procedimentales antes definidas en la pre-polimerización, se obtiene preferiblemente una mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en la pre-polimerización reactor (PR). Preferiblemente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) es dispersado (finalmente) en el polipropileno (Pre-PP). En otras palabras, las partículas de catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) introducidas en el reactor de pre-polimerización (PR) se parten en fragmentos más pequeños que se distribuyen de modo uniforme con el polipropileno (Pre-PP) creciente. Los tamaños de las partículas de catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) introducido, así como también los fragmentos obtenidos no son de relevancia esencial para la presente invención y dentro del conocimiento especializado.

Tal como se menciona antes, si se usa una pre-polimerización, a continuación de dicha pre-polimerización, se transfiere la mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de pre-polimerización (PR) al primer reactor (R1) y, por lo tanto, es parte de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1). Por consiguiente, las propiedades de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) definidas antes son realmente el resultado del polímero producido en el primer reactor (R1) y el polipropileno (Pre-PP). Sin embargo, normalmente la cantidad total del polipropileno (Pre-PP) en el copolímero de propileno (R-PP) final es bastante baja y normalmente no es más de 5.0 % en peso, más preferiblemente no es más de 4.0 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 4.0 % en peso, tal como en el intervalo 1.0 de 3.0 % en peso, las propiedades de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) no se influyen esencialmente por la presencia del polipropileno (Pre-PP).

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

Por consiguiente, el proceso según la presente invención comprende los siguientes pasos en las condiciones presentadas antes

(a) en el primer reactor de polimerización (R1), es decir, en un reactor de bucle (LR), se polimerizan propileno y un comonomero que es etileno y/o una α -olefina de C₄ a C₁₂, preferiblemente propileno y etileno, y se obtiene una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) del copolímero de propileno (R-PP),

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

(c) en el segundo reactor de polimerización (R2) se polimerizan propileno y un comonomero que es etileno y/o una α -olefina de C₄ a C₁₂, preferiblemente propileno y etileno, en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) que obtiene una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) del copolímero de propileno (R-PP), y dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) forman el copolímero de propileno (R-PP).

Es posible realizar una pre-polimerización tal como se ha descrito antes del paso (a).

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

Tal como se ha mostrado antes en el procedimiento específico para la preparación del copolímero de propileno (R-PP), como se ha definido antes, tiene que usarse un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se describirá ahora con mayor detalle.

El catalizador usado en la presente invención es un catalizador sólido de Ziegler-Natta (ZN-C), que comprende un compuesto de titanio (TC), un compuesto de magnesio (MC) y un donante interno (ID), donde dicho donante interno (ID) es un éster de ácido no ftálico, de modo más preferible un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos, tal como se describe más detalladamente en lo sucesivo. Por lo tanto, el catalizador usado en la presente invención se encuentra completamente libre de compuestos ftálicos no deseados.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse más por el modo en que se obtiene. Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferiblemente mediante un procedimiento que comprende los pasos de

a) proporcionar una solución de al menos un complejo (A) que es un complejo de un compuesto de magnesio (MC) y un alcohol que comprende, además del grupo hidroxilo, al menos otro grupo que lleva oxígeno (Al) que es diferente de un grupo hidroxilo, y opcionalmente al menos un complejo (B) que es un complejo de dicho compuesto de magnesio (MC) y un alcohol que no comprende ningún otro grupo (B1) que lleve oxígeno,

b) combinar dicha solución con un compuesto de titanio (TC) y producir en emulsión la fase dispersada que contiene más de 50 % molar del magnesio;

c) agitar la emulsión a fin de mantener las gotas de dicha fase dispersada preferiblemente dentro de un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 μ m;

d) solidificar dichas cuotas de la fase dispersada;

e) recuperar las partículas solidificadas del componente catalizador de polimerización de olefina y, en cuyo caso, se adiciona un donante interno (ID) en cualquier paso antes del paso c) y dicho donante interno (ID) es un éster de ácido no ftálico; preferiblemente dicho donante interno (ID) es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos tal como se describen adelante más detalladamente.

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

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

5 Los complejos del compuesto de magnesio (MC) (complejos (A) y (B)) pueden ser preparados in situ en el primer paso del procedimiento de preparación del catalizador haciendo reaccionar dicho compuesto de magnesio (MC) con el alcohol o los alcoholes, tal como se ha descrito antes, y como se describirá detalladamente más adelante; o dichos complejos pueden ser complejos preparados por separado, o pueden incluso encontrarse comercialmente disponibles en forma de complejos listos y usarse de esa manera en el procedimiento de preparación del catalizador según la invención. En caso de que la mezcla de complejos de compuesto de magnesio (MC) (complejos (A) y (B)) se prepare in situ en el primer paso del procedimiento de preparación del catalizador, estos complejos se preparan preferiblemente
10 haciendo reaccionar dicho compuesto de magnesio (MC) con la mezcla de alcoholes (A1) y (B1).

Preferiblemente, el alcohol (A1) que comprende, además del grupo hidroxilo, al menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente del grupo hidroxilo que van emplearse según la presente invención, es un alcohol que porta un grupo éter.

15 Ejemplos ilustrativos de tales alcoholes (A1) preferidos que comprenden, además del grupo hidroxilo, al menos otro grupo portador de oxígeno que van emplearse según la presente invención, son monoésteres de glicol, en particular monoésteres de glicol de C₂ a C₄, tales como éteres de etilenglicol o propilenglicol, en cuyo caso los grupos de éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono. Monoésteres preferidos son monoésteres de glicol de C₂ a C₄ y derivados de los mismos. Ejemplos ilustrativos y preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxietanol, 2-hexiloxietanol y éter mono butílico de 1,3-propilen-glicol, 3-butoxi-2-propanol, with
20 2-(2-etilhexiloxi)etanol y éter monobutílico de 1,3-propilenglicol; particularmente se prefiere 3-butoxi-2-propanol.

