

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 721**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2016 PCT/EP2016/053697**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2016 WO16135107**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2016 E 16706836 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3262114**

54 Título: **Composición de copolímero de propileno con propiedades mecánicas a largo plazo mejoradas**

30 Prioridad:

25.02.2015 EP 15156438

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

26.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRAUN, JULIANE;
TRANCHIDA, DAVIDE;
WANG, JINGBO y
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 744 721 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

Composición de copolímero de propileno con propiedades mecánicas a largo plazo mejoradas

- 5 La presente invención se refiere a nuevos copolímeros aleatorios de propileno-etileno con propiedades mecánicas a largo plazo mejoradas, especialmente la conservación de resistencia al impacto mejorada, a su fabricación, así como a su uso, por ejemplo, para la producción de artículos moldeados, en particular artículos moldeados por inyección, tales como recipientes de plástico de paredes delgadas para embalaje.
- 10 El rendimiento mecánico y óptico del polipropileno deriva de la cantidad y la naturaleza de las fases cristalinas que están presentes en el producto final. Además de diseñar el polímero en sí, como seleccionar el peso molecular promedio, la distribución del peso molecular, el tipo y la cantidad relativa de comonomero o comonomeros y la distribución del comonomero, la fase cristalina también se verá influenciada por la presencia de agentes de nucleación de cristales. Es bien sabido que los diferentes tipos de agentes de nucleación de cristales afectarán a la estructura
- 15 cristalina del polímero de manera diferente, potenciando la presencia y las cantidades relativas de modificaciones cristalinas específicas del polipropileno, como la α -modificación monoclinica, la β -modificación hexagonal y la γ -modificación ortorrómbica. Aunque la estructura del polímero afectará al grado de expresión de una nucleación específica, el tipo de cristal formado estará determinado por el agente de nucleación.
- 20 Una clase de polipropilenos que requiere especialmente la modificación mediante agentes de nucleación comprende copolímeros aleatorios de polipropileno que se caracterizan por una estructura homogénea sin separación de fases y por un contenido de comonomeros de bajo a moderado. Los comonomeros utilizados habitualmente para dichos copolímeros aleatorios son etileno y/o α -olefinas superiores con de 4 a 8 átomos de carbono. Dichos copolímeros aleatorios presentarán una disminución de la velocidad de crecimiento esferulítico y una cristalinidad global reducida
- 25 tras el procesamiento, dando como resultado mejores propiedades ópticas, pero al mismo tiempo resistencia mecánica reducida y estabilidad a largo plazo alterada.

- Adicionalmente, ha de tenerse en cuenta que las propiedades de aplicación y la vida útil de los polímeros se ven influenciadas decisivamente por los cambios de propiedades después de la conversión en la forma final. En el caso
- 30 del polipropileno, un polímero semicristalino que se aplica principalmente por encima de su temperatura de transición vítrea, se produce una combinación de post-cristalización y envejecimiento físico.

- El envejecimiento físico es un proceso muy importante característico de todos los materiales vítreos. Los productos finales de los polímeros vítreos se fabrican moldeándolos en estado fundido, seguido de un enfriamiento rápido por
- 35 debajo de la temperatura de transición vítrea. Durante el enfriamiento, el material se solidifica y se endurece, pero este proceso no puede completarse, porque el período de tiempo es demasiado corto: los movimientos moleculares se vuelven demasiado lentos y se congelan. La solidificación y la rigidización continúan muy lentamente durante la vida útil del producto: por tanto, muchas propiedades del material cambian con el tiempo.

- 40 En particular, el módulo y la resistencia experimentan cambios constantes incluso después de largos tiempos.

- El nivel de temperatura del proceso de envejecimiento desempeña un papel decisivo en la determinación de los efectos. Aparte de eso, la naturaleza del polímero y el tipo y condiciones de conversión también son importantes. Los efectos acumulativos del comportamiento de cristalización del polímero y el historial de enfriamiento determinan la
- 45 cristalinidad y la superestructura del artículo formado, lo que a su vez determina el comportamiento de envejecimiento.

- El fenómeno de los procesos de envejecimiento y recocido para homo y copolímeros, por ejemplo, se ha analizado y descrito por Gahleitner et al. (*J. Macromol. Sci. Phys.*, B41 (2002) 833-49). Se ha descubierto que el almacenamiento de un copolímero aleatorio de polipropileno en condiciones convencionales ($+23 \pm 1^\circ\text{C}$, humedad relativa del 50 %) produce un aumento del módulo y una tenacidad reducida durante un período de más de 5000 h en el caso de
- 50 muestras de ensayo moldeadas por inyección (Figura 1 de dicho artículo) y durante un período de más de 500 h en el caso de películas moldeadas (Figura 9 de dicho artículo).

- El documento EP 2 793 236 A1 desvela un cable que tiene al menos una capa de aislamiento y un proceso para producir dicho cable. Se usa un agente de alfa-nucleación polimérico para aumentar la temperatura de cristalización de una composición polimérica que forma parte de la capa de aislamiento de dicho cable.
- 55

- El documento WO 2008/009393 A1 desvela el uso de una composición polimérica para rotomoldeo, en el que dicha composición comprende (i) al menos dos componentes de polímero de propileno, (ii) un agente de nucleación y (iii) un modificador de impacto.
- 60

- El documento CA 2.203.876 A1 desvela una composición de copolímero de propileno-etileno que tiene un índice de fluidez de 10 a 300 g/10 min, que se prepara a través de la etapa de polimerización (I) de polimerización de propileno en presencia de un catalizador para polimerización altamente estereorregular e hidrógeno para producir del 60 al 95 %
- 65 en peso, basándose en el polímero completo, de un polímero de propileno que tiene un índice de fluidez (norma ASTM D-1238) de 100 a 1000 g/10 min y una relación (Cf) de la cantidad integrada de propileno polímero disuelto en o-

diclorobenceno en un intervalo de temperaturas inferior a 112°C a una superior a un intervalo de temperatura de 112°C y superior a 0,5 o inferior, como se determina midiendo las cantidades de los polímeros de propileno disueltos en o-diclorobenceno a cada temperatura mientras se eleva la temperatura del o-diclorobenceno de forma continua o gradual, siendo la relación (Cf) una indicación de la estereorregularidad intramolecular y una distribución del peso molecular del polímero, y la etapa de polimerización (II) de la adición de propileno y etileno al polímero de propileno producido en la etapa (I) en cantidades de manera que el contenido de etileno caiga dentro de un intervalo del 30 al 80 % en peso y realice una polimerización para producir del 5 al 40 % en peso, basadas en el polímero completo, de un copolímero de etileno-propileno; y otra composición de copolímero de propileno-etileno que comprende la composición anterior y un agente de nucleación alfa-cristalina y/o beta-cristalina.

En el presente documento se desvelan copolímeros aleatorios de propileno-etileno que tienen propiedades mecánicas a largo plazo mejoradas, especialmente la conservación de la resistencia al impacto mejorada, evitando de este modo la influencia negativa del envejecimiento físico y la post-cristalización.

Además, en el presente documento se desvelan copolímeros aleatorios de propileno-etileno que se enuclean con una combinación especial de agentes de alfa-nucleación y tienen un diseño de polímero especial.

Recipiente de embalaje de paredes delgadas fabricado mediante moldeo por inyección que comprende un copolímero aleatorio de propileno-etileno que tiene

- (i) un índice de fluidez MFR₂ (por sus siglas en inglés) (de acuerdo con la norma ISO 1133, 230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 30 a 70 g/10 min,
- (ii) un contenido de comonómeros de etileno total de 2,0 a 5,0 mol
- (iii) un contenido de la fase gamma-cristalina ortorrómbica 100.Ky del 20 % a menos del 40 % según se determina mediante difracción de rayos X de gran angular (WAXS, por sus siglas en inglés) en muestras de ensayo moldeadas por inyección de 60x60x2 mm³ como se describe en la parte del experimento y que comprende

a) una mezcla de

- a-1) del 1,0 al 10,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero aleatorio de propileno-etileno, de una mezcla maestra que comprende un homopolímero de propileno como polímero transportador y de 10 a 2000 ppm, basado en la mezcla maestra, de un agente de α -nucleación polimérico (pNA, por sus siglas en inglés), y
- a-2) del 0,02 al 1,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero aleatorio de propileno-etileno de un agente de α -nucleación soluble (sNA, por sus siglas en inglés),

en el que el recipiente de embalaje de paredes delgadas tiene un espesor en el intervalo de 0,2 a 2,0 mm.

Los copolímeros aleatorios de propileno-etileno definidos anteriormente son muy adecuados para el uso en la producción de artículos moldeados, en particular artículos moldeados por inyección, tales como recipientes de plástico de paredes delgadas para embalaje.

Los artículos moldeados, especialmente los artículos moldeados por inyección preparados a partir de los copolímeros aleatorios de propileno-etileno como se describen en el presente documento, se caracterizan por un alto módulo de tracción (medido de acuerdo con la norma ISO 527) medido después de 96 horas de almacenamiento a +23 $\pm$ 1°C y una humedad relativa del 50 % (= condiciones convencionales). y un alto módulo de tracción aún mayor (medido de acuerdo con la norma ISO 527) medido después de 1344 horas de almacenamiento en condiciones convencionales.

Simultáneamente, la energía de punción (medida de acuerdo con la norma ISO 6603-2; muestras de ensayo de 60x60x2 mm³) se encuentra en un nivel alto medido después de 96 horas de almacenamiento en condiciones convencionales y se mantiene aproximadamente en ese nivel cuando se mide después de 1344 horas de almacenamiento en condiciones convencionales.

Como muestran los Ejemplos Comparativos, este efecto es realmente sorprendente.

A continuación, la invención se describe con más detalle.

