

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 498**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14	(2006.01)
C08L 23/16	(2006.01)
C08J 5/18	(2006.01)
C08F 2/00	(2006.01)
C08F 210/06	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2015 PCT/EP2015/052178**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15117948**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2015 E 15702272 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3102634**

54 Título: **Copolímeros de impacto transparentes y suaves**

30 Prioridad:

06.02.2014 EP 14154116

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

17.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;
SHUTOV, PAVEL;
LILJA, JOHANNA y
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 767 498 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

Copolímeros de impacto transparentes y suaves

5 La presente invención va destinada a un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y una película no orientada que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) así como también un recipiente que comprende la película no orientada. La presente invención va destinada además al uso del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) para mejorar el equilibrio entre suavidad y turbidez de una película orientada.

10 Existe una tendencia creciente en la industria de envasado de alimentos al uso de recipientes de plástico, concretamente bolsas que contienen alimentos esterilizados o pre-cocinados. Los bolsos de retorta ofrecen muchas ventajas con respecto a los envases metálicos rígidos tales como tiempo de esterilización/cocinado más rápido, menor espacio de almacenamiento útil, eliminación más fácil, mejor sabor del alimento, etc. Las bolsas típicas tienen una estructura de multicapa con poliolefinas tales como polietileno o polipropileno, adhesivos, capas externas o de barrera. Resulta deseable que el material de poliolefina confiera tenacidad así como también elevada resistencia de impacto al material de envasado final.

20 La misma tendencia, es decir, mayor uso de materiales poliolefinicos, se aprecia también en la industria de envasado médico. De nuevo, el polímero debería conferir tenacidad suficiente así como también elevada resistencia de impacto al material de envasado final. En el caso de las aplicaciones médicas, la suavidad en lugar de tenacidad es un requisito clave. Por supuesto, estos productos médicos también deber ser esterilizables.

25 Se sabe que la resistencia de impacto de polipropileno se puede mejorar por medio de dispersión de una fase de caucho dentro de la matriz polimérica, obteniéndose de este modo una composición de polipropileno heterofásica. En particular, los polímeros de propileno heterofásico (polímeros de propileno modificado por impacto) proporcionan una resistencia de impacto elevada si la cantidad de caucho dispersado dentro de la matriz es suficientemente elevada, por ejemplo, en bolsas de fondo plano normalmente de al menos un 10,0 % en peso o incluso al menos un 15,0 % en peso.

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

35 Además, para algunas aplicaciones de envasado de alimentos tales como bolsas de retorta o ciertas aplicaciones de envasado de productos médicos, se necesita un tratamiento de esterilización. Los procedimientos más comunes de esterilización con el uso de calor (vapor), radiación (beta radiación, electrones o radiación gamma) o sustancias químicas (normalmente óxido de etileno). Normalmente, la esterilización con vapor se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 120 a 130 °C. Por supuesto, el tratamiento de un polímero bajo las condiciones de esterilización comentadas anteriormente puede impedir sus propiedades finales, especialmente las propiedades ópticas tales como transparencia.

40 Sin embargo, se ha descubierto que los sistemas heterofásicos convencionales modifican sus propiedades de forma significativa tras la esterilización. Normalmente, las propiedades ópticas tales como turbidez así como también las propiedades mecánicas tales como suavidad se ven mermadas de manera indeseable.

45 Los documentos EP 2 546 298 A1, WO 2013/092620 A1 y WO 2013/092615 A1 copolímeros de propileno heterofásico preparados en presencia de un catalizador que comprende un donante interno de ftalato.

50 Considerando los inconvenientes comentados anteriormente, es unobjeto de la presente invención proporcionar un copolímero de propileno heterofásico con un equilibrio optimizado o mejorado entre propiedades mecánicas y ópticas.

55 El descubrimiento de la presente invención consiste en proporcionar un copolímero de propileno heterofásico, en el que el copolímero (E) de propileno elastomérico dispersado en la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico tiene una temperatura de transición vítrea específica. Asimismo, el descubrimiento de la presente invención es que el copolímero de propileno heterofásico se debe producir en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta que contenga un donante interno (ID) que no pertenezca a la clase de éster de ácido ftálico. Con dicha temperatura de transición vítrea y catalizador, se puede producir un copolímero de propileno heterofásico que tenga un equilibrio optimizado y mejorado entre propiedades mecánicas y ópticas, tales como tenacidad, turbidez y resistencia a la esterilización con vapor.