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

El donante interno (ID) usado en la preparación del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se selecciona preferiblemente de (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos y derivados y mezclas de los mismos. Los grupos éster, es decir los grupos derivados de un alcohol (es decir, el grupo alcoxi de los ésteres) pueden ser idénticos o diferentes; preferiblemente, estos grupos de éster son idénticos. Normalmente, los grupos de éster son grupos de hidrocarburos alifáticos o aromáticos. Ejemplos preferidos de los mismos son grupos alifáticos lineales o ramificados que tienen 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 16 átomos de carbono, más preferiblemente 2 a 12 átomos de carbono, o grupos aromáticos que tienen 16 a 12 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos de los grupos 14 a 17 de la tabla periódica de IUPAC, especialmente N, O, S y/o P. el grupo ácido del (di)éster di- o monoácido,
30 preferiblemente del diéster de diácido, comprende preferiblemente 1 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente 2 a 20 átomos de carbono, todavía más preferiblemente 2 a 16 átomos de carbono, que opcionalmente están sustituidos por hidrocarburos aromáticos o cíclicos alifáticos saturados o no saturados que tienen 1 a 20 C, preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono y que opcionalmente contienen heteroátomos de los grupos 14 a 17 de la tabla periódica de IUPAC, especialmente N, O, S y/o P. Ésteres especialmente preferidos son diésteres de ácidos dicarboxílicos mono-insaturados.
40

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

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

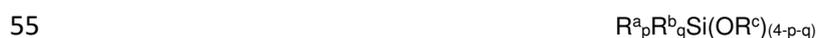
Ésteres usados como donantes internos (ID) pueden prepararse como se conoce bien en la técnica. Diésteres de ácidos dicarboxílicos ejemplares pueden formarse simplemente haciendo reaccionar un anhídrido de diácido carboxílico con un alcohol y/o diol de C₁-C₂₀.

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

Los complejos de compuestos de magnesio pueden ser complejos de alcoxi-magnesio, seleccionados preferiblemente del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, y complejos de un dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio. Puede ser un producto de reacción de un alcohol y un compuesto de magnesio seleccionado del grupo que consiste en dialquil-magnesio, alcóxidos de alquil-magnesio y haluros de alquil-magnesio, preferiblemente dialquil-magnesio. Además, puede seleccionarse del grupo que consiste en dialquiloxi magnesio, diariloxi magnesio, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil-magnesio, alcóxidos de aril-magnesio y arilóxidos de alquil-magnesio.
55

- 5 El dialcóxido de magnesio puede ser el producto de reacción de un dialquil-magnesio de la fórmula R_2Mg , en cuyo caso cada uno de los dos Rs es un alquilo de C_1-C_{20} similar o diferente, preferiblemente un alquilo de C_2-C_{10} similar o diferente con alcoholes, tal como se definen en la presente solicitud. Alquilo de magnesio típicos son etilbutil-magnesio, dibutil-magnesio, dipropil-magnesio, propilbutil-magnesio, dipentil-magnesio, butilpentil-magnesio, butiloctil-magnesio y dioctil-magnesio. Del modo más preferible, un R de la fórmula R_2Mg es un grupo butilo y el otro R es un grupo octilo o etilo, es decir que el compuesto de dialquil-magnesio es butil-octil-magnesio o butil-etil-magnesio.
- Los compuestos típicos de alquil-alcoxi-magnesio $RMgOR$, cuando se usan, son butóxido de etil-magnesio, pentóxido de butil-magnesio, butóxido de octilo-magnesio y octóxido de octil-magnesio.
- 10 Alcóxidos de dialquil-magnesio o alquil-magnesio pueden reaccionar, además de con alcohol que contiene adicionalmente al grupo hidroxilo al menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente del grupo hidroxilo, el cual se define antes en esta solicitud, con un alcohol monohídrico $R'OH$, o una mezcla del mismo con un alcohol polihídrico $R'(OH)_m$
- 15 Alcoholes monohídricos preferidos son alcoholes de la fórmula $R^b(OH)$, en la cual R^b es un residuo de alquilo de C_1-C_{20} , preferiblemente de C_4-C_{12} , y del modo más preferible de C_6-C_{10} , de cadena recta o ramificada, o un residuo arilo de C_6-C_{12} . Alcoholes monohídricos preferidos incluyen metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, ter-butanol, alcohol n-amílico, alcohol iso-amílico, alcohol sec-amílico, alcohol ter-amílico, dietil carbinol, sec-isoamílico alcohol, ter-butil-carbinol, 1-hexanol, 2-etil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 4-heptanol, 2,4-dimetil-3-pentanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol, 5-nonanol, diisobutil-carbinol, 1-decanol y 2,7-dimetil-2-octanol, 1-undecanol, 1-dodecanol, 1-tridecanol, 1-tetradecanol, 1-pentadecanol, 1-hexadecanol, 1-heptadecanol 1-octadecanol y fenol o alcohol bencílico. Los alcoholes alifáticos monohídricos pueden ser opcionalmente insaturados, en tanto no actúen como venenos del catalizador. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol.
- 20 Alcoholes polihídricos preferidos son alcoholes de la fórmula $R^a(OH)_m$, en la cual R^a es un residuo de hidrocarburo de cadena recta, cíclico o ramificado de C_2 a C_6 , (OH) denota grupos hidroxilo del residuo de hidrocarburo y m es un número entero de 2 a 6, preferiblemente 3 a 5. Alcoholes polihídricos especialmente preferidos incluyen etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-catecol, 1,3-catecol y 1,4-catecol, y trioles tales como glicerina y pentaeritritol.
- 25 Los disolventes que han de emplearse para la preparación del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) pueden seleccionarse entre disolventes aromáticos y alifáticos o mezclas de los mismos. Preferiblemente, los disolventes son hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos con 5 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 5 a 16, más preferiblemente 5 a 12 átomos de carbono, ejemplos de los cuales incluyen benceno, tolueno, cumeno, xileno y similares, en cuyo caso se prefiere tolueno, así como también pentano, hexano, heptano, octano y nonano que incluyen compuestos de cadena recta, ramificados y cíclicos, y similares, en cuyo caso particularmente se prefieren hexanos y heptanos.
- 30 El compuesto de Mg (MC) normalmente se proporciona como una solución al 10 a 50 % en peso en un disolvente tal como se ha indicado antes. Soluciones típicas de MC, comercialmente disponibles, son soluciones al 20 - 40 % en peso en tolueno o heptanos.
- La reacción para la preparación del complejo de compuesto de magnesio (MC) puede llevarse a cabo a una temperatura de 40° a 70°C.
- 40 En el paso b) normalmente se adiciona la solución del paso a) al compuesto de titanio (TC), tal como tetracloruro de titanio. La adición se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura baja, tal como de -10 a 40°C, preferiblemente de -5 a 20°C, tal como aproximadamente de -5°C a 15 °C.
- La temperatura para los pasos b) y c), es normalmente de -10 a 50°C, preferiblemente de -5 a 30°C, mientras que la solidificación normalmente requiere calentamiento, tal como se describe más adelante detalladamente.
- 45 La emulsión, es decir el sistema bifásico líquido-líquido, pueden formarse en todas las formas de realización de la presente invención simplemente agitando y opcionalmente adicionando (más) disolvente(s) y aditivos, tales como el agente de minimización de turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes descritos más adelante.
- La preparación del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) usado en la presente invención se basa en un sistema bifásico líquido/líquido, donde no se necesitan materiales de soporte externos por separado, tales como sílice o $MgCl_2$, a fin de obtener partículas sólidas de catalizador.
- 50 Las partículas del presente catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) son esféricas y tienen preferiblemente un tamaño medio de partícula de 5 a 500 μm , tal como de 5 a 300 μm y en formas de realización de 5 a 200 μm , o incluso de 10 a 100 μm . Estos intervalos también aplican para las gotas de la fase dispersada de la emulsión tal como se ha descrito aquí, tomando en consideración que el tamaño de la gota puede cambiar (disminuir) durante el paso de solidificación.