Los copolímeros de propileno-etileno tienen un índice de fluidez MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 30,0 a 70,0 g/10min, preferentemente en el intervalo de 35,0 a 65,0 g/10min y más preferentemente en el intervalo de 40,0 a 55,0 g/10min.

Se aprecia que los copolímeros de propileno-etileno tienen preferentemente un contenido de comonómeros de etileno en un intervalo muy específico. Por tanto, se requiere que el contenido de comonómeros de etileno de los copolímeros de propileno-etileno esté en el intervalo del 2,0 al 5,0 % en moles, preferentemente en el intervalo del 2,5 al 5,0 % en

moles y más preferentemente en el intervalo del 3,0 al 5,0 % en moles.

Además, los copolímeros de propileno-etileno se caracterizan por un contenido de la fase gamma-cristalina ortorrómbica 100.Ky de menos del 40 %, preferentemente de menos del 37 %, como se determina mediante dispersión de rayos X de gran angular (WAXS en muestras de placa moldeadas por inyección de 60x60x2 mm³, como se describe en la parte experimental).

Un límite inferior del contenido de la fase gamma-cristalina ortorrómbica 100.Ky es del 20 % y más preferentemente del 25 %.

Sorprendentemente, los inventores de la presente invención han descubierto que un bajo contenido de la fase gamma-cristalina ortorrómbica (es decir, 100.Ky de menos del 40 %) disminuye los procesos posteriores a la cristalización en los artículos finales fabricados a partir de los copolímeros de propileno-etileno inventivos y, por tanto, mejora las propiedades mecánicas a largo plazo, especialmente mejora la conservación de la resistencia al impacto.

Además, los copolímeros de propileno-etileno se caracterizan preferentemente por su contenido relativo de secuencias de etileno de aisladas con respecto a secuencias de etileno de bloque (I(E), por sus siglas en inglés). El contenido de I(E) [%] se define mediante la ecuación (I)

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

en la que

I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno de aisladas con respecto a secuencias de etileno de 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;

fEEE es la fracción molar de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra, en la que todas las concentraciones de secuencias que se basan en un análisis de tríada estadístico de datos de RMN-¹³C.

En consecuencia, se prefiere que los copolímeros de propileno-etileno tengan un valor de PEP normalizado (nPEP) en el intervalo del 45,0 al 70,0 %, más preferentemente en el intervalo del 50,0 al 70,0 %, aún más preferentemente en el intervalo del 55,0 al 70,0 %, aún más preferentemente en el intervalo del 58,0 al 69,0 %.

Además, los copolímeros de propileno-etileno tienen una temperatura de fusión principal, es decir, una temperatura de fusión que representa más del 50 % de la entalpía de fusión, de al menos 130°C, más preferentemente en el intervalo de 133 a 155°C, aún más preferentemente en el intervalo de 134 a 152°C.

Además, se prefiere que los copolímeros de propileno-etileno tengan una temperatura de cristalización de al menos 110°C, más preferentemente en el intervalo de 110 a 128°C, aún más preferentemente en el intervalo de 112 a 126°C, como en el intervalo de 114 a 124°C.

Preferentemente, los copolímeros de propileno-etileno tienen una fracción soluble en frío de xileno (XCS, por sus siglas en inglés) en el intervalo del 4,0 al 20,0 % en peso, preferentemente en el intervalo del 4,5 al 150,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 5,0 al 10,0 % en peso.

Preferentemente, los copolímeros de propileno-etileno se han producido en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, que se describirá en detalle a continuación.

Los copolímeros de propileno-etileno comprenden preferentemente al menos dos fracciones de polímero, como dos o tres fracciones de polímero, siendo todos ellos copolímeros de propileno. Preferentemente, los copolímeros aleatorios de propileno-etileno comprenden al menos dos fracciones diferentes de copolímero de propileno, como dos fracciones diferentes de copolímero de propileno, en los que adicionalmente las dos fracciones de copolímero de propileno difieren preferentemente en el contenido de comonómeros.

Aún más preferentemente, los copolímeros de propileno-etileno comprenden, preferentemente consisten en, una primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2), en los que adicionalmente la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2) difieren en el contenido de comonómeros y/o en el índice de fluidez MFR₂ (230°C). En una realización se diferencian en el contenido de comonómeros y en el índice de fluidez MFR₂ (230°C).

En otra realización más, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1) tiene un contenido de comonómeros de etileno más bajo, pero un índice de fluidez MFR₂ (230°C) más alto que la segunda fracción de

copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2).

Por tanto, se prefiere que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) tenga un contenido de comonómeros de etileno de como máximo el 6,5 % en moles y más preferentemente de como máximo el 6,0 % en moles. Preferentemente, la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) tiene un contenido de comonómeros de al menos el 2,0 % en moles, preferentemente de al menos el 3,0 % en moles.

La primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1) tiene preferentemente un contenido de comonómeros de etileno inferior al de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2).

Por tanto, se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1) tenga un contenido de comonómeros de etileno en el intervalo del 0,5 % en moles a como máximo el 5,0 % en moles, preferentemente en el intervalo del 1,0 % en moles a como máximo el 4,5 % en moles.

Preferentemente, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1) tiene preferentemente un índice de fluidez MFR_2 (230°C) en el intervalo de 20,0 a 120 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 25,0 a 100 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 25,0 a 80 g/10 min.

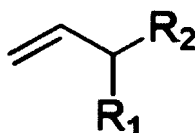
Preferentemente, la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C) en el intervalo de 20,0 a 120 g/10min, más preferentemente en el intervalo de 25,0 a 100 g/10min, aún más preferentemente en el intervalo de 25,0 a 80 g/10 min, por lo que el MFR_2 de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) es preferentemente inferior al MFR_2 de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1). Se prefiere adicionalmente que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) tenga un contenido de comonómeros de etileno que sea superior al contenido de comonómeros de etileno de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1).

Preferentemente, la relación de peso entre la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2) es de 30/70 a 70/30, más preferentemente de 40/60 a 60/40, como de 43/57 a 57/43.

Los copolímeros de propileno-etileno como se han definido anteriormente comprenden una mezcla de dos agentes de α -nucleación, es decir, un agente de α -nucleación polimérico (pNA) y un agente de α -nucleación soluble (sNA).

El agente de α -nucleación polimérico (pNA) se añade en forma de mezcla maestra junto con un polímero transportador, donde un homopolímero de propileno ya nucleado, es decir, el polímero transportador, que contiene el agente de nucleación polimérico (mezcla maestra) se mezcla con el homopolímero de propileno.

Preferentemente, el agente de α -nucleación polimérico (pNA) es un compuesto de vinilo polimerizado de fórmula (I)



en la que R1 y R2 juntos forman un anillo saturado o insaturado o aromático de 5 o 6 miembros o representan independientemente un alquilo inferior que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente, el agente de α -nucleación polimérico (pNA) es un compuesto de vinilo polimerizado seleccionado entre el grupo que consiste en vinil cicloalcanos, en particular, vinil ciclohexano (VCH), vinil ciclopentano, vinil-2-metil ciclohexano y vinil norbornano, 3-metil-1-buteno, 3-etil 1-hexeno o mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente que el agente de α -nucleación polimérico (pNA) sea un vinil cicloalcano polimerizado, especialmente vinil ciclohexano polimerizado (pVCH).

El agente de α -nucleación polimérico (pNA) se añade en forma de una mezcla maestra (MB, por sus siglas en inglés), por lo que la mezcla maestra (MB) contiene el agente de α -nucleación polimérico, mucho más preferentemente un vinilcicloalcano, como vinilciclohexano (VCH), polímero y/o polímero de vinilalcano, preferentemente polímero de vinilciclohexano (VCH), como se ha definido anteriormente, en una cantidad de no más de 2000 ppm, preferentemente en una cantidad de 10 a 2000 ppm, más preferentemente de 20 a 1000 ppm y aún más preferentemente en una cantidad de 50 a 500 ppm, basada en el peso de la mezcla maestra (MB) (100 % en peso).

Dicha mezcla maestra (MB) está presente en una cantidad del 1,0 al 10,0 % en peso, preferentemente del 1,5 % en peso al 5,0 % en peso, basada en la cantidad total del copolímero de propileno-etileno. La mezcla maestra (MB) comprende adicionalmente, preferentemente consiste en un homopolímero de propileno que se ha nucleado de acuerdo con la tecnología BNT como se describe a continuación.

Una mezcla maestra de este tipo se prepara preferentemente polimerizando propileno en un proceso de polimerización secuencial.

La expresión "sistema de polimerización secuencial" indica que el homopolímero de propileno se produce en al menos dos reactores conectados en serie. En consecuencia, el presente sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2) y, opcionalmente, un tercer reactor de polimerización (R3). La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por tanto, en caso de que el proceso consista en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el sistema global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "consiste en" es solo una fórmula de cierre en vista de los reactores de polimerización principales. Preferentemente, al menos uno de los dos reactores de polimerización (R1) y (R2) es un reactor de fase gaseosa (GPR). Aún más preferentemente, el segundo reactor de polimerización (R2) y el tercer reactor de polimerización opcional (R3) son reactores de fase gaseosa (GPR), es decir, un primer reactor de fase gaseosa (GPR1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2). Un reactor de fase gaseosa (GPR) es preferentemente un reactor de lecho fluido, un reactor de lecho fluido rápido o un reactor de lecho asentado o cualquier combinación de los mismos.

En consecuencia, el primer reactor de polimerización (R1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque continuo o discontinuo agitado simple, o reactor de bucle que funcione en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60 % (p/p) de monómero. El reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (en masa) (LR). En consecuencia, la concentración promedio de la primera fracción (1ª F) del homopolímero de propileno (es decir, la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1)), en la suspensión de polímero dentro del reactor de bucle (LR) es normalmente del 15 % en peso al 55 % en peso, basada en el peso total de la suspensión de polímero dentro del reactor de bucle (LR). Preferentemente, la concentración promedio de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) en la suspensión de polímero dentro del reactor de bucle (LR) es del 20 % en peso al 55 % en peso y más preferentemente del 25 % en peso al 52 % en peso, basada en el peso total de la suspensión de polímero dentro del reactor de bucle (LR).