60 Por consiguiente, la presente invención va destinada a un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en dicha matriz (M), comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) aparte de propileno, etileno y/o α -olefinas C4 a C8, en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

- a) un caudal de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 2,0 a 10,0 g/10 min,
 b) un contenido soluble en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) dentro del intervalo de un 16,0 a un 50,0 % en peso, preferentemente dentro del intervalo de un 16,0 a un 35,0 % en peso,
 c) un contenido de comonomero dentro del intervalo de un 8,5 a un 21,0 % en moles, y

en el que preferentemente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene al menos dos temperaturas de transición vítrea $Tg(1)$ y $Tg(2)$, haciendo referencia la primera temperatura de transición vítrea $Tg(1)$ a la matriz (M) mientras que la segunda temperatura de transición vítrea $Tg(2)$ se refiere al copolímero de propileno elastomérico dispersado (E), en el que además la segunda temperatura de transición vítrea $Tg(2)$ cumple la inequación (I),

$$Tg(2) > 21,0 - 2,0 \times C(XCS) \quad (I)$$

en la que

$Tg(2)$ es la segunda temperatura de transición vítrea del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y $C(XCS)$ es el contenido de comonomero [en % en moles] de fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),
 en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está libre de ésteres de ácido ftálico así como también sus respectivos productos de descomposición.

Preferentemente, la primera temperatura de transición vítrea $Tg(1)$ está por encima de la segunda temperatura de transición vítrea $Tg(2)$. Aún más preferentemente la diferencia entre la primera temperatura de transición vítrea $Tg(1)$ y la segunda temperatura de transición vítrea $Tg(2)$ es de al menos 40 °C, más preferentemente al menos 45 °C.

Preferentemente, la segunda temperatura de transición vítrea $Tg(2)$ está por debajo de -20 °C, tal como por debajo de -35 °C y cumple la inequación (I) como se define en la presente invención. Normalmente, dicha temperatura de transición vítrea $Tg(2)$ está por encima de -70 °C. La primera temperatura de transición vítrea $Tg(1)$ está preferentemente dentro del intervalo de -12 a + 2 °C.

Sorprendentemente, se ha descubierto que dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un equilibrio mejorado u optimizado entre propiedades mecánicas y ópticas, especialmente entre suavidad, turbidez y resistencia a la esterilización con vapor.

En una realización de la presente invención, la fracción soluble en xileno frío (XCS) tiene

- i) un contenido de comonomero dentro del intervalo de un 33,0 a un 45,0 % en peso, y/o
 ii) una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con SIN ISO 1628/1, (en decalina a 135 °C) dentro del intervalo de 1,0 a 1,8 dl/g.

En otra realización de la presente invención, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene

- i) un caudal de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 3,0 a 8,0 g/10 minutos, y/o
 ii) un contenido de comonomero dentro del intervalo de un 4,4 a un 7,3 % en moles,

En otra realización más de la presente invención, la fracción insoluble en xileno frío (XCI) tiene un contenido relativo de secuencias de etileno aislado con respecto a etileno en forma de bloques (I(E)) dentro del intervalo de un 50,0 a un 65,0 %, en el que el contenido I(E) viene definido por la ecuación (II)

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

en la que

I(E) es el contenido relativo de las secuencias de etileno aislado con respecto a etileno en forma de bloques [en %];
 f_{PEP} es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);
 f_{PEE} es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);
 f_{EEE} es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),
 en la que todas las concentraciones de secuencia están basadas en el análisis estadístico de triadas de los datos

de RMN-¹³C.

En otra realización más de la presente invención, los comonómeros de copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y/o los comonómeros de copolímero de propileno elastomérico (E) son etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈.

5 En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende de un 60 a un 95 % en peso, tal como de un 60,0 a un 87,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de polipropileno heterofásico (RAHECO), del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y de un 5 a un 40 % en peso, tal como de un 13,0 a un 40,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de polipropileno heterofásico (RAHECO), del copolímero de propileno elastomérico (E).

En otra realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende un agente de nucleación, preferentemente un agente de α -nucleación.

15 En otra realización más de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está libre de compuestos ftálicos así como también de sus respectivos productos de descomposición.

En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se ha polimerizado en presencia de

20 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 donante interno (ID), en el que dicho donante interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferentemente es un éster de ácido no ftálico;
 b) opcionalmente un co-catalizador (Co), y
 25 c) opcionalmente un donante externo (ED).

Es preferible que a) el donante interno (ID) esté seleccionado entre malonatos opcionalmente sustituidos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferentemente el donante interno (ID) es citraconato; y/o

30 b) la relación molar de co-catalizador (Co) con respecto a donante externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.

En otra realización más de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en dicha matriz (M), se produce en un proceso de multietapa que comprende al menos dos reactores conectados en serie.