- 5 El procedimiento de preparación del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) como etapa intermedia, da lugar a una emulsión de una fase dispersada en aceite, más densa, insoluble en tolueno/de compuesto de titanio (TC), que normalmente tienen una proporción molar de compuesto de titanio (TC)/magnesio de 0.1 a 10 y una fase dispersa en aceite que tiene una proporción molar de compuesto de titanio (TC)/magnesio de 10 a 100. El compuesto de titanio (TC) es preferiblemente $TiCl_4$. Esta emulsión se agita luego normalmente, opcionalmente en presencia de un estabilizador de emulsión y/o un agente de minimización de turbulencia a fin de mantener las gotas de dicha fase dispersada normalmente dentro de un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 μm . Las partículas de catalizador se obtienen después de solidificar dichas partículas de la fase dispersada, por ejemplo, mediante calentamiento.
- 10 En efecto, por lo tanto, virtualmente la totalidad del producto de reacción del complejo de Mg con el compuesto de titanio (TC) - que es el precursor del componente principal del catalizador - se vuelve la fase dispersada y procede a través de los otros pasos de tratamiento hacia la forma final de partículas. La fase dispersa que todavía contiene una cantidad útil de compuesto de titanio (TC) puede tratarse nuevamente para recuperación de ese metal.
- 15 Además, pueden usarse agentes emulsionantes/estabilizadores de emulsión adicionalmente de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Para los propósitos dichos, por ejemplo, pueden usarse tensioactivos, por ejemplo, una clase con base en polímeros acrílicos o metacrílicos. Preferiblemente, dichos estabilizadores de emulsión son polímeros acrílicos o metacrílicos, en particular aquellos con cadenas laterales de éster de tamaño medio que tienen más de 10, preferiblemente más de 12 átomos de carbono y preferiblemente menos de 30, y preferiblemente 12 a 20 átomos de carbono en la cadena lateral de éster. Particularmente se prefieren (met)acrilatos de C_{12} a C_{20} no ramificados, tales como polimetacrilato de hexadecilo y polimetacrilato de octadecilo.
- 20 Además, en algunas formas de realización puede adicionarse un agente de minimización de turbulencia (TMA) a la mezcla de reacción a fin de mejorar la formación de emulsión y mantener la estructura de la emulsión. Dicho agente de TMA tiene que ser inerte y soluble en la mezcla de reacción en las condiciones de reacción, lo cual significa que se prefieren los polímeros sin grupos polares, tales como polímeros que tienen cadenas del esqueleto de carbono alifáticas, lineales o ramificadas. Dicho TMA se selecciona en particular preferiblemente de polímeros de α -olefina de monómeros de α -olefina con 16 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dodeceno o mezclas de los mismos. El más preferible es polideceno.
- 25 Puede adicionarse TMA a la emulsión en una cantidad, por ejemplo, de 1 a 1.000 ppm, preferiblemente 5 a 100 ppm y más preferiblemente de 5 a 50 ppm, con base en el peso total de la mezcla de reacción.
- 30 Se ha encontrado que los mejores resultados se obtienen cuando la proporción molar de compuesto de titanio (TC)/Mg de la fase dispersada (aceite más denso) es de 1 a 5, preferiblemente de 2 a 4, y la del aceite de fase dispersa es de 55 a 65. Generalmente, la proporción de la proporción molar de compuesto de titanio (TC)/Mg en el aceite de fase dispersa a aquella en el aceite más denso es de al menos 10.
- 35 La solidificación de las gotas de la fase dispersada mediante calentamiento se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura de 70 a 150°C, usualmente a 80 a 110°C, preferiblemente a 90 a 110°C. El calentamiento puede hacerse más rápido más despacio. Un calentamiento especial lento se entiende aquí el calentamiento cuando la velocidad de calentamiento es de alrededor de 5°C/min o menos, y un calentamiento especial rápido, por ejemplo, de 10°C/min o más. Frecuentemente, velocidades de calentamiento más lentas son preferibles para obtener una buena morfología del componente catalizador.
- 40 El producto solidificado en forma de partículas puede lavarse al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, del modo más preferible al menos tres veces con un hidrocarburo que preferiblemente se selecciona de hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano. Los lavados pueden hacerse con hidrocarburos calientes (por ejemplo, 90°C) o fríos (temperatura ambiente) o combinaciones de los mismos.
- 45 Finalmente se recupera el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) lavado. Puede secarse adicionalmente mediante evaporación o purgado con nitrógeno, o puede ser convertido en suspensión para obtener un líquido aceitoso sin ningún paso de secado.
- El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) finalmente obtenido se encuentra de manera deseable en forma de partículas que generalmente tienen un intervalo de tamaños promedios de 5 a 200 μm , preferiblemente 10 a 100, incluso es posible un intervalo de tamaños promedios de 20 a 60 μm .
- 50 El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se usa preferiblemente en asociación con un cocatalizador de alquil-aluminio y opcionalmente donantes externos.
- Como componente adicional en el presente procedimiento de polimerización preferiblemente se encuentra presente un donante externo (ED). Donantes externos (ED) adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Especialmente se prefiere usar un silano. Lo más preferido es usar silanos de la fórmula general