Preferentemente, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), más preferentemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), se alimenta directamente al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, en el (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), sin una etapa ultrarrápida entre las etapas. Este tipo de alimentación directa se describe en el documento EP 887379 A, el documento EP 887380 A, el documento EP 887381 A y el documento EP 991684 A. Por "alimentación directa" se entiende un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir, del reactor de bucle (LR), la suspensión de polímero que comprende la primera fracción de homopolímero de propileno (HPP1), se conduce directamente al reactor de fase gaseosa de la siguiente etapa.

Como alternativa, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), más preferentemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), también puede dirigirse a una etapa ultrarrápida o a través de una etapa de concentración adicional antes de alimentarla al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al reactor de fase gaseosa (GPR). En consecuencia, esta "alimentación indirecta" se refiere a un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de bucle (LR), es decir, la suspensión de polímero, se alimenta al segundo reactor de polimerización (R2), en el (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), a través de una unidad de separación del medio de reacción y el medio de reacción en forma de gas de la unidad de separación.

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

Por tanto, en una realización preferida, el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior opcional, como el tercer reactor de polimerización (R3), son reactores de fase gaseosa (GPR). En consecuencia, para el proceso instantáneo se usan al menos dos, preferentemente 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), conectado en serie.

Además, el proceso comprende una etapa de prepolimerización en la que el agente de nucleación polimérico definido anteriormente, preferentemente el compuesto de vinilo de acuerdo con la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, incluso más preferentemente el vinil ciclohexano (VCH), se polimeriza en primer lugar en presencia de

un sistema catalítico, que comprende un componente catalizador Ziegler Natta sólido, un cocatalizador y un donador externo opcional, de acuerdo con la tecnología BNT.

La mezcla de reacción obtenida de este modo del polímero del compuesto de vinilo de acuerdo con la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, incluso más preferentemente polímero de vinil ciclohexano (VCH) y el sistema catalítico después se introduce en el primer reactor de polimerización (R1).

Con respecto a la tecnología BNT, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y en particular WO 00/68315. De acuerdo con esta tecnología, un sistema catalítico, preferentemente un procatalizador de Ziegler-Natta, se modifica polimerizando el compuesto de vinilo, como se ha descrito anteriormente, en presencia del sistema catalítico, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donador externo y un cocatalizador.

La relación de peso de compuesto de vinilo a componente de catalizador sólido en la etapa de modificación del catalizador es preferentemente de hasta 5 (5:1), preferentemente hasta 3 (3:1), mucho más preferentemente de 0,5 (1:2) a 2 (2:1). El compuesto de vinilo más preferido es vinilciclohexano (VCH).

Dichas mezclas maestras, que comprenden un homopolímero de polipropileno y el agente de α -nucleación polimérico, están disponibles adicionalmente en el mercado de Borealis.

Como segundo agente de nucleación hay presente un agente de α -nucleación soluble (sNA).

El término "soluble" en relación con el agente de α -nucleación soluble (sNA) indica que las partículas del agente de α -nucleación soluble (sNA) se disuelven en la masa fundida de los copolímeros de propileno-etileno durante la mezcla por fusión y se recrystalizarán en dicha masa fundida tras la solidificación. En otras palabras, los copolímeros de propileno-etileno y las partículas de agente de α -nucleación soluble (sNA) no forman una mezcla de partículas separadas (mezclas secas) sino una dispersión a escala micrométrica de fibrillas recrystalizadas del agente de nucleación, teniendo dichas fibrillas un diámetro de menos de 0,25 μm , preferentemente menos de 0,1 μm , medido de acuerdo con microscopía electrónica de transmisión (MET) o microscopía de fuerza (atómica) de barrido (MFA). Pueden encontrarse ejemplos para dichas determinaciones en la bibliografía, por ejemplo, de Shepard et al., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 35, págs. 2617-2628 (1997) y de Lipp et al., *Langmuir*, 22, págs. 6398-640 (2006).

Son agentes de α -nucleación solubles (sNA) preferidos aquellos que son solubles en el copolímero de propileno-etileno. Los agentes de α -nucleación solubles (sNA) se caracterizan por mostrar una secuencia de disolución en calentamiento y recrystalización en enfriamiento para mejorar el grado de dispersión. Kristiansen et al. describen, por ejemplo, métodos para determinar dicha disolución y recrystalización en *Macromolecules* 38 (2005) páginas 10461-10465 y Balzano et al. en *Macromolecules* 41 (2008) páginas 5350-5355. En detalle, la disolución y la recrystalización pueden controlarse por medio de reología de fusión en modo dinámico como se define en la norma ISO 6271-10:1999.

En consecuencia, se prefiere que el agente de α -nucleación soluble (sNA) se seleccione entre el grupo que consiste en derivados de sorbitol, derivados de nonitol, benceno-trisamidas y mezclas de los mismos.

Son derivados de sorbitol adecuados los diacetales de sorbitol o xilitol, por ejemplo, di(alquilbenciliden)sorbitoles, como 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol (N.º de CAS 135861-56-2, por ejemplo, Millad 3988, proveedor Milliken).

Un agente de nucleación a base de nonitol adecuado es, por ejemplo, 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-((4-propilfenil)metil)nonitol (N.º de CAS 882073-43-0, por ejemplo, Millad NX8000, proveedor Milliken).

El agente de α -nucleación soluble (sNA) está presente en una cantidad del 0,02 al 1,0 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,05 al 0,8 % en peso y más preferentemente en una cantidad del 0,1 al 0,5 % en peso, basada en el peso total del copolímero de propileno-etileno.

Los dos agentes de nucleación pueden añadirse por separado o pueden mezclarse primero.

Los copolímeros de propileno-etileno como se describen en el presente documento pueden contener adicionalmente hasta un 5,0 % en peso de aditivos, como antioxidantes, así como agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo. Preferentemente, el contenido de aditivo (sin agentes de α -nucleación) es inferior al 3,0 % en peso, como inferior al 1,0 % en peso.

Los copolímeros de propileno-etileno se producen preferentemente en un proceso de polimerización secuencial en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta como se define a continuación.

En consecuencia, se prefiere que los copolímeros de propileno-etileno se produzcan en presencia de

- (a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) comprenda un compuesto de titanio (TC), un compuesto de magnesio (MC) y un donador interno (ID), en el que dicho donador interno (ID) es un éster de ácido no ftálico,
- (b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y

(c) opcionalmente un donador externo (ED).

Preferentemente, los copolímeros de propileno-etileno se producen en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2). En el primer reactor (R1), se produce la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) y posteriormente se transfiere al segundo reactor (R2), por lo que en el segundo reactor (R2) la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2) se produce en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (PPCOPO-1).

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

Preferentemente, al menos uno de los dos reactores de polimerización (R1) y (R2) es un reactor de fase gaseosa (GPR). Aún más preferentemente, el segundo reactor de polimerización (R2) y el tercer reactor de polimerización opcional (R3) son reactores de fase gaseosa (GPR), es decir, un primer reactor de fase gaseosa (GPR1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2). Un reactor de fase gaseosa (GPR) es preferentemente un reactor de lecho fluido, un reactor de lecho fluido rápido o un reactor de lecho asentado o cualquier combinación de los mismos.

En consecuencia, el primer reactor de polimerización (R1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque continuo o discontinuo agitado simple o reactor de bucle que funcione a granel o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60 % (p/p) de monómero. El reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (en masa) (LR). En consecuencia, la concentración promedio de copolímero de propileno-etileno, es decir, la primera fracción de copolímero de propileno (es decir, la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-11)), en la suspensión de polímero dentro del reactor de bucle (LR) es normalmente del 15 % en peso al 55 % en peso, basada en el peso total de la suspensión de polímero dentro del reactor de bucle (LR). En una realización preferida, la concentración promedio de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1), en la suspensión de polímero dentro del reactor de bucle (LR) es del 20 % en peso al 55 % en peso y más preferentemente del 25 % en peso al 52 % en peso, basada en el peso total de la suspensión de polímero dentro del reactor de bucle (LR).

Preferentemente, el copolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1), más preferentemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1), se alimenta directamente al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, en el (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), sin una etapa ultrarrápida entre las etapas. Este tipo de alimentación directa se describe en el documento EP 887379 A, el documento EP 887380 A, el documento EP 887381 A y el documento EP 991684 A. Por "alimentación directa" se entiende un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir, del reactor de bucle (LR), la suspensión de polímero que comprende la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1), se conduce directamente al reactor de fase gaseosa de la siguiente etapa.

Como alternativa, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1), más preferentemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1), también puede dirigirse a una etapa ultrarrápida o a través de una etapa de concentración adicional antes de alimentarla al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al reactor de fase gaseosa (GPR). En consecuencia, esta "alimentación indirecta" se refiere a un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de bucle (LR), es decir, la suspensión de polímero, se alimenta al segundo reactor de polimerización (R2), en el (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), a través de una unidad de separación del medio de reacción y el medio de reacción en forma de gas de la unidad de separación.

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

Por tanto, en una realización preferida, el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior opcional, como el tercer reactor de polimerización (R3), son reactores de fase gaseosa (GPR). En consecuencia, para el proceso instantáneo se usan al menos dos, preferentemente 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), conectado en serie. Si es necesario antes del reactor de suspensión (SR), se coloca un reactor de prepolimerización.