Es preferible que,

40 (a) en un primer reactor se polimericen propileno y etileno y una α -olefina C₄ a C₈ obteniéndose una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),
 (b) transferir dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) a un segundo reactor,
 (c) polimerizar en dicho segundo reactor en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) propileno y etileno y/o una α -olefina C₄ a C₈ obteniéndose una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) a partir de la matriz (R-PP),
 45 (d) transferir dicha matriz (M) a un tercer reactor,
 (e) polimerizar en dicho tercer reactor en presencia de la matriz (M) propileno y etileno y/o α -olefina C₄ a C₈ obteniéndose un copolímero de propileno elastomérico (E), formando dicha matriz (M) y dicho copolímero de propileno elastomérico (E) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

55 a) un módulo de flexión medido de acuerdo con ISO 178 dentro del intervalo de 450 a 800 MPa, y/o
 b) una transparencia de acuerdo con ASTM D1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor de al menos un 75,0 %, y/o
 c) una turbidez de acuerdo con ASTM D 1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor \leq 50,0 %, y/o
 60 d) una claridad de acuerdo con ASTM D1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor de al menos un 90,0 %.

La presente invención también va destinada a una película no orientada que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Es preferible que la película sea una película moldeada o una película soplada.

65 La presente invención se refiere adicionalmente a un recipiente que comprende la película no orientada.

La presente invención va destinada además al uso del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) para mejorar el equilibrio de suavidad y transparencia de una película no orientada, en la que la mejora se logra cuando el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

- 5 a) un módulo de flexión medido de acuerdo con ISO 178 dentro del intervalo de 450 a 800 MPa, y
 b) una turbidez de acuerdo con ASTM D 1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor menor de un 50,0 %.

A continuación, la presente invención se describe con más detalle.

10 El presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se caracteriza especialmente por sus propiedades ópticas y mecánicas específicas.

15 Por consiguiente, es preferible que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga un módulo de flexión medido de acuerdo con ISO 178 dentro del intervalo de 450 a 800 MPa. Por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un módulo de flexión medido de acuerdo con ISO 178 dentro del intervalo de 480 a 750 MPa o dentro del intervalo de 500 a 720 MPa.

20 Con respecto a las propiedades ópticas es preferible que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga

- a) una transparencia de acuerdo con ASTM D1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor de al menos un 75,0 %, preferentemente dentro del intervalo de un 75,0 a un 95,0 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 75,0 a un 90,0 % en peso, y/o
 25 c) una turbidez de acuerdo con ASTM D 1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor \leq 50,0 %, preferentemente dentro del intervalo de un 10,0 a un 50,0 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 25,0 a un 50,0 %, y/o
 d) una claridad de acuerdo con ASTM D1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor de al menos un 90,0 %, preferentemente dentro del intervalo de un 90,0 a un 99,0 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 92,0 a un 98,0 %.

30 En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

- a) un módulo de flexión medido de acuerdo con ISO 178 dentro del intervalo de 450 a 800 MPa, preferentemente dentro del intervalo de un 480 a 750 MPa y lo más preferentemente dentro del intervalo de 500 a 720 MPa, y
 35 b) una transparencia de acuerdo con ASTM D1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor de al menos un 75,0 %, preferentemente dentro del intervalo de un 75,0 a un 95,0 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 75,0 a un 90,0 %, y
 c) una turbidez de acuerdo con ASTM D1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor \leq 50,0 %, preferentemente dentro del intervalo de un 10,0 a un 50,0 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 25,0 a un 50,0 %, y
 40 d) una claridad de acuerdo con ASTM D1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor de al menos un 90,0 %, preferentemente dentro del intervalo de un 90,0 a un 99,0 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 92,0 a un 98,0 %.

45 Adicionalmente, o como alternativa, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

- a) una turbidez tras esterilización determinada de acuerdo con ASTM D 1003-00 medida en una película moldeada de 50 μ m menor de un 5 %, preferentemente menor de un 3,5 %, y/o
 50 b) una turbidez tras esterilización determinada de acuerdo con ASTM D 1003-00 medida en una película moldeada de 50 μ m menor de un 10 %, preferentemente menor de un 6 %.

Preferentemente, no solo el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se caracteriza por valores específicos de módulo de flexión, transparencia, turbidez y claridad, sino también la película no orientada que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y un recipiente que comprende la película no orientada, cuando se mide en las mismas condiciones que se ha indicado con anterioridad. Por consiguiente, los valores indicados anteriormente de módulo de flexión, transparencia, turbidez y claridad son igualmente aplicables a la película no orientada y el recipiente.