en la cual R^a, R^b y R^c denota un radical hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la cual p y q son números que van de 0 a 3 y su suma p + q es igual o inferior a 3. R^a, R^b y R^c pueden elegirse independientemente uno de otro y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales silanos son (ter-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂, o de la fórmula general



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

10 R³ y R⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo de hidrocarburos alifáticos lineales que tienen 1 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburos alifáticos ramificados que tienen 1 a 12 átomos de carbono y un grupo de hidrocarburos alifáticos cíclicos que tienen 1 a 12 átomos de carbono. En particular se prefiere que R³ y R⁴ se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, isopentilo, ter.-butilo, ter.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentil y cicloheptilo.

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

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

20 De manera ventajosa, el trietil-aluminio (TEAL) tiene un contenido de hidruro que se expresa como AlH₃, de menos de 1.0 % en peso con respecto al trietil-aluminio (TEAL). Más preferiblemente, el contenido de hidruro es de menos de 0.5 % en peso, y de modo más preferible el contenido de hidruro es de menos de 0.1 % en peso.

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

Por consiguiente,

(a) la proporción molar de co-catalizador (Co) a donante externo (ED) [Co/ED] tiene que estar en el intervalo de 3 a 45, preferiblemente se encuentra en el intervalo de 4 a 35, más preferiblemente se encuentra en el intervalo de 4.5 a 25; y opcionalmente

30 (b) la proporción molar de co-catalizador (Co) a compuesto de titanio (TC) [Co/TC] tiene que estar en el intervalo por encima 50 a 500, preferiblemente está en el intervalo de 80 a 400, todavía más preferiblemente está en el intervalo de 100 a 350.

35 Los aditivos, tal como se han enunciado antes, se agregan al copolímero de propileno (R-PP) preferiblemente mediante extrusión. Para mezclado/extrusión puede usarse un aparato convencional de composición o de mezcla, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, un amasador Bussco o un extrusor de doble husillo. Los materiales poliméricos recuperados del extrusor se encuentran habitualmente en forma de pellas. Estas pellas son tratadas adicionalmente, por ejemplo, mediante un procedimiento de moldeo por soplado por extrusión, tal como se describe más adelante.

Artículo moldeado por soplado por extrusión (EBM)

40 La presente invención se dirige especialmente a un artículo moldeado por soplado por extrusión que comprende el copolímero de propileno (R-PP).

45 Los artículos moldeados por soplado por extrusión difieren esencialmente de artículos moldeados por inyección-soplado y artículos moldeados por inyección-estiramiento-soplado. Por ejemplo, un artículo moldeado por soplado por extrusión difiere de los artículos moldeados por inyección-soplado y de los artículos moldeados por inyección-estiramiento-soplado en al menos una de las propiedades seleccionadas del grupo que consiste en apariencia de la superficie, conducta de impacto, emisiones, cantidad de volátiles y extraíbles con hexano, por mencionar unas cuantas.

50 Por consiguiente, la presente invención está dirigida a un artículo moldeado por soplado por extrusión que comprende, preferiblemente comprende al menos 75 % en peso, que en más preferiblemente comprende al menos 80 % en peso, que todavía más preferiblemente comprende al menos 90% en peso, que en aún más preferiblemente comprende al menos 95 % en peso, que todavía aún más preferiblemente comprende al menos 99 % en peso, como que consiste en, el copolímero de propileno (R-PP), tal como se ha definido antes.

5 Por consiguiente, puesto que en el copolímero de propileno (R-PP) es el componente principal en el artículo moldeado por soplado por extrusión, el artículo moldeado por soplado por extrusión tiene preferiblemente las mismas propiedades que el copolímero de propileno (R-PP). Por consiguiente, todas las propiedades mencionadas para el copolímero de propileno (R-PP) son igualmente aplicables para el artículo moldeado por soplado por extrusión. Esto aplica en particular, pero no solamente, para la velocidad de flujo de material fundido MFR_2 (230 °C), el contenido de comonómero, el I(E), las propiedades de DSC, tales como temperatura de fusión y contenido de solubles en xileno frío (XCS).

10 Preferiblemente, los artículos moldeados por soplado por extrusión son botellas o contenedores, preferiblemente botellas para la casa o químicos industriales, para cosméticos, para embalaje farmacéutico o para alimentos y bebidas. Incluso de modo más preferido, las botellas tienen dimensiones hasta de 10 l, preferiblemente de 100 ml a 5 l, tal como 200 ml a 2 l, y/o un espesor de pared de 0.1 a 1.2 mm, tal como 0.2 a 0.8 mm.

La preparación de artículos moldeados por soplado por extrusión es bien conocida en la técnica y se describe, por ejemplo, en "Propylen handbook", Nello Pasquinin (Ed.), 2ª edición (2005), página 445, Hanser.

15 En el moldeo por soplado por extrusión (EBM), se funde y se extruye el polímero para obtener un tubo hueco (un parison). Este parison se captura luego encerrándolo en un molde de formado enfriado. Luego, se sopla aire comprimido en el parison, por lo cual se infla para obtener la forma de la botella hueca, o una parte. Después de que el polímero se ha enfriado suficiente, se abre el molde y se expelle la pieza.