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

Un proceso de etapas múltiples preferido es un proceso de "fase gaseosa en bucle", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de Patentes, tal como en el documento EP 0 887 379, el documento WO 92/12182, el documento WO 2004/000899, el documento WO 2004/111095, el documento WO 99/24478, el documento WO 99/24479 o en el documento WO 00/68315.

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

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

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

Como alternativa o adicionalmente al párrafo anterior, se prefiere que la temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de polimerización (R2) y opcionalmente en el tercer reactor (R3) esté en el intervalo de 75 a 95°C, más preferentemente en el intervalo de 78 a 92°C.

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

(a) en el primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 62 a 85°C, más preferentemente en el intervalo de 65 a 82°C, aún más preferentemente en el intervalo de 67 a 80°C, como de 67 a 75°C, por ejemplo, 70°C; y

(b) en el segundo reactor de polimerización (R2) esté en el intervalo de 75 a 95°C, más preferentemente en el intervalo de 78 a 92°C, aún más preferentemente en el intervalo de 78 a 88°C, con la condición de que la temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o superior a la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1).

Aún más preferentemente, la temperatura de funcionamiento del tercer reactor de polimerización (R3), si está presente, es superior a la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1). En una realización específica, la temperatura de funcionamiento del tercer reactor de polimerización (R3), si está presente, es superior a la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1) y en el segundo reactor de polimerización (R2). En consecuencia, se prefiere que la temperatura de funcionamiento

(a) en el primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 62 a 85°C, más preferentemente en el intervalo de 65 a 82°C, aún más preferentemente en el intervalo de 67 a 80°C, como de 67 a 75°C, por ejemplo, 70°C;

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

(c) en el tercer reactor de polimerización (R3), si está presente, esté en el intervalo de 75 a 95°C, más preferentemente en el intervalo de 78 a 92°C, aún más preferentemente en el intervalo de 85 a 92°C, como en el intervalo de 87 a 92°C, con la condición de que la temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o superior a la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1) y con la condición de que el tercer reactor de polimerización (R3) sea superior a la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1), preferentemente sea superior a la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1) y en el segundo reactor de polimerización (R2).

Normalmente, la presión en el primer reactor de polimerización (R1), preferentemente en el reactor de bucle (LR), está en el intervalo de 20 a 80 bar (de 2 a 8 MPa), preferentemente de 30 a 70 bar (de 3 a 7 MPa), como de 35 a 65 bar (de 3,5 a 6,5 MPa), mientras que la presión en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir, en el (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1) y, opcionalmente, en cualquier reactor posterior, como en el tercer reactor de polimerización (R3), por ejemplo, en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR2), está en el intervalo de 5 a 50 bar (de 0,5 a 5 MPa), preferentemente de 15 a 40 bar (de 1,5 a 4 MPa).

Preferentemente, se añade hidrógeno en cada reactor de polimerización con el fin de controlar el peso molecular, es decir, el índice de fluidez MFR₂.

Preferentemente, el tiempo de residencia promedio es bastante largo en los reactores de polimerización (R1) y (R2).

- 5 En general, el tiempo de residencia promedio (τ) se define como la relación del volumen de reacción (V_R) a la velocidad de salida volumétrica del reactor (Q_o) (es decir, V_R/Q_o), es decir, $\tau = V_R/Q_o$ [$\tau = V_R/Q_o$]. En el caso de un reactor de bucle, el volumen de reacción (V_R) es igual al volumen del reactor.

- 10 En consecuencia, el tiempo de residencia promedio (τ) en el primer reactor de polimerización (R1) es preferentemente de al menos 20 min, más preferentemente en el intervalo de 20 a 80 min, aún más preferentemente en el intervalo de 25 a 60 min, como en el intervalo de 28 a 50 min y/o el tiempo de residencia promedio (τ) en el segundo reactor de polimerización (R2) es preferentemente de al menos 90 min, más preferentemente en el intervalo de 90 a 220 min, aún más preferentemente en el intervalo de 100 a 210 min, aún más preferentemente en el intervalo de 105 a 200 min, como en el intervalo de 105 a 190 min. Preferentemente, el tiempo de residencia promedio (τ) en el tercer reactor de polimerización (R3), si está presente, es preferentemente de al menos 30 min, más preferentemente en el intervalo de 30 a 120 min, aún más preferentemente en el intervalo de 40 a 100 min, como en el intervalo de 50 a 90 min.

- 20 Adicionalmente, se prefiere que el tiempo de residencia promedio (τ) en el sistema de polimerización secuencial total, más preferentemente que el tiempo de residencia promedio (τ) en los reactores de polimerización primero (R1) y segundo (R2) y el tercer reactor de polimerización opcional (R3) juntos, sea de al menos 140 min, más preferentemente de al menos 160 min, aún más preferentemente en el intervalo de 140 a 260 min, más preferentemente en el intervalo de 160 a 240 min, aún más preferentemente en el intervalo de 160 a 220 min, aún más preferentemente en el intervalo de 160 a 220 min.

- 25 Como se ha mencionado anteriormente, el proceso instantáneo puede comprender, además de la polimerización (principal) del copolímero de propileno-etileno en los al menos dos reactores de polimerización (R1, R2 y R3 opcional) antes de esto, una prepolimerización en un reactor de prepolimerización (PR) corriente arriba del primer reactor de polimerización (R1).

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

- 40 La reacción de prepolimerización se realiza normalmente a una temperatura de 0 a 60°C, preferentemente de 15 a 50°C y más preferentemente de 20 a 45°C.

- La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bar (de 2 a 10 MPa), por ejemplo, de 30 a 70 bar (de 3 a 7 MPa).

- 45 En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con componentes opcionalmente inertes disueltos en el mismo. Además, se emplea una alimentación de etileno durante la prepolimerización como se ha mencionado anteriormente.

- 50 Es posible añadir otros componentes también a la etapa de prepolimerización. Por tanto, puede añadirse hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del polipropileno (Pre-PP) como se sabe en la técnica. Adicionalmente, puede usarse un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

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

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

- 65 Como se ha mencionado anteriormente, si se usa una prepolimerización, después de dicha prepolimerización, la

mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producidos en el reactor de prepolimerización (PR) se transfiere al primer reactor (R1). Normalmente, la cantidad total de polipropileno (Pre-PP) en el copolímero de propileno final (R-PP) es bastante baja y normalmente no superior al 5,0 % en peso, más preferentemente no superior al 4,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 4,0 % en peso, como en el intervalo del 1,0 al 3,0 % en peso.

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

En consecuencia, el proceso comprende las siguientes etapas en las condiciones establecidas anteriormente

(a) en el primer reactor de polimerización (R1), es decir, en un reactor de bucle (LR), se polimeriza propileno y un etileno obteniendo una primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) del copolímero de propileno-etileno,

(b) transferir dicha primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) a un segundo reactor de polimerización (R2),

(c) en el segundo reactor de polimerización (R2) se polimerizan propileno y etileno en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) obteniendo una segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2) del copolímero de propileno-etileno, dicha primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2) forman el copolímero de propileno-etileno.

Se puede lograr una prepolimerización como se ha descrito anteriormente antes de la etapa (a).

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

Como se ha indicado anteriormente en el proceso específico para la preparación del copolímero de propileno-etileno como se ha definido anteriormente se usa preferentemente un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). En consecuencia, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se describirá ahora con más detalle.

El catalizador utilizado es un catalizador de Ziegler-Natta sólido, que comprende compuestos de un metal de transición del Grupo 4 al 6 de IUPAC, como titanio, un compuesto metálico del Grupo 2, como magnesio, y un donador interno que es preferentemente un compuesto no ftálico, más preferentemente un éster de ácido no ftálico, siendo aún más preferentemente un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos como se describe con más detalle a continuación. Por tanto, el catalizador está completamente libre de compuestos ftálicos no deseados.

Adicionalmente, el catalizador sólido está libre de cualquier material de soporte externo, como sílice o $MgCl_2$, pero el catalizador se soporta a sí mismo.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse adicionalmente por la forma en que se obtiene.

En consecuencia, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferentemente mediante un proceso que comprende las etapas de

a)

a1) proporcionar una solución de al menos un alcoxi compuesto de metal del Grupo 2 (A_x) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a2) una solución de al menos un alcoxi compuesto de metal del Grupo 2 (A_x') que es el producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 y una mezcla de alcohol del alcohol monohídrico (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a3) proporcionar una solución de una mezcla del alcoxi compuesto del Grupo 2 (A_x) y un alcoxi compuesto de metal del Grupo 2 (B_x) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un compuesto medio de reacción líquido orgánico; o

a4) proporcionar una solución de alcóxido del Grupo 2 de fórmula $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ o mezcla de alcóxidos del Grupo 2 $M(OR_1)_nX_{2-n}'$ y $M(OR_2)_mX_{2-m}'$, donde M es metal del Grupo 2, X es halógeno, R1 y R2 son grupos alquilo diferentes de C2 a C16 átomos de carbono, y $0 < n < 2$, $0 < m < 2$ y $n+m+(2-n-m) = 2$, a condición de que tanto n como m $\neq 0$, $0 < n' < 2$ y $0 < m' < 2$; y

b) añadir dicha solución de la etapa a) a al menos un compuesto de un metal de transición del Grupo 4 al 6 y

c) obtener las partículas de componente catalizador sólido, y añadir un donador de electrones interno, preferentemente un donador interno no ftálico, en cualquier etapa anterior a la etapa c).

El donador interno o precursor del mismo se añade preferentemente a la solución de la etapa a).

Se desvela una descripción detallada de cómo puede obtenerse un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) de este tipo

en el documento WO 2012/007430.

De acuerdo con el procedimiento anterior, el catalizador de Ziegler-Natta puede obtenerse a través de un método de precipitación o a través de un método de emulsión (sistema bifásico líquido/líquido) - solidificación dependiendo de las condiciones físicas, especialmente la temperatura utilizada en las etapas b) y c).