60 El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la presente invención comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y dispersado en la misma un copolímero de propileno elastomérico (E). De este modo, la matriz (M) contiene inclusiones dispersadas (finamente) que no son parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). El término inclusión indica que la matriz (M) y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). La presencia de segundas fases o las denominadas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico dinámico (DMTA). Específicamente, en el DMTA, la presencia de una estructura multifásica puede

identificarse mediante la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la presente invención comprende como componentes poliméricos únicamente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E). En otras palabras, el copolímero de propileno aleatorio (RAHECO) puede contener además aditivos pero no otro polímero en una cantidad que supera un 5,0 % en peso, más preferentemente que supere un 3,0 % en peso, tal como que supere un 1,0 % en peso, basado en el copolímero de polipropileno heterofásico total (RAHECO). Un polímero adicional que puede estar presente en dichas bajas cantidades es un polietileno que es un subproducto de reacción obtenido por medio de preparación del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, se aprecia de forma particular que el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contiene únicamente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (E) y opcionalmente polietileno en cantidades como se menciona en el presente párrafo.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la presente invención se caracteriza por un caudal de fluidez moderado. Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un caudal de fluidez MFR₂ (230 °C) dentro del intervalo de 2,0 a 10,0 g/10 minutos, preferentemente dentro del intervalo de 2,5 a 8,0 g/10 min, más preferentemente dentro del intervalo de 3,0 a 5,5 g/10 minutos.

Preferentemente, resulta deseable que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se termo mecánicamente estable. Por consiguiente, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de fusión de al menos 135 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 135 a 160 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 137 a 155 °C.

Normalmente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de cristalización bastante baja, es decir, no más de 110 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 95 a 110 °C, aún más preferentemente dentro del intervalo de 100 a 108 °C.

Sin embargo, en caso de que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprenda un agente de nucleación, tal como un agente de α -nucleación, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) preferentemente tiene una temperatura de cristalización que está por encima de la temperatura de cristalización del copolímero de propileno heterofásico no nucleado (RAHECO), es decir, más de 110 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 110 a 125 °C, aún más preferentemente dentro del intervalo de 110 a 122 °C.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende aparte de propileno, también comonómeros. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende aparte de propileno, etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈. Por consiguiente, la expresión "copolímero de propileno" de acuerdo con la presente invención se comprende como un polipropileno que comprende, preferentemente que consiste en, unidades procedentes de

- (a) propileno
- y
- (b) etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈.

Por lo tanto, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tal como la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), así como también el copolímero de propileno elastomérico (E), comprende monómeros copolimerizables con propileno, en particular, etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la presente invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de polipropileno heterofásico (RAHECO) de la presente invención comprende - aparte de propileno - unidades procedentes de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la presente invención comprende unidades procedentes únicamente de etileno y propileno. Aún más preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), es decir, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), así como también el copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contienen los mismos comonómeros, como etileno.

Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (E) es preferentemente un caucho de etileno y propileno (EPR), mientras que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es un copolímero de etileno y propileno aleatorio (R-PP).

Además, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) preferentemente tiene un contenido total de comonómero que contribuye a la suavidad del material. Por lo tanto, se requiere que el contenido de comonómero del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) esté dentro del intervalo de un 8,5 a un 21,0 en moles, preferentemente en el intervalo de un 9,0 a un 18,0 % en moles, más preferentemente dentro del intervalo de un 10,0 a un 15,0 % en moles.

La fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está dentro del intervalo de un 16,0 a un 50,0 % en peso, preferentemente dentro del intervalo de un 16,0 a un 35,0 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 16,0 a un 30,0 % en peso, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 16,0 a un 25,0 % en peso o de un 17,0 a un 25,0 % en peso.

Además, se aprecia que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se especifica por medio de su viscosidad intrínseca. Un bajo valor de viscosidad intrínseca (IV) refleja un bajo peso molecular promedio expresado en peso. Para la presente invención, se aprecia que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con ISO 1628/1 (a 135 °C en decalina) dentro del intervalo de 1,0 a menos de 1,8 dl/g, preferentemente dentro del intervalo del 1,0 al 1,6 dl/g, más preferentemente dentro del intervalo de 1,1 a menos de 1,6 dl/g.

Adicionalmente, es preferible que el contenido de comonomero, es decir, el contenido de etileno, de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) no sea mayor de un 45,0 % en moles, más preferentemente dentro del intervalo de un 33,0 a un 45,0 % en moles, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 35,0 a un 44,0 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo de un 37,0 a un 43,0 % en moles. Los comonomeros presentes en la fracción soluble en xileno frío (XCS) son los que se han definido anteriormente para el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E), respectivamente. En una realización preferida el comonomero es únicamente etileno.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se puede definir además por sus componentes individuales, es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E).

El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonomeros, tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, en particular, etileno y/o α -olefinas C₄ a C₆, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio de acuerdo con la presente invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de polipropileno aleatorio comprende - aparte de propileno - unidades procedentes de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de polipropileno aleatorio (R-PP) comprende unidades procedentes solamente de etileno y/o propileno.