Uso del copolímero de propileno (R-PP)

20 La presente invención también está dirigida al uso del copolímero de propileno (R-PP) para la fabricación de un artículo moldeado por soplado por extrusión. La presente invención está dirigida particularmente al uso del copolímero de propileno (RPP), tal como se ha definido antes para mejorar las propiedades ópticas de un artículo moldeado por soplado por extrusión, tal como una botella moldeada por soplado por extrusión, que comprende al menos 90 % en peso, que aún más preferiblemente comprende al menos 95 % en peso, que todavía aún más preferiblemente comprende al menos 99 % en peso, de modo que consiste en, dicho copolímero de propileno (R-PP) manteniendo las propiedades de impacto, especialmente expresadas por la altura de caída, a un nivel alto.

El mejoramiento se efectúa especialmente cuando el artículo moldeado por soplado por extrusión, como la botella moldeada por soplado por extrusión, que comprende al menos 90 % en peso, que aún más preferiblemente comprende al menos 95 % en peso, que todavía aún más preferiblemente comprende al menos 99 % en peso, como que consiste en, dicho copolímero de propileno (R-PP), tiene

30 (a) un factor de apariencia de botella (BAF) antes de esterilización de la desigualdad (VIII), más preferiblemente de la desigualdad (VIIIa), aún más preferiblemente de la desigualdad (VIIIb),

$$BAF > 65 \quad (VIII),$$

$$65 < BAF \leq 200 \quad (VIIIa),$$

$$68 < BAF \leq 160 \quad (VIIIb)$$

35 donde

BAF se define como:

$$BAF = \frac{C \times G}{H}$$

donde

H es el valor de turbidez

40 C es el valor de claridad

G es el valor de brillo,

donde, además

la turbidez, la claridad y el brillo se determinan según ASTM D 1003-07 sobre una sección de espécimen de ensayo de una botella que tiene un espesor de pared de 0.6 mm hecha de copolímero de propileno (R-PP),

y

(b) una altura de caída a 23 °C de al menos 1.0 m, más preferiblemente de 1.0 a 6.0 m, todavía más preferiblemente de 1.1 a 5.0 m, aún más preferiblemente de 1.2 a 4.5 m.

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

5 EJEMPLOS

1. Procedimientos de medición

Las siguientes definiciones de términos y procedimientos de determinación aplican para la descripción general anterior de la invención, así como también para los ejemplos más adelante, a menos que se defina algo diferente.

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

$$10 \quad \frac{C(PP) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2) \quad (I)$$

donde

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

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

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

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

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

Cálculo de la velocidad de flujo de material fundido MFR₂ (230 °C) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

$$20 \quad MFR(PP2) = 10 \left[\frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right] \quad (III)$$

donde

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

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

25 MFR(PP1) es la velocidad de flujo de material fundido MFR₂ (230 °C) [en g/10min] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

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

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

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

30 Cuantificación de microestructura mediante espectroscopia de RMN

Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de secuencia de comonomeros en los polímeros. Los espectros de RMN de ¹³C{¹H} se registraron en estado de solución usando un espectrómetro Bruker Advance III 400 RMN que opera a 400.15 y 100.62 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando un cabezal de sonda de ¹³C optimizado de 10 mm de temperatura extendida a 125 °C usando gas nitrógeno para todo el sistema neumático. Aproximadamente se disolvieron 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d2 (TCE-d2) junto con acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac)₃) lo que da lugar a una solución de 65 mM del agente de relajación en el disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para asegurar una solución homogénea, después de una preparación inicial de la muestra en un bloque de calor, el tubo de RMN fue calentado adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Después de insertar en el imán, se hizo girar el tubo a 10 Hz. Esta configuración fue elegida principalmente para la alta resolución y necesitada cuantitativamente para la

cuantificación exacta del contenido de etileno. Se empleó excitación de un sólo pulso estándar sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, un retraso de reciclo de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirió un total de 6144 (6k) transitorios por espectro. Los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa fueron tratados, integrados y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes de las integrales usando programas de ordenador registrados. 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 referencia acción comparable incluso cuando no estaba presente esta unidad estructural. Se observaron señales características que corresponden a la incorporación de etileno: Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

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

La fracción de comonómero fue cuantificada usando el procedimiento de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) mediante integración de señales múltiples a través de la región espectral completa en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este procedimiento fue elegido por su naturaleza robusta y capacidad de tomar en cuenta la presencia de regio-defectos cuando se necesitaba. Las regiones de integrales fueron ajustadas ligeramente para incrementar la aplicabilidad a través de todo el intervalo de contenidos de comonómero encontrados.

Para sistemas donde se observó solamente etileno aislado en secuencias de PPEPP, el procedimiento de Wang et. al. Fue modificado para reducir la influencia de integrales no cero de sitios que son conocidas por no están presentes. Esta estrategia redujo la sobreestimación del contenido de etileno para tales sistemas y fue lograda mediante reducción del número de sitios usados para determinar el contenido absoluto de etileno a:

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

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

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

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

La incorporación de comonómero porcentual molar fue calculada a partir de la fracción molar:

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

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

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

La distribución de secuencia de comonómero 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 elegido por su naturaleza robusta y regiones de integración ligeramente ajustadas para incrementar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenido de comonómero.

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

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

en la cual

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

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

ES 2 711 147 T3

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

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

Densidad aparente, BD, se mide según ASTM D 1895

5 Distribución de tamaños de partícula, PSD

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

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

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

Peso molecular promedio de número (M_n), peso molecular promedio de peso (M_w) y polidispersidad (M_w/M_n) se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según el siguiente procedimiento:

15 El peso molecular promedio de peso M_w y la polidispersidad (M_w/M_n), donde M_n es el peso molecular promedio de número y M_w es el peso molecular promedio de peso) se mide mediante un método con base en ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Un instrumento GPCV 2000 de Waters Alliance, equipado con un detector de índice de refracción y un viscosímetro en línea fue usado con 3 x columnas de TSK-gel (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 2,6-di-ter-butil-4-metil-fenol) de 200 mg/L como disolvente a 145 °C y a una velocidad de flujo constante de 1 mL/min. Se inyectaron 216.5 µL de solución de muestra por análisis. El conjunto de la columna fue calibrado usando calibración relativa con 19 estándares de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0.5 kg/mol a 11 500 kg/mol y un conjunto de estándares bien caracterizados de polipropileno. Todas las muestras fueron preparadas disolviendo 5 - 10 mg de polímero en 10 mL (at 160 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas con agitación continua antes de aplicar la muestra en el instrumento de GPC.