En ambos métodos (precipitación o emulsión-solidificación) la química del catalizador es la misma.

En el método de precipitación, se realiza la combinación de la solución de la etapa a) con al menos un compuesto de metal de transición en la etapa b) y toda la mezcla de reacción se mantiene al menos a 50°C, más preferentemente en el intervalo de temperaturas de 55°C a 110°C, más preferentemente en el intervalo de 70°C a 100°C, para garantizar la precipitación completa del componente catalizador en forma de partículas sólidas (etapa c).

En el método de emulsión-solidificación en la etapa b), la solución de la etapa a) se añade normalmente al por lo menos un compuesto de metal de transición a una temperatura más baja, tal como de -10 a por debajo de 50°C, preferentemente de -5 a 30°C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene normalmente de -10 a por debajo de 40°C, preferentemente de -5 a 30°C. Las gotitas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición catalítica activa. La solidificación (etapa c) de las gotitas se realiza adecuadamente calentando la emulsión a una temperatura de 70 a 150°C, preferentemente de 80 a 110°C.

El catalizador preparado mediante el método de emulsión-solidificación se usa preferentemente.

En una realización preferida en la etapa a) se usa la solución de a_2) o a_3), es decir, una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

Preferentemente el metal del Grupo 2 es magnesio.

Los alcoxi compuestos de magnesio (Ax), (Ax') y (Bx) pueden prepararse *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador, etapa a), haciendo reaccionar el compuesto de magnesio con el alcohol o los alcoholes como se ha descrito anteriormente, o dichos alcoxi compuestos de magnesio pueden prepararse por separado o incluso pueden estar disponibles en el mercado como alcoxi compuestos de magnesio listos y usarse tal cual en el proceso de preparación del catalizador. Son ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) los monoéteres de alcoholes dihidricos (monoéteres de glicol). Los alcoholes preferidos (a) son monoéteres de glicol C_2 a C_4 , en los que los restos de éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Son ejemplos preferidos 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol, con 2-(2-etilhexiloxi)etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, prefiriéndose en particular el 3-butoxi-2-propanol.

Los alcoholes monohídricos ilustrativos (B) son de fórmula ROH, siendo R un resto alquilo C_6 - C_{10} de cadena lineal o ramificada. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

Preferentemente, una mezcla de compuestos de alcoxi de Mg (Ax) y (Bx) o una mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, se usan y se emplean en una relación molar de Bx:Ax o B:A de 8:1 a 2:1, más preferentemente de 5:1 a 3:1.

El alcoxi compuesto de magnesio puede ser un producto de reacción de alcohol o alcoholes, como se ha definido anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado entre dialquil magnesios, alcóxidos de alquil magnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoxi magnesio y haluros de alquil magnesio. Los grupos alquilo pueden ser un alquilo C_1 - C_{20} similar o diferente, preferentemente alquilo C_2 - C_{10} . Los compuestos típicos de alquil-alcoxi magnesio, cuando se usan, son butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octóxido de octil magnesio. Preferentemente se usan los dialquil magnesios. Los dialquil magnesios más preferidos son butil octil magnesio o butil etil magnesio.

También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar además de con el alcohol (A) y el alcohol (B) también con un alcohol polihídrico (C) de fórmula $R''(OH)_m$ para obtener dichos compuestos de alcóxido de magnesio.

Los alcoholes polihídricos preferidos, si se usan, son alcoholes, en los que R'' es un resto de hidrocarburo de C_2 a C_{10} de cadena lineal, cíclico o ramificado y m es un número entero de 2 a 6.

Los alcoxi compuestos de magnesio de la etapa a) por tanto se seleccionan entre el grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloxi magnesios, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio. Además, puede usarse una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

Los disolventes que se han de emplear para la preparación del presente catalizador pueden seleccionarse entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos de cadena lineal, ramificados y cíclicos con 5 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 5 a 12 átomos de carbono o mezclas de los mismos. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol, pentano, hexano, heptano, octano y nonano.

Se prefieren en particular los hexanos y los pentanos.

El compuesto de Mg se proporciona normalmente como una solución del 10 al 50 % en peso en un disolvente como se ha indicado anteriormente. Son compuestos de Mg típicos disponibles en el mercado, especialmente las soluciones de dialquil magnesio, soluciones del 20 al 40 % en peso en tolueno o heptanos.

La reacción para la preparación del alcoxi compuesto de magnesio puede realizarse a una temperatura de 40 a 70°C. La temperatura más adecuada se selecciona dependiendo del compuesto de Mg y el alcohol o alcoholes utilizados.

El compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 es preferentemente un compuesto de titanio, más preferentemente un haluro de titanio, como TiCl_4 .

El donador interno no ftálico utilizado en la preparación del catalizador se selecciona preferentemente entre (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos. Los donadores especialmente preferidos son los diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular, los ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos y cualesquier derivados y/o mezclas de los mismos. Son ejemplos preferidos, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, mucho más preferentemente citraconatos.

En el método de emulsión, el sistema líquido-líquido de dos fases puede formarse mediante agitación simple y opcionalmente añadiendo disolvente o disolventes y aditivos (adicionales), tales como el agente minimizador de turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizadores de emulsión, como los tensioactivos, que se usan de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilizar la emulsión. Preferentemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Se prefieren en particular los (met)acrilatos de C_{12} a C_{20} no ramificados tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato y mezclas de los mismos. El agente minimizador de turbulencia (TMA), si se usa, se selecciona preferentemente entre polímeros de α -olefina de monómeros de α -olefina con 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dodeceno o mezclas de los mismos. El más preferible es el polideceno.

La solidificación de las gotitas de fase dispersa por calentamiento se realiza adecuadamente a una temperatura de 70 a 150°C, por lo general a 80 a 110°C, preferentemente a 90 a 110°C. El calentamiento puede hacerse más rápido o más lento. Como calentamiento lento especial se entiende en el presente documento el calentamiento con una velocidad de calentamiento de aproximadamente 5°C/min o menos y calentamiento rápido especial, por ejemplo, 10°C/min o más. Con frecuencia son preferibles velocidades de calentamiento más lentas para obtener una buena morfología del componente catalizador.

El producto en partículas sólido obtenido por precipitación o método de emulsión-solidificación puede lavarse al menos una vez, preferentemente al menos dos veces, mucho más preferentemente al menos tres veces con hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, preferentemente con tolueno, heptano o pentano.

El catalizador puede secarse adicionalmente, como por evaporación o lavado abundante con nitrógeno, o puede suspenderse en un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

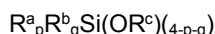
El catalizador de Ziegler-Natta obtenido finalmente está deseablemente en forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaños de partícula promedio de 5 a 200 μm , preferentemente de 10 a 100. Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área superficial inferior a 20 g/m^2 , más preferentemente inferior a 10 g/m^2 .

Normalmente, la cantidad de Ti es del 1 al 6 % en peso, de Mg del 10 al 20 % en peso y de donador del 10 al 40 % en peso de la composición de catalizador.

Se desvela una descripción detallada de la preparación de catalizadores en los documentos WO 2012/007430, EP 2610271, EP 261027 y EP2610272 que se incorporan en el presente documento por referencia.

El catalizador de Ziegler-Natta se usa preferentemente en asociación con un cocatalizador de alquilaluminio y opcionalmente donadores externos.

Como componente adicional en el proceso de polimerización instantánea, preferentemente hay presente un donador externo. Los donadores externos adecuados incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Se prefiere usar especialmente un silano. Se prefiere mucho más usar silanos de fórmula general



en la que R^a , R^b y R^c denotan un radical hidrocarbonado, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo y en la que p

y q son números que varían de 0 a 3 siendo su suma p + q igual o inferior a 3.

R^a, R^b y R^c pueden elegirse independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Son ejemplos específicos de dichos silanos (terc-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂, o de fórmula general

Si(OCH₂CH₃)₃(NR³R⁴)

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

R³ y R⁴ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. En particular se prefiere que R³ y R⁴ se seleccionen independientemente entre el grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferentemente ambos R³ y R⁴ son iguales, pero más preferentemente ambos R³ y R⁴ son un grupo etilo.

Son donadores externos especialmente preferidos el donador de dicitopentil dimetoxisilano (donador D) o el donador de ciclohexilmetil dimetoxisilano (donador C).

Además del catalizador de Ziegler-Natta y el donador externo opcional, puede usarse un cocatalizador. El cocatalizador es preferentemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio, como alquil aluminio, haluro de aluminio o compuesto de haluro de alquil aluminio. En consecuencia, en una realización específica, el cocatalizador es un trialkilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquil aluminio o dicloruro de alquil aluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica, el cocatalizador es trietilaluminio (TEAL).

Preferentemente, la relación entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) [Co/ED] y/o la relación entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] debe elegirse cuidadosamente.

En consecuencia,

(a) la relación molar de cocatalizador (Co) a donador externo (ED) [Co/ED] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferentemente está en el intervalo de 5 a 35, más preferentemente está en el intervalo de 5 a 25; y opcionalmente (b) la relación molar de cocatalizador (Co) a compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar en el intervalo de más de 80 a 500, preferentemente está en el intervalo de 100 a 350, aún más preferentemente está en el intervalo de 120 a 300.

Los copolímeros de propileno-etileno obtenidos mediante el proceso descrito anteriormente usando el sistema catalítico descrito anteriormente se someten posteriormente a alfa nucleación con la mezcla de los dos agentes de alfa nucleación como se ha descrito anteriormente.

Los agentes de α-nucleación y opcionalmente aditivos adicionales se añaden a los copolímeros de propileno-etileno, que se recogen del reactor final de la serie de reactores.