Como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de propileno y heterofásico (RAHECO) se caracteriza por un contenido de comonomero moderado. Por consiguiente, el contenido de comonomero del copolímero de propileno aleatorio está dentro del intervalo de un 4,4 a un 7,3 % en moles, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 4,8 a un 7,0 % en moles, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 5,0 a un 6,5 % en moles.

El término "aleatorio" indica que los comonomeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), así como también de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) se distribuyen aleatoriamente dentro de los copolímeros de propileno. El término aleatorio se comprende de acuerdo con IUPAC (Glosario de términos básicos en ciencia de polímeros; recomendaciones IUPAC 1996).

El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) preferentemente comprende al menos dos fracciones poliméricas, como dos o tres fracciones poliméricas, todas ellas son copolímeros de propileno. Incluso se prefiere más que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprenda, preferentemente consista en, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). Es preferible que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) sea una fracción pobre en comonomero mientras que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) sea la fracción rica en comonomero.

Con respecto a los comonomeros usados para la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), se hace referencia a los comonomeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP). Preferentemente, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) contienen los mismos comonomeros, como etileno.

Es preferible que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se caracterice por su contenido relativo de secuencias de etileno aislado con respecto a etileno en bloques (I(E)). De acuerdo con la presente invención, las secuencias de etileno aislado con respecto a etileno en bloques (I(E)) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se mide sobre la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene unas secuencias de etileno aislado con respecto a secuencias de etileno en bloques (I(E)) dentro del intervalo de un 50,0 a un 65,0 %, más preferentemente dentro del intervalo de un 53,0 a un 63,0 %, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 55,0 a un 62,0 %.

El contenido I(E) [%] viene definido por la inecuación (II)

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

en la que

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

fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);

fPEE es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);

fEEE es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la fracción insoluble en xileno frío(XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),

en la que todas las concentraciones de secuencia están basadas en el análisis estadístico de triadas de los datos de RMN-¹³C.

El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con la presente invención tiene un caudal de fluidez MFR₂ (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 3,0 a 8,0 g/10 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 3,2 a 7,0 g/10 min, aún más preferentemente dentro del intervalo de 3,3 a 6,5 g/10 minutos.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende preferentemente de un 60 a un 95 % en peso (como de un 65 a un 95 % en peso), más preferentemente de un 60 a un 90 % en peso (como de un 65 a un 90 % en peso), aún más preferentemente de un 60,0 a un 87,0 % en peso (como de un 65 a un 87 % en peso) o de un 60,0 a un 88,0 % en peso (como de un 65 a un 88 % en peso) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), basado en el peso total del copolímero de polipropileno heterofásico (RAHECO).

Además, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende preferentemente de un 5 a un 40 % en peso (como de un 5 a un 35 % en peso), más preferentemente de un 10 a un 40 % en peso (como de un 10 a un 35 % en peso), aún más preferentemente de un 12,0 a un 40,0 % en peso (como de un 12 a un 35 % en peso) o de un 13,0 a un 40,0 % en peso (como de un 13 a un 35 % en peso) del copolímero de propileno elastomérico (E), basado en el peso total del copolímero de polipropileno heterofásico (RAHECO).

Por lo tanto, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) preferentemente comprende, más preferentemente consiste en, de un 60 a un 95 % en peso (como de un 65 a un 95 % en peso), más preferentemente de un 60 a un 90 % en peso (como de un 65 a un 90 % en peso), aún más preferentemente de un 60,0 a un 87,0 % en peso (como de un 65 a un 87 % en peso) o de un 60,0 a un 88,0 % en peso (como de un 65 a un 88 % en peso) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y de un 5 a un 40 % en peso (como de un 5 a un 35 % en peso), más preferentemente de un 10 a un 40 % en peso (como de un 10 a un 35 % en peso), aún más preferentemente de un 12,0 a un 40,0 % en peso (como de un 12 a un 35 % en peso) o de un 13,0 a un 40,0 % en peso (como de un 13 a un 35 % en peso) del copolímero de propileno elastomérico (E), basado en el peso total del copolímero de polipropileno heterofásico (RAHECO).

Por consiguiente, un componente adicional del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es el copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en la matriz (M). Con respecto a los comonomeros usados en el copolímero de propileno elastomérico (E) se hace referencia a la información proporcionada por el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonomeros, tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, en particular, etileno y/o α -olefinas C₄ a C₆, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de polipropileno elastomérico (E) comprende - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. Por lo tanto, en una realización especialmente preferida, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende unidades procedentes únicamente de etileno y propileno.