25 Análisis DSC, temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): medidas con un instrumento TA Q2000 de calorimetría de barrido diferencial (DSC) en muestras de 5 a 7 mg. DSC se corren según ISO 11357 / parte 3 /procedimiento C2 en un ciclo de calor / frío /calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperaturas de -30 a +225°C. Se determinan la temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) del paso de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir del segundo paso de calentamiento.

30 La temperatura de transición vítrea T_g se determina mediante análisis mecánico dinámico según 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.

Descripción / dimensión y producción de las botellas

35 Se produjeron botellas de 1 l que tienen un diámetro externo de 90 mm, un espesor de pared de 0.6 mm, una altura total de 204 mm y una altura del manto cilíndrico de 185 mm mediante moldeo por soplado por extrusión en una máquina B&W con un extrusor de husillo sencillo usando una temperatura de fusión de 210°C y una temperatura de molde de 15°C.

Medición de transparencia, claridad y turbidez en botellas

40 Instrumento: Haze-gard plus de BYK-Gardner

Ensayo: según ASTM D1003 (para placas moldeadas por inyección)

45 Procedimiento: la medición se hace sobre la pared externa de las botellas. La parte superior y el fondo de las botellas se recortan. La pared redonda resultante se parte luego en dos, horizontalmente. Luego, de esta pared, cerca del centro se cortan seis muestras iguales de aproximadamente 60x60 mm. Los especímenes se colocan en el instrumento con su lado convexo enfrentado al puerto de turbidez. Luego se miden la transparencia, la turbidez y la claridad para cada una de las seis muestras y el valor de turbidez se reporta como el promedio de estos seis paralelos.

Medición de brillo en botellas.

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

Ensayo: ASTM D 2457 (para placas moldeadas por inyección)

ES 2 711 147 T3

Las botellas: se mide sobre la pared de las botellas. La parte superior e inferior de las botellas se recorta. Esta pared redonda se parte luego en dos, horizontalmente. Luego, esta pared es cortada en seis muestras iguales de aproximadamente 90 × 90 mm, precisamente para caber en una trampa de luz especial hecha para ensayar sobre partes moldeadas por inyección. Luego se mide el brillo a 20 °C en estas seis muestras y el valor promedio se reporta como el brillo a 20°.

5

Ensayo de caída en botellas (progresivo)

Durante el ensayo de caída progresiva, se dejó caer cada botella, tal como se describió antes, varias veces en una serie de alturas crecientes. El ensayo se detuvo para cada botella cuando ocurrió una fractura.

10

El ensayo de caída se lleva a cabo en botellas de 1 l moldeadas por soplado por extrusión, tal como se han descrito antes. Las botellas se llenan con agua hasta su hombro.

Para cada serie de ensayos se requieren al menos 12 botellas. Se dejan caer simultáneamente 4 botellas desde una altura inicial que se eligen según la tabla siguiente, donde se ha determinado la altura de caída para la fractura esperada en pruebas preliminares o se ha elegido por experiencia:

Altura de caída esperada con fractura [m]	0.3 -1.0	1.0 -2.5	2.5 -5.0
Altura inicial de caída [m]	0.2	0.5	2.0

15

Aquellas botellas que muestran fracturas se descartan y se continúa la prueba con las botellas restantes alturas crecientes. El tamaño de los pasos por el cual se incrementa la altura depende de la altura inicial. Por debajo de una altura inicial de 0.5 m, el tamaño del paso es de 0.1 m, mientras que si es igual o superior a 0.5 m, el tamaño del paso es de 0.25 m. La altura de caída de fractura se anota para cada botella y a partir de los valores individuales se calcula la altura promedio de caída de fractura según la siguiente fórmula:

$$h_p = \sum (h_i) / n_g$$

20

en la cual

h_p = altura promedio de caída con fractura

h_i = altura individual de caída con fractura

n_g = número total de contenedores dejados caer

25

Carga superior (fuerza máxima)

El propósito de estas mediciones es determinar la rigidez de las botellas redondas de 1 l antes mencionadas. Mediante este procedimiento se determina la fuerza de deformación a 1 mm, 2 mm y 3 mm. Adicionalmente se determinan la fuerza máxima F_{max} y la deformación en mm a F_{max} .

Las botellas tienen una altura de 204 mm (tal como se han definido antes).

30

Antes de ensayar, las botellas se acondicionan durante 7 días a una temperatura de 23 °C y a una humedad relativa de 50 % (+/- 5 %). La rebaba del orificio de la botella es retirada.

La carga superior se ensaya en una máquina de ensayos universal de clase 1 según DIN 51221. Las botellas que van ensayarse se ponen entre dos placas pulidas paralelas de acero endurecido; una placa es fija y la otra placa es móvil. La fuerza se registra y los resultados se entregan como F_{max} (N) y deformación a fuerza máxima (mm).

35

Se ensayan ocho botellas con una velocidad de 10 mm/min usando celda de carga de 2.5 kN. Los resultados de ensayo de las ocho botellas ensayadas dan lugar a un valor promedio.

Resistencia de material fundido y velocidad máxima (ensayo de Rheotens)

El ensayo descrito aquí sigue la ISO 16790:2005.