Preferentemente, estos aditivos se mezclan en los copolímeros antes o durante el proceso de extrusión en un proceso de formación de compuestos de una sola etapa.

Para mezclar, puede usarse un aparato de formación de compuestos o mezcla convencional, por ejemplo, una mezcladora Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una coamasadora Bussco o una extrusora de doble tornillo. La extrusora de doble tornillo puede ser co-rotativa o contra-rotativa, preferentemente co-rotativa. Preferentemente, el polímero final (es decir, copolímero de propileno-etileno y aditivos que incluyen los dos agentes alfa nucleación) se preparará mezclando los aditivos junto con el copolímero de propileno-etileno derivado del reactor final a una temperatura que sea suficientemente alta para ablandar y plastificar el polímero. Las temperaturas y presiones utilizadas en el funcionamiento de la extrusora son conocidas en la técnica.

Normalmente, la temperatura puede seleccionarse entre el intervalo de 150 a 350°C. La presión utilizada para la extrusión es preferentemente de 50 a 500 bar (de 5 a 50 MPa). Los materiales poliméricos recuperados de la extrusora por lo general están en forma de gránulos. Estos gránulos se procesan después preferentemente adicionalmente, por ejemplo, mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos de las composiciones de la invención.

También se desvelan artículos moldeados por inyección que comprenden al menos el 70 % en peso, más preferentemente al menos el 90 % en peso, aún más preferentemente al menos el 95 % en peso, aún más preferentemente que consiste en un copolímero de propileno-etileno como se ha definido anteriormente.

Adicionalmente, también se desvela el uso de los copolímeros de propileno-etileno en la producción de artículos

moldeados, en particular artículos moldeados por inyección, tales como recipientes de plástico de paredes delgadas para embalaje.

5 Recipientes de plástico de paredes delgadas para embalaje producidos por moldeo por inyección, que comprenden al menos el 70 % en peso, más preferentemente al menos el 90 % en peso, aún más preferentemente al menos el 95 % en peso, aún más preferentemente que consiste en un copolímero de propileno-etileno como se ha definido anteriormente.

10 Los recipientes de plástico de paredes delgadas para embalaje tienen un espesor en el intervalo de 0,2 a 2,0 mm. Dichos recipientes de plástico de paredes delgadas para embalaje se producen preferentemente por moldeo por inyección.

15 Además, los recipientes de plástico de paredes delgadas para embalaje se seleccionan preferentemente entre el grupo que consiste en vasos, cajas, bandejas, cubetas, cubos, cuencos, tapas, solapas, tapas de CD, tapas de DVD y similares.

20 Los artículos moldeados, especialmente los artículos moldeados por inyección preparados a partir de copolímeros aleatorios de propileno-etileno se caracterizan por un alto módulo de tracción (medido de acuerdo con la norma ISO 527) medido después de 96 horas de almacenamiento a $+23 \pm 1^\circ\text{C}$ y una humedad relativa del 50 % (condiciones convencionales) y un módulo de tracción incluso mayor (medido de acuerdo con la norma ISO 527) medido después de 1344 horas de almacenamiento a $+23 \pm 1^\circ\text{C}$ y una humedad relativa del 50 % (condiciones convencionales).

25 Por tanto, los artículos tienen un módulo de tracción (medido de acuerdo con la norma ISO 527) medido después de 96 horas de almacenamiento de al menos 1000 MPa, preferentemente de al menos 1050 MPa; y medido después de 1344 horas de almacenamiento de al menos 1100 MPa, preferentemente de al menos 1150 MPa.

30 Simultáneamente, la energía de punción (medida de acuerdo con la norma ISO 6603-2; muestras de ensayo de $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$) se encuentra en un nivel alto medido después de 96 horas de almacenamiento a $+23 \pm 1^\circ\text{C}$ y una humedad relativa del 50 % (condiciones convencionales) y permanece aproximadamente en ese nivel cuando se mide después de 1344 horas de almacenamiento a $+23 \pm 1^\circ\text{C}$ y una humedad relativa del 50 % (condiciones convencionales).

35 Por tanto, los artículos tienen una energía de punción (medida de acuerdo con la norma ISO 6603-2; muestras de ensayo de $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$) medida después de 96 horas de almacenamiento de al menos 19 J, preferentemente al menos 21 J y medida después de 1344 horas de almacenamiento nuevamente de al menos 19 J, preferentemente al menos 21 J.

PARTE EXPERIMENTAL:

40 A) MÉTODOS DE MEDICIÓN

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

45 Cálculo del contenido de comonómeros de la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2):

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

en la que

50 $w(PP1)$ es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1),
 $w(PP2)$ es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2),
 $C(PP1)$ es el contenido de comonómeros [% en moles] de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1),
 55 $C(PP)$ es el contenido de comonómeros [en % en moles] del copolímero de propileno-etileno,
 $C(PP2)$ es el contenido calculado de comonómeros [en % en moles] de la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2).

Cálculo del índice de fluidez MFR_2 (230°C) de la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2):

60

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

en la que

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1),
 w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2),
 MFR(PP1) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) [en g/10 min] de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1),
 MFR(PP) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) [en g/10 min] del copolímero de propileno-etileno,
 MFR(PP2) es el índice de fluidez calculado MFR₂ (230°C) [en g/10 min] de la segunda fracción de copolímero de propileno (PP2-COPO-2).

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

Cuantificación de microestructura por espectroscopía de RMN

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa se usó para cuantificar el contenido de comonómeros y la distribución de la secuencia de comonómeros de los polímeros. Se registraron espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativa en el estado de la solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funciona a 400,15 y 100,62 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de temperatura prolongado de 10 mm optimizado para ¹³C a 125°C usando nitrógeno gaseoso para todos los neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d₂ (TCE-d₂) junto con acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac)₃) dando como resultado una solución de agente de relajación 65 mM en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polymer Testing* 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotativo durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta resolución y es cuantitativamente necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. La excitación de pulso simple convencional se empleó sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, un retraso de reciclado de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128). Se obtuvo un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

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

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

La fracción de comonómeros se cuantificó usando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) a través de la integración de múltiples señales en toda la región espectral en los espectros de ¹³C{¹H}. Este método se eligió por su naturaleza robusta y su capacidad para explicar la presencia de regiodefectos cuando sea necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenidos de comonómeros encontrados.

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

$$E = 0,5(S_{\beta\beta} + S_{\beta\gamma} + S_{\beta\delta} + 0,5(S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\gamma}))$$

A través del 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 utilizada en el artículo de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Las ecuaciones utilizadas para el contenido absoluto de propileno no se modificaron.

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

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

5 El porcentaje en peso de incorporación de comonomeros se calculó a partir de la fracción molar:

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

10 La distribución de la secuencia de comonomeros a nivel de tríada se determinó usando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Este método se eligió por su naturaleza robusta y las regiones de integración se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad a una gama más amplia de contenidos de comonomeros.

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

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

en la que

20 I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno aislado con respecto a 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;
25 fEEE es la fracción molar de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra.

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

30 **Ensayo de tracción:** El módulo de tracción se midió a 23°C de acuerdo con la norma ISO 527-1 (velocidad del cabezal transversal 1 mm/min) usando muestras de ensayo moldeadas por inyección moldeadas a 180°C o 200°C de acuerdo con la norma ISO 527- 2 (1B), producidas de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro 10, espesor de 4 mm).

35 El módulo de tracción para los ejemplos se midió después de 96 h y 1344 horas de almacenamiento.

La **energía de punción** se determinó en el ensayo de peso de caída instrumental (IFW) de acuerdo con la norma ISO 6603-2 usando placas moldeadas por inyección de 60x60x2 mm³ y una velocidad de ensayo de 2,2 m/s. Los resultados de energía de punción se publicaron a partir de una integral de la curva de energía de fallo medida a +23°C.

40 La energía de punción para los ejemplos se midió después de 96 h y 1344 horas de almacenamiento.

Dispersión de rayos X de gran angular (WAXS)

45 Las muestras preparadas para WAXS se prepararon de la misma manera que para la medición de energía de punción.

La determinación de la cristalinidad y de la composición polimórfica se realizó en geometría de reflexión usando un Bruker D8 Discover con difractómetro de rayos X GADDS que funciona con los siguientes ajustes: generador de rayos X: 30 kV y 20 mA; $\theta_1 = 6^\circ$ y $\theta_2 = 13^\circ$; distancia del detector de muestras: 20 cm; tamaño del haz (colimador): 500 μm ; y duración/barrido: 300 segundos. Se han realizado 3 mediciones en cada muestra. Se obtuvieron curvas de intensidad frente a 2θ entre $2\theta = 10^\circ$ y $2\theta = 32,5^\circ$ integrando los espectros bidimensionales. La cuantificación de curvas de intensidad frente a 2θ se realizó como se indica a continuación:

55 La curva de Intensidad frente a 2θ se obtuvo con los mismos ajustes de medición en una muestra de iPP amorfa, que se preparó por extracción con disolvente. Se obtuvo un halo amorfo alisando la curva de intensidad frente a 2θ . El halo amorfo se ha restado de cada curva de intensidad frente a 2θ obtenida en muestras reales y esto da como resultado la curva cristalina.

60 El índice de cristalinidad X_c se define con el área bajo la curva cristalina y la curva original usando el método propuesto por Challa et al. (*Makromol. Chem.* vol. 56 (1962), páginas 169-178) como:

$$X_c = \frac{\text{Área bajo la curva cristalina}}{\text{Área bajo el espectro original}} \times 100 .$$

En un sistema cristalino de dos fases (que contiene α y β -modificaciones), la cantidad de β -modificación dentro de la fase cristalina B se calculó usando el método propuesto por Turner-Jones et al. (*Makromol. Chem.* Vol. 75 (1964), páginas 134-158) como:

$$B = \frac{I^{\beta}(300)}{I^{\alpha}(110) + I^{\alpha}(040) + I^{\alpha}(130) + I^{\beta}(300)},$$

donde, $I^{\beta}(300)$ es la intensidad del pico $\beta(300)$, $I^{\alpha}(110)$ es la intensidad del pico $\alpha(110)$, $I^{\alpha}(040)$ es la intensidad del pico $\alpha(040)$ y $I^{\alpha}(130)$ es la intensidad del pico $\alpha(130)$ obtenidas después de restar el halo amorfo.