El contenido de comonomero del copolímero de propileno elastomérico (E) preferentemente está dentro del intervalo de un 35,0 a un 55,0 % en moles, más preferentemente dentro del intervalo de un 37,0 a un 53,0 % en moles, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 38,0 % a un 51,0 % en moles.

Como se ha mencionado anteriormente, las estructuras de multifase se pueden identificar por medio de la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas. La primera temperatura de transición vítrea más elevada (Tg(1)) representa la matriz mientras que la segunda temperatura de transición vítrea más baja (Tg(2)) refleja el copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

Por consiguiente, es un requisito preferido de la presente invención, que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una segunda temperatura de transición vítrea Tg(2) que cumpla la inecuación (I), más preferentemente la inecuación (Ia), aún más preferentemente la inecuación (Ib),

$$Tg(2) > 21,0 - 2,0 \times C(XCS) \quad (I)$$

$$Tg(2) > 21,5 - 2,0 \times C(XCS) \quad (Ia)$$

$$Tg(2) > 22,0 - 2,0 \times C(XCS) \quad (Ib)$$

5

en la que

10 $Tg(2)$ es la segunda temperatura de transición vítrea del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO); $C(XCS)$ es el contenido de comonomero [en % en moles] de fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

15 Preferentemente, la segunda temperatura de transición vítrea $Tg(2)$ está por debajo de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, como por debajo de $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferentemente dentro del intervalo de -65 a $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, aún más preferentemente dentro del intervalo de -62 a $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se prefiere esencialmente que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una segunda temperatura de transición vítrea $Tg(2)$ como se ha mencionado en el presente párrafo y que cumpla la inecuación (I) como se define en la presente invención.

20 Se aprecia además que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la presente invención tiene adicionalmente una primera temperatura de transición vítrea $Tg(1)$ (que representa la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)) dentro del intervalo de -12 a $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferentemente dentro del intervalo de -10 a $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

25 Por consiguiente, la primera temperatura de transición vítrea $Tg(1)$ está preferentemente por encima de la segunda temperatura de transición vítrea $Tg(2)$. Aún más preferentemente la diferencia entre la primera temperatura de transición vítrea $Tg(1)$ y la segunda temperatura de transición vítrea $Tg(2)$ es de al menos $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferentemente al menos $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, aún más preferentemente dentro del intervalo de 40 a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, aún más preferentemente dentro del intervalo de 45 a $52\text{ }^{\circ}\text{C}$.

30

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) como se define en la presente invención puede contener hasta un $5,0\%$ en peso de aditivos, como agentes de nucleación y antioxidantes, así como también agentes de deslizamiento y agentes antifricción de bloques. Preferentemente, el contenido de aditivo (sin agentes de α -nucleación) está por debajo de un $3,0\%$ en peso, como por debajo de un $1,0\%$ en peso.

35

En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende un agente de nucleación, más preferentemente un agente de α -nucleación. Incluso más preferido, la presente invención está libre de agentes de β -nucleación. El agente de α -nucleación se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en

40

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o *tert*-butilbenzoato de aluminio, y
- (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo C_1 - C_8 , tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden)sorbitol o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y
- (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo 2,2'-metilenbis (4, 6,-di-*tert*-butilfenil) fosfato de sodio o aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-*t*-butilfenil)fosfato], y
- (iv) polímero de vinilcicloalcano o polímero de vinilalcano, y
- (v) mezclas de los mismos.

50

Dichos aditivos se encuentran generalmente disponibles y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel.

55 Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contiene hasta un $2,0\%$ en peso de agente de α -nucleación. En una realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contiene no más de 3000 ppm , preferiblemente de 1 a 3000 ppm , más preferentemente de 5 a 2000 ppm de un agente de α -nucleación, en particular, seleccionado entre el grupo que consiste en dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibenciliden sorbitol), derivado de dibencilidensorbitol, preferentemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden)sorbitol) o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

60

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la presente invención se produce preferentemente en presencia de

65

- (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 donante interno (ID), en el que dicho donante interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferentemente es un éster de ácido no ftálico y aún más preferentemente es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos;

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

(c) opcionalmente un donante externo (ED).

Es preferible que el donante interno (ID) esté seleccionado opcionalmente entre malonatos sustituidos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferentemente el donante interno (ID) es un citraconato. Adicionalmente, o como alternativa, la relación molar de co-catalizador (Co) con respecto a donante externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.

De este modo, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está libre de ésteres de ácido ftálico así como también sus respectivos productos de descomposición, es decir, ésteres de ácido ftálico, normalmente usados como donante interno de catalizadores de Ziegler-Natta (ZN). Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está libre de compuestos ftálicos así como también de sus respectivos productos de descomposición, es decir, normalmente los compuestos usados como donantes internos de los catalizadores de Ziegler-Natta (ZN).