40

El comportamiento de endurecimiento al estrés se determina mediante el procedimiento descrito en el artículo "Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts" [Curvas maestras de Rheotens y propiedades de embutición de polímeros fundidos], M. H. Wagner, Polymer Engineering y Science, Vol. 36, página 925 a 935. El contenido del documento se incluye por referencia. El comportamiento de endurecimiento al estrés de los polímeros se analiza mediante el aparato de Rheotens (producto de Göttfert, Siemensstr.2, 74711 Buchen, Alemania) en el cual se alarga una hebra de material fundido mediante embutición con una aceleración definida. La fuerza de tracción F se

registra dependiendo de la velocidad de embutición v . El procedimiento de ensayo se lleva a cabo en una habitación climatizada estándar con temperatura ambiente controlada de 23 °C y 30 bares. El aparato de Rheotens se combina con una bomba de extrusor/material fundido para suministro continuo de la hebra de material fundido. La temperatura de extrusión es de 200 °C; se usa una matriz capilar con un diámetro de 2 mm y una longitud de 6 mm. La longitud de resistencia entre la matriz capilar y la ruedas de Rheotens es de 80 mm. Al inicio del experimento, se ajustó una velocidad de aprovechamiento de las ruedas de Rheotens a la velocidad de la hebra del polímero extrudida (fuerza de tracción cero): luego, el experimento se inició incrementando lentamente la velocidad de aprovechamiento de las ruedas de Rheotens hasta que se quebró el filamento del polímero. La aceleración de las ruedas fue eficientemente pequeña para que se midiera la fuerza de tracción en condiciones casi estacionarias. La aseveración de la hebra de material fundido en la embutición es de 120 mm/s². El Rheotens fue operado en combinación con el programa para ordenador EXTENS. Este es un programa de adquisición de datos en tiempo real que muestra y almacenar los datos medidos de la fuerza de tracción y la velocidad de embutición. Después de graficar el diagrama de fuerza de tracción versus velocidad de embutición, se determina el punto máximo antes de que se quiebre la hebra, donde la fuerza es igual al valor de resistencia de material fundido y el valor de velocidad es máximo.

15 2. Ejemplos

El catalizador usado en el procedimiento de polimerización para el copolímero de propileno de los ejemplos inventivos (IE1), (IE2) y (IE3) fue preparado tal como sigue:

Productos químicos usados:

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

20 2-etilhexanol, suministrado por Amfochem

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

bis(2-etilhexil)citraconato, suministrado por SynfaBase

TiCl₄, suministrado por Millenium Chemicals

tolueno, suministrado por Aspokem

25 Viscoplex® 1-254, suministrado por Evonik

heptano, suministrado por Chevron

Preparación de un complejo de Mg

30 Primero se preparó una solución de alcoxilo de magnesio adicionando, con agitación (70 rpm), a 1 kg de una solución al 20 % en peso en tolueno de butil-etil-magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), una mezcla de 4.7 kg de 2-etilhexanol y 1.2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Durante la adición, los contenidos del reactor se mantuvieron por debajo de 45 °C. Después de completar 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 del donante bis(2-etilhexil)citraconato a la solución de alcoxilo de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. Se continuó mezclando durante 15 minutos con agitación (70 rpm)

35 Preparación del componente de catalizador sólido

40 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 complejo de Mg preparado en el ejemplo 1 durante 1.5 horas. Se agregaron 1.7 l de Viscoplex® 1-254 y 7.5 kg de heptano y después de 1 hora de mezclado a 0 °C, se incrementó la temperatura de la emulsión formada a 90 °C durante 1 hora. Después de 30 minutos se detuvo el mezclado, se solidificaron las gotas del catalizador y las partículas del catalizador formado se dejaron asentar. Después del asentamiento (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, seguido de dos lavados con heptano (30 kg, 15 min). Durante el primer lavado con heptano, la temperatura disminuyó a 50 °C y durante el segundo lavado disminuyó a temperatura ambiente.

45 El componente de catalizador sólido fue usado junto con trietil-aluminio (TEAL) en calidad de co-catalizador y dicitlopentil-dimetoxi silano (D-donante) en calidad de donante.

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

ES 2 711 147 T3

Tabla 1: Preparación de los ejemplos

		IE1	IE2	IE3	CE1	CE2
TEAL/Ti	[mol/mol]	333	167	264		
TEAL/Donante	[mol/mol]	5.6	4.8	5.2		
Bucle (R-PP1)						
Tiempo	[min]	28	24	35		
Temperatura	[°C]	70	70	70		
MFR ₂	[g/10min]	2.6	3.0	3.1	1.5	2.8
XCS	[% en peso]	7.8	7.9	n.m.	n.m.	n.m.
Contenido C ₂	[% molar]	4.0	3.7	4.8	6.9	5.2
proporción H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	0.57	0.60	0.53		
Bucle (R-PP1)						
proporción C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	6.9	8.0	7.6		
cantidad	[% en peso]	62	57	43	40	40
1 GPR (R-PP2)						
Tiempo	[min]	230	127	165		
Temperatura	[°C]	85	85	80		
MFR ₂	[g/10min]	0.55	1.2	2.4	1.5	1.5
contenido C ₂	[% molar]	11.6	9.0	5.2	6.9	5.2
proporción H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	2.0	2.0	3.2		
proporción C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	27.8	27.6	15.1		
cantidad	[% en peso]	38	43	57	60	60
Final						
MFR ₂	[g/10min]	1.4	2.0	2.7	1.5	2.0
contenido C ₂	[% molar]	6.9	6.0	5.0	6.9	5.2
Mw	[kg/mol]	672	605	588	615	650
Mw/Mn	[-]	5.2	5.1	5.3	5.0	4.9
2,1	[%]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
n.d. no detectable						

ES 2 711 147 T3

		IE1	IE2	IE3	CE1	CE2
n.m. no medido						

5 Todos los polvos de polímero fueron compuestos en un extrusor de husillo doble en co-rotación Coperion ZSK 57 at 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. Los materiales de IE1, IE2 y CE1, fueron nucleados con 1700 ppm de Millad 3988 (1,3 : 2,4 di(metilbencilideno) sorbitol). Los materiales de IE3 y CE2 fueron nucleados con 2000 ppm Adekastab NA-21 (aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato]).

CE1 es el grado comercial Borclear RB307MO disponible en Borealis Polyolefine GmbH, Austria, un copolímero aleatorio de propileno-etileno α - nucleado que tiene un punto de fusión de 144°C y una MFR₂ (230 °C) de 1.5 g/10min.

10 CE2 es el grado comercial RB206MO disponible en Borealis Polyolefine GmbH, Austria, un copolímero aleatorio de propileno-etileno α -nucleado que tiene un punto de fusión de 145°C y una MFR₂ (230 °C) de 2.0 g/10min.