- 10 En un sistema cristalino de dos fases (que contiene α y γ -modificaciones), la cantidad de γ -modificación dentro de la fase cristalina G (= Ky) se calculó usando el método desarrollado por Pae (*J. Polym. Sci.*, Parte A2, vol. 6 (1968), páginas 657-663) como:

$$G = \frac{I^{\gamma}(117)}{I^{\alpha}(130) + I^{\gamma}(117)},$$

15 donde, $I^{\alpha}(130)$ es la intensidad del pico $\alpha(130)$ y $I^{\gamma}(117)$ es la intensidad del pico $\gamma(117)$ obtenidas después de restar una línea base que une la base de estos picos

20 B) EJEMPLOS

Catalizador para ejemplos inventivos:

Productos químicos utilizados:

- 25 Solución al 20 % en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), proporcionada por Chemtura
2-Etilhexanol, proporcionado por Amphochem
3-Butoxi-2-propanol (DOWANOL™ PnB), proporcionado por Dow
bis(2-Etilhexil)citraconato, proporcionado por SynphaBase
TiCl₄, proporcionado por Millenium Chemicals
30 Tolueno, proporcionado por Aspokem
Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik
Heptano, proporcionado por Chevron

Preparación de un complejo de Mg

- 35 En primer lugar se preparó una solución de alcóxido de magnesio añadiendo, con agitación (70 rpm), en 1 l 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, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 45°C. Después de completar la adición, continuó la mezcla (70 rpm) de la mezcla de reacción
40 a 60°C durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 2,3 kg del donador bis(2-etilhexil)citraconato a la solución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25°C. La mezcla continuó durante 15 minutos con agitación (70 rpm).

Preparación del componente catalizador sólido

- 45 Se añadieron 20,3 kg de TiCl₄ y 1,1 kg de tolueno en un reactor de acero inoxidable 20 l. Con una mezcla a 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0°C, se añadieron 14,5 kg del complejo de Mg preparado en el ejemplo 1 durante 1,5 horas. Se añadieron 1,7 l de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano y después de 1 hora de mezcla a 0°C, la temperatura de la emulsión formada se elevó a 90°C en 1 hora. Después de 30 minutos la mezcla se detuvo, las
50 gotitas de catalizador se solidificaron y las partículas de catalizador formadas se dejaron sedimentar. Después de la sedimentación (1 hora), el líquido sobrenadante se separó por sifón.

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

El componente catalizador sólido se usó junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y dicio pentil dimetoxisilano (donador D) como donador.

60 Ejemplo comparativo 1 (CE1)

El catalizador utilizado en los procesos de polimerización del ejemplo comparativo (CE1) fue el catalizador de la

sección de ejemplo del documento WO 2010009827 A1 (véanse páginas 30 y 31) junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y diciclo pentil dimetoxi silano (donador D) como donador.

Ejemplo comparativo 2 (CE2)

El catalizador utilizado en los procesos de polimerización del ejemplo comparativo (CE2) se preparó como se describe ahora:

En primer lugar, se suspendió 0,1 mol de $\text{MgCl}_2 \times 3 \text{ EtOH}$ en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a la temperatura de -15°C y se añadieron 300 ml de TiCl_4 frío mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel. Después, la temperatura de la suspensión se aumentó lentamente a 20°C . A la presente temperatura, se añadieron 0,02 mol de dioctilftalato (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se elevó a 135°C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. Después, se añadieron otros 300 ml de TiCl_4 y la temperatura se mantuvo a 135°C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80°C . Después, el componente catalizador sólido se filtró y se secó.

El catalizador y su concepto de preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390.

El catalizador se usó junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y ciclohexilmetil dimetoxi silano (donador C) como donador.

La polimerización se realizó en una planta piloto Borstar con un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa (1° GPR) para IE1 y CE1, y para CE2 se usaron una planta piloto Spheripol con un reactor de prepolimerización y dos reactores de bucle.

Las condiciones de polimerización se indican en la tabla 1.

Tabla 1: Preparación de los ejemplos

		IE1	CE1	CE2
TEAL	[g/tC3]	180	150	160
Donador	[g/tC3]	50	50	40
Temperatura	$^\circ\text{C}$	33	30	28
Tiempo de residencia	[h]	0,33	0,3	0,08
Temperatura	$^\circ\text{C}$	70	70	68
Tiempo de residencia	[h]	0,5	0,7	0,47
C2/C3	[mol/kmol]	8,1	6,7	7,5
H2/C3	[mol/kmol]	5,5	11,5	15,8
MFR	[g/10 min]	43	48	50
C2	[% en moles]	4,0	3,7	5,3
XCS	[% en peso]	7	4,7	8,4
división	[%]	55	55	50
Temperatura	$^\circ\text{C}$	86	85	68
Tiempo de residencia	[h]	2,1	1,74	0,47
C2/C3	[mol/kmol]	22,1	30	7,5
H2/C3	[mol/kmol]	56,9	139	15,8
MFR	[g/10 min]	38	47	50
C2	[% en moles]	5,2	5,2	5,3
XCS	[% en peso]	8	6,4	8,4
división	[%]	45	45	50

Todos los polvos de polímero formaron compuestos en una extrusora de doble tornillo co-rotativa Coperion ZSK 57 a 220°C con el 2 % en peso de Irganox B225 (mezcla 1:1 de Irganox 1010 (fosfito de pentaeritritil-tetraquis(3-(3',5'-di-terc.butil-4-hidroxitoluilo)-propionato y tris (2,4-di-t-butilfenil) fosfato)) de BASF AG, Alemania) y el 0,05 % en peso de estearato de calcio y los agentes de nucleación que se describen a continuación.

El material del ejemplo inventivo IE1 así como los materiales de los ejemplos comparativos CE1 y CE2 se nuclearon con a) el 2 % en peso de una mezcla madre de un homopolímero de propileno que tenía un MFR₂ de 20 g/10 min y 200 ppm de polímero de vinilcicloalcano (pVCH), basado en el peso total de los copolímeros de propileno-etileno y b) el 0,2 % en peso del sorbitol M3988, comercializado por Millad, basado en el peso total de los copolímeros de propileno-etileno.

Preparación del homopolímero de propileno (es decir, de la mezcla maestra):

Se modificó un catalizador preparado como se ha descrito anteriormente para los Ejemplos Inventivos con vinilciclohexano (VCH).

Se añadieron 41 litros de aceite mineral (Parafina Líquica PL68) al reactor de prepolimerización de una planta piloto de Borstar seguidos de 1,79 kg de trietil aluminio (TEAL) y 0,79 kg de dicitlopentil dimetoxi silano (donador D) en condiciones inertes a temperatura ambiente. Después se añadieron 5,5 kg del catalizador preparado como se ha descrito anteriormente para los Ejemplos inventivos, seguidos de 5,55 kg de vinilciclohexano (VCH).

El homopolímero de propileno se preparó en la planta piloto de Borstar que comprendía el reactor de prepolimerización (CSTR), un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa.

Tabla 2: Preparación de la mezcla maestra de homopolímero de propileno

TEAL/Ti	[mol/mol]	90
TEAL/Donador	[mol/mol]	5
B1 Temperatura	[°C]	30
B1 Presión	[barg]	55 (5,5 MPa)
B1 Tiempo de residencia	[h]	0,38
B2 Temperatura	[°C]	80
B2 Presión	[barg]	55 (5,5 MPa)
B2 Tiempo de residencia	[h]	0,6
B2 Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	0,36
B2 División	[%]	50
B2 MFR ₂	[g/10 min]	10
B3 Temperatura	[°C]	80
B3 Presión	[barg]	30 (3 MPa)
B3 Tiempo de residencia	[h]	2,0
B3 Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	159,6
B3 División	[%]	50
B3 MFR ₂	[g/10 min]	19,5
MFR ₂ [g/10 min]		20

El polímero se estabilizó mediante mezcla por fusión en una extrusora de doble tornillo co-rotativa a 200-230°C con el 0,2 % en peso de Irganox B225 (mezcla 1:1 de Irganox 1010 (fosfito de pentaeritritil-tetraquis(3-(3',5'-di-terc.butil-4-hidroxitoluil)-propionato y tris (2,4-di-t-butilfenil) fosfato)) de BASF AG, Alemania) y el 0,1 % en peso de estearato de calcio.

Como **ejemplo comparativo 3 (CE3)**, se añadió el Ejemplo inventivo 4 (IE4) del documento WO 2014187687. Los polímeros de acuerdo con la presente solicitud de Patente se produjeron con el mismo catalizador y el mismo proceso que IE1 de la presente invención.

Los polímeros difieren en la cantidad total de C₂ y en la cantidad de C₂ de la segunda fracción de propileno (PP-COPO-2).

Los polímeros del documento WO 2014187687 se nuclearon solo con el 2 % en peso de una mezcla madre de un homopolímero de propileno que tenía un MFR₂ de 20 g/10 min y 200 ppm de polímero de vinilcicloalcano (pVCH) (preparado como se ha descrito anteriormente), basado en el peso total de los copolímeros de propileno-etileno. No se añadió agente de alfa nucleación soluble.