La expresión "libre de" ésteres de ácido ftálico, preferentemente compuestos ftálicos, en el significado de la presente invención hace referencia a un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) en el cual no se pueden detectar ésteres de ácido ftálico ni los respectivos productos de descomposición, preferentemente tampoco compuestos ftálicos ni tampoco los respectivos, productos de descomposición.

Debido a que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E), los componentes individuales también están libres de ésteres de ácido ftálico así como también sus respectivos productos de descomposición, preferentemente de compuestos ftálicos así como también sus respectivos productos de descomposición.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en dicha matriz (M). Preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende al menos dos fracciones poliméricas, como dos o tres fracciones poliméricas, todas ellas son copolímeros de propileno. Incluso se prefiere más que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprenda, preferentemente consiste en, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

Además, es preferible que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tengan casi el mismo caudal de fluidez. Por consiguiente, es preferible que la diferencia entre el caudal de fluidez del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y la primera fracción de propileno (R-PP1) [MFR(Pre-R-PP) - MFR(Pre-R-PP1)] esté por debajo de +/- 2,5 g/10 min, más preferentemente +/- 2,0 g/10 min, aún más preferentemente +/- 1,5 g/10 minutos. De este modo, en una realización, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tienen un caudal de fluidez MRR_2 (230 °C) dentro del intervalo de 3,0 a 8,5 g/10 minutos.

El contenido de comonomero tiene un impacto también sobre el contenido soluble en xileno. Por consiguiente, es preferible que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tenga un contenido soluble en xileno (XCS) dentro del intervalo de un 3,0 a un 15,0 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 3,5 a un 12,0 % en peso, y/o el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tenga un contenido soluble en xileno frío (XCS) dentro del intervalo de un 4,0 a un 15,0 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 4,5 a un 12,0 % en peso.

La presente invención no solo va destinada al presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sino también a películas no orientadas formadas a partir del mismo. Por consiguiente, en una realización adicional, la presente invención va destinada a películas no orientadas, como películas moldeadas o películas sopladas, por ejemplo, películas sopladas enfriadas al aire, que comprenden al menos un 70,0 % en peso, que comprenden preferentemente al menos un 80,0 % en peso, más preferentemente al menos un 90,0 % en peso, aún más preferentemente que comprenden al menos el 95,0 % en peso, aún más preferentemente que comprenden al menos un 99,0 % en peso, del presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

Uno distingue entre películas orientadas y no orientadas (véase por ejemplo el manual de polipropileno, Nello Pasquini, 2ª edición, Hanser). Normalmente, las películas orientadas son películas orientadas monoaxial y biaxialmente, mientras que las películas no orientadas son películas moldeadas o sopladas. Por consiguiente, una película no orientada no se extrae de manera intensiva en la dirección de la máquina y/o la dirección transversal como se hace por medio de las películas orientadas. De este modo, la película no orientada de acuerdo con la presente invención no es una película orientada monoaxial y biaxialmente. Preferentemente, la película no orientada de acuerdo con la presente invención es una película soplada o una película moldeada.

En una realización específica, la película orientada es una película moldeada o una película soplada enfriada al aire.

Preferentemente, la película no orientada tiene un espesor de 10 a 1000 μm , más preferentemente de 20 a 700 μm , como de 40 a 500 μm .

5 La presente invención también va destinada al uso del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) en la fabricación de películas no orientadas, tales como películas moldeadas o películas sopladas, por ejemplo, películas sopladas enfriadas al aire.

10 Además, la presente invención va destinada a una película esterilizada o esterilizable, tal como una película no orientada esterilizable o esterilizada. Más preferentemente, la invención va destinada a recipientes, es decir, bolsas, especialmente a recipientes esterilizados o esterilizables, es decir, bolsas, que comprende, preferentemente que consiste en, la película (no orientada) que se define en la presente memoria. El recipiente, en particular, es una bolsa. Además dicho recipiente, es decir, la bolsa, se ha sometido preferentemente a un tratamiento de esterilización.

15 Además de esto, La presente invención va destinada además al uso del copolímero de propileno heterofásico como se define en la presente memoria para mejorar el equilibrio entre suavidad y turbidez de una película no orientada. En particular, la mejora se logra cuando el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

20 a) un módulo de flexión medido de acuerdo con ISO 178 dentro del intervalo de 450 a 800 MPa, preferentemente dentro del intervalo de un 480 a 650 MPa y lo más preferentemente dentro del intervalo de 500 a 650 MPa, y/o
b) una turbidez de acuerdo con ASTM D 1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor $\leq 50,0\%$, preferentemente dentro del intervalo de un 10,0 a un 50,0 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 25,0 a un 50,0 %.