Tabla 2: Propiedades de los ejemplos

Ejemplo		IE1	IE2	IE3	CE1	CE2
MFR	[g/10min]	1.4	2.0	2.7	1.5	2.0
Tm	[°C]	144	146		144	145
Tc	[°C]	113	113	117	108	112
Tg	[°C]	-4.8	-4.1	-3.3	-5.0	-3.5
C ₂	[% molar]	6.9	6.0	5.0	6.9	5.2
XCS	[% en peso]	8.8	7.9	6.9	8.5	5.7
Solubles en hexano	[% en peso]	2.5	2.5	2.3	1.6	1.2
Resistencia de material fundido	[cN]	14.6	11.2	10.8	14.4	9.6
Velocidad máx	[mm/s]	167	169	170	168	165
Altura de caída a 23 °C	[m]	4.0	2.0	1.2	2.9	1.1
Fuerza máx	[N]	411	487	574	389	491
Brillo	[%]	19	21	22	19	20
Turbidez	[%]	20	19	21	23	26
Claridad	[%]	74	82	82	77	79
BAF	[-]	70	91	87	64	60

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

Ejemplo		IE1	IE2	IE3	CE1	CE2
n-PE ¹⁾	[%]	66	68	66	70	73
EEE	[% molar]	0.97	0.68	0.73	0.43	0.32
EEP	[% molar]	1.42	1.38	1.09	1.34	0.99
PEP	[% molar]	4.60	4.34	3.48	4.11	3.52

Ejemplo		IE1	IE2	IE3	CE1	CE2
1)	$I(E) = \frac{fPEP}{(fEEE+fPEE+fPEP)} \times 100(I)$					

REIVINDICACIONES

1. Artículo moldeado por soplado por extrusión que comprende un copolímero de propileno (R-PP), donde el copolímero de propileno (R-PP) tiene

(a) un contenido de comonómero en el intervalo de 3.0 a 10.0 % molar;

5 (b) una velocidad de flujo de material fundido MFR₂ (230 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 0.5 a 4.0 g/10min;

(c) un contenido relativo de secuencias de etileno aisladas en bloque (I(E)) en el intervalo de 45.0 a 69.0 %, donde el contenido de I(E) se define mediante la ecuación (I)

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

10 en la cual

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

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

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

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

y donde

todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis estadístico de triada de datos de RMN-¹³C; y

(d) un contenido soluble en hexano en el intervalo de 1.8 a 5.0 % en peso.

20 2. Artículo moldeado por soplado por extrusión según la reivindicación 1, donde el copolímero de propileno (R-PP) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de 4.0 a 18.0 % en peso.

3. Artículo moldeado por soplado por extrusión según la reivindicación 1 o 2, donde el copolímero de propileno (R-PP)

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

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

25 4. Artículo moldeado por soplado por extrusión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el copolímero de propileno (RPP) tiene

(a) una temperatura de fusión en el intervalo de 135 a 155 °C;

y/o

(b) una temperatura de cristalización en el intervalo de 105 a 120 °C.

30 5. Artículo moldeado por soplado por extrusión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el copolímero de propileno (R-PP)

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

y/o

(b) es monofásico.

35 6. Artículo moldeado por soplado por extrusión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el comonómero se selecciona de etileno, α-olefina de C₄ a C₁₂, y mezclas de los mismos; preferiblemente, el comonómero es etileno.

7. Artículo moldeado por soplado por extrusión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho copolímero de propileno (RPP) comprende dos fracciones; una primera fracción de copolímero de propileno fracción (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), dicha primera fracción de copolímero de

propileno (R-PP1) difiere de dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) en el contenido de monómero y/o la velocidad de flujo de material fundido.

8. Artículo moldeado por soplado por extrusión según la reivindicación 7, donde

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

y/o

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

9. Artículo moldeado por soplado por extrusión según la reivindicación 7 o 8, donde

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

y/o

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

10. Artículo moldeado por soplado por extrusión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 7 a 9, donde

(a) la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonómero en el intervalo de 1.0 a 7.0 % molar con base en la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1);

20 y/o, preferiblemente y,

(b) la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tiene un contenido de comonómero en el intervalo de más de 4.5 a 13.0 % molar con base en la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

11. Artículo moldeado por soplado por extrusión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 7 a 10, donde

25 (a) la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) cumplen juntas la desigualdad (III)

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

donde

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

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

30 y/o,

(b) la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y el copolímero de propileno fracción (R-PP) cumplen juntas la desigualdad (IV)

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

donde

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

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

12. Artículo moldeado por soplado por extrusión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el copolímero de propileno (RPP) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11 ha sido preparado en presencia de

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

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

(c) opcionalmente un donante externo (ED).

13. Artículo moldeado por soplado por extrusión según la reivindicación 12, donde

5 (a) el donante interno (ID) se selecciona de malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos opcionalmente sustituidos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferiblemente el donante interno (ID) es un citraconato; y

(b) la proporción molar de co-catalizador (Co) a donante externo (ED) [Co/ED] es de 3 a 45.

10 14. Artículo moldeado por soplado por extrusión según la reivindicación 12 o 13, donde el copolímero de propileno (R-PP) se fabrica en un procedimiento de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2), en el primer reactor (R1) se prepara la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y, a continuación, se transfiere al segundo reactor (R2); en el segundo reactor (R2) se prepara a la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1).

15. Artículo moldeado por soplado por extrusión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el artículo moldeado por soplado por extrusión es una botella.

15 16. Uso de un copolímero de propileno (R-PP) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11 para mejorar las propiedades ópticas de un artículo moldeado por soplado por extrusión, tal como una botella moldeada por soplado por extrusión, que comprende al menos 90 % en peso de dicho copolímero de propileno (R-PP) manteniendo las propiedades de impacto a un nivel alto.

20 17. Uso según la reivindicación 16, donde el mejoramiento se lleva a cabo cuando el artículo moldeado por soplado por extrusión, tal como una botella moldeada por soplado por extrusión, tiene un factor de apariencia de botella (BAF) antes de esterilización de más de 65 y una altura de caída a 23 °C de al menos 1.0 m.