Las propiedades de los copolímeros nucleados se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3: Propiedades de los copolímeros nucleados

Ejemplo		IE1	CE1	CE2	CE3
MFR ₂ (230°C, 2,16 kg)	[g/10 min]	45	45	45	40
C2 total (RMN)	[% en moles]	4,8	5,5	5,5	5,2
100KWAXS	[%]	34	42	40	nm
Módulo de tracción después de 96 h	[MPa]	1089	1122	1089	1048
Módulo de tracción después de 1344 h	[MPa]	1202	1224	1250	nm
Energía de punción después de 96 h	[J]	22,2	18,7	18,7	3,1
Energía de punción después de 1344 h	[J]	21,6	10,1	13,8	nm
n-PEP ¹⁾	[%]	66,3	72,1	64,9	65,3
EEE	[% en moles]	0,47	0,42	0,53	0,61
EEP	[% en moles]	1,16	1,11	1,52	1,38
PEP	[% en moles]	3,21	3,95	3,79	3,75
PPP	[% en moles]	87,88	86,28	86,5	85,88
EPP	[% en moles]	7,20	8,02	7,37	8,10
EPE	[% en moles]	0,08	0,21	0,28	0,28
¹⁾ $I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100(I)$					

En la Tabla 3 puede observarse que el copolímero de propileno-etileno de la invención tiene una energía de punción claramente superior después de 96 h en comparación con el polímero de CE4.

5

A partir de la Figura 1 pueden observarse los cambios en el módulo de tracción y la energía de punción desde la medición después de 96 h hasta la medición de 1344 h. El polímero de IE1 tiene un rendimiento claramente mejor, es decir, un alto nivel de conservación de resistencia al impacto en comparación con los polímeros de CE1 y CE2.

10 A partir de la Figura 2 puede observarse que el polímero de IE1 tiene una tendencia claramente más lenta de disminución de la energía de punción que los polímeros de los ejemplos comparativos CE1 y CE2.

REIVINDICACIONES

1. Recipiente de embalaje de paredes delgadas fabricado mediante moldeo por inyección que comprende un copolímero aleatorio de propileno-etileno que tiene

- (i) un índice de fluidez MFR_2 (de acuerdo con la norma ISO 1133, 230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 30 a 70 g/10 min,
- (ii) un contenido de comonómeros de etileno total de 2,0 a 5,0 mol
- (iii) un contenido de la fase gamma-cristalina ortorrómbica 100.Ky del 20 % a menos del 40 % según se determina mediante difracción de rayos X de gran angular (WAXS) en muestras de ensayo moldeadas por inyección de 60x60x2 mm³ como se describe en la parte del experimento y que comprende

a) una mezcla de

- a-1) del 1,0 al 10,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero aleatorio de propileno-etileno, de una mezcla maestra que comprende un homopolímero de propileno como polímero transportador y de 10 a 2000 ppm, basado en la mezcla maestra, de un agente de α -nucleación polimérico (pNA, por sus siglas en inglés), y
- a-2) del 0,02 al 1,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero aleatorio de propileno-etileno de un agente de α -nucleación soluble (sNA, por sus siglas en inglés),

en donde el recipiente de embalaje de paredes delgadas tiene un espesor en el intervalo de 0,2 a 2,0 mm.

2. Recipiente de embalaje de paredes delgadas fabricado mediante moldeo por inyección de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero adicionalmente **se caracteriza por** comprender dos fracciones de copolímero de propileno,

- b) una primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) y
- c) una segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2) que tiene un contenido de comonómeros de etileno de como máximo el 6,5 % en moles,

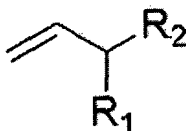
teniendo dicha primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) un MFR_2 más alto y/o un contenido de comonómeros de etileno más bajo que dicha segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2).

3. Recipiente de embalaje de paredes delgadas fabricado mediante moldeo por inyección de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2) tiene un contenido de comonómeros de etileno de al menos el 2,0 % en moles y como máximo del 6,5 % en moles y la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1) tiene un contenido de comonómeros de etileno en el intervalo del 0,5 % en moles a como máximo el 5,0 % en moles, por lo que la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1) tiene un contenido de comonómeros de etileno inferior al de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2).

4. Recipiente de embalaje de paredes delgadas fabricado mediante moldeo por inyección de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C) en el intervalo de 20,0 a 120 g/10 min y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C) en el intervalo de 20,0 a 120 g/10 min, por lo que el MFR_2 de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) es inferior al MFR_2 de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1).

5. Recipiente de embalaje de paredes delgadas fabricado mediante moldeo por inyección de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 4, en el que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-2) tiene un contenido de comonómeros de etileno que es superior al contenido de comonómeros de etileno de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1) y tiene un MFR_2 que es inferior al MFR_2 de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (PP-COPO-1).

6. Recipiente de embalaje de paredes delgadas fabricado mediante moldeo por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de α -nucleación polimérico en la mezcla madre es un compuesto de vinilo polimerizado de fórmula (I)



en la que R1 y R2 juntos forman un anillo saturado o insaturado o aromático de 5 o 6 miembros o representan independientemente un alquilo inferior que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

- 5 7. Recipiente de embalaje de paredes delgadas fabricado mediante moldeo por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla madre que comprende un homopolímero de propileno y el agente de α -nucleación polimérico se obtiene en un proceso de polimerización secuencial, que comprende una etapa de prepolimerización en la que un compuesto de vinilo de acuerdo con la reivindicación 6 se polimeriza en primer lugar con un sistema catalizador, que comprende un componente catalizador de Ziegler-Natta, un cocatalizador y un donador externo opcional, la mezcla de reacción del polímero del compuesto de vinilo y el sistema catalizador se introduce después en un primer reactor de polimerización (R1) donde se produce una primera fracción de homopolímero de propileno, seguido de un segundo reactor de polimerización (R2), en donde la segunda fracción de homopolímero de propileno se produce en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno.
- 10
- 15 8. Recipiente de embalaje de paredes delgadas fabricado mediante moldeo por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de α -nucleación soluble se selecciona entre el grupo que consiste en derivados de sorbitol, derivados de nonitol, benceno-trisamidas y mezclas de los mismos.
- 20 9. Recipiente de embalaje de paredes delgadas fabricado mediante moldeo por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno-etileno ha sido polimerizado en presencia de
 - a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y un donador interno (ID), en donde dicho donador interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferentemente es un éster de ácido no ftálico;
 - 25 b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y
 - c) opcionalmente un donador externo (ED).
- 30 10. Recipiente de embalaje de paredes delgadas fabricado mediante moldeo por inyección de acuerdo con la reivindicación 9, en el que
 - a) el donador interno (ID) se selecciona entre malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferentemente el donador interno (ID) es un citraconato;
 - 35 b) la relación molar de cocatalizador (Co) a donador externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.
- 40 11. Recipiente de embalaje de paredes delgadas fabricado mediante moldeo por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno-etileno se produce en un proceso de polimerización que comprende al menos un reactor (R1) o al menos dos reactores (R1) y (R2), por lo que en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO1) y posteriormente se transfiere al segundo reactor (R2), en el segundo reactor (R2) se produce una segunda fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-2) en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (PP-COPO-1).

Figura 1 - Efecto del envejecimiento sobre la rigidez y la tenacidad para los ejemplos inventivos y comparativos

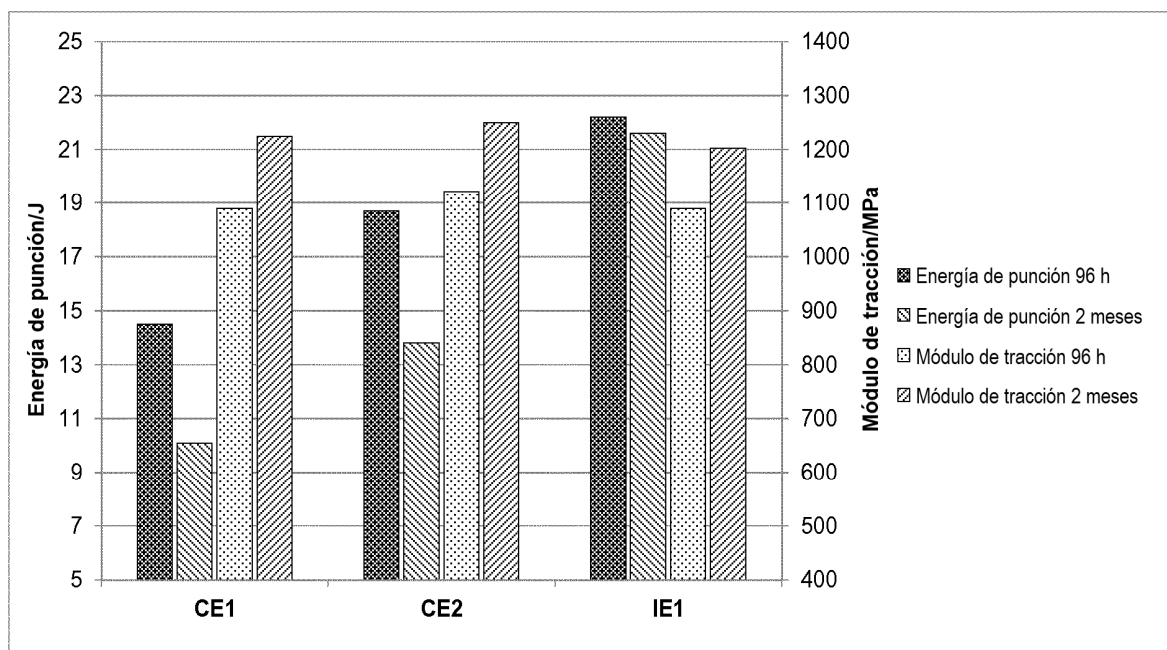


Figura 2 - Efecto del tiempo de envejecimiento sobre la energía de punción para los ejemplos inventivos y comparativos