25 Adicionalmente, o como alternativa, la mejora se logra cuando el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

30 a) una transparencia de acuerdo con ASTM D1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor de al menos un 75,0 %, preferentemente dentro del intervalo de un 75,0 a un 95,0 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 75,0 a un 90,0 % en peso, y/o
b) una claridad de acuerdo con ASTM D1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor de al menos un 90,0 %, preferentemente dentro del intervalo de un 90,0 a un 99,0 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 92,0 a un 98,0 %.

35 Por ejemplo, la mejora se logra cuando el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

40 a) un módulo de flexión medido de acuerdo con ISO 178 dentro del intervalo de 450 a 800 MPa, preferentemente dentro del intervalo de un 490 a 650 MPa y lo más preferentemente dentro del intervalo de 500 a 650 MPa, y
b) una turbidez de acuerdo con ASTM D 1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor $\leq 50,0\%$, preferentemente dentro del intervalo de un 10,0 a un 50,0 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 25,0 a un 50,0 %, y
c) una transparencia de acuerdo con ASTM D1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor de al menos un 75,0 %, preferentemente dentro del intervalo de un 75,0 a un 95,0 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 75,0 a un 90,0 %, y
45 b) una claridad de acuerdo con ASTM D1003-00 medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor de al menos un 90,0 %, preferentemente dentro del intervalo de un 90,0 a un 99,0 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 92,0 a un 98,0 %.

50 Adicionalmente, o como alternativa, la mejora se logra cuando el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

55 c) una turbidez antes de esterilización determinada de acuerdo con ASTM D 1003-00 medida en una película moldeada de 50 μm menor de un 5 %, preferentemente menor de un 3 %, y/o
d) una turbidez tras esterilización determinada de acuerdo con ASTM D 1003-00 medida en una película moldeada de 50 μm menor de un 10 % preferentemente menor de un 6 %.

60 El presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se produce preferentemente en un proceso de multietapa que comprende al menos dos reactores conectados en serie con un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en dicha matriz (M),

65 Además, la relación en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) preferentemente de 20:80 a 80:20, más preferentemente de 25:75 a 75:25, aún más preferentemente de 30:70 a 70:30.

Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene por medio de un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

- 5 (a) polimerizar en un primer reactor propileno y etileno y etileno y/o una α -olefina C_4 a C_8 obteniéndose de este modo una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),
- (b) transferir dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) a un segundo reactor,
- (c) polimerizar en dicho segundo reactor en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) propileno y etileno y/o una α -olefina C_4 a C_8 obteniéndose una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) a partir de la matriz (PP),
- 10 (d) transferir dicha matriz (M) a un tercer reactor,
- (e) polimerizar en dicho tercer reactor en presencia de la matriz (M) propileno y etileno y/o α -olefina C_4 a C_8 obteniéndose un copolímero de propileno elastomérico (E), formando dicha matriz (M) y dicho copolímero de propileno elastomérico (E) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

15 Para realizaciones preferidas del copolímero de propileno heterofásico (HECO), el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y el copolímero elastomérico (E) se hace referencia las definiciones anteriormente aportadas.

20 La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en al menos dos, tal como tres, reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente proceso comprende al menos un primer reactor, un segundo reactor y opcionalmente un tercer reactor. La expresión "proceso de polimerización" indica que tiene lugar la polimerización principal. De este modo, en caso de que el proceso consista en tres reactores de polimerización, la definición no excluye la opción de que el proceso total comprenda por ejemplo una etapa de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. La expresión "consiste en" es únicamente una formulación cerrada a la vista del proceso de polimerización principal.

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

El segundo reactor y el tercer reactor son preferentemente reactores en fase gas. Dichos reactores en fase gas pueden ser reactores de lecho fluido o mecánicamente mezclado. Preferentemente, los reactores en fase gas comprenden un reactor de lecho fluido mecánicamente agitado con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. De este modo, se aprecia que el reactor en fase gas es un reactor de tipo lecho fluidizado preferentemente con un agitador mecánico.

De este modo, en una realización preferida, el primer reactor es un reactor en suspensión, tal como un reactor de bucle, mientras que el segundo reactor y el tercer reactor (R3) son reactores en fase gas (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso se usan al menos tres, preferentemente tres reactores de polimerización, concretamente un reactor en suspensión, tal como un reactor de bucle, un primer reactor en fase gas y un segundo reactor en fase gas están conectados en serie. Si se requiere, antes del reactor en suspensión, se coloca un reactor de pre-polimerización.

Un proceso de multietapa preferido es un proceso de "bucle-fas-gas", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito por ejemplo, en la bibliografía de patente, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315.

Un proceso de suspensión-fase gas apropiado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

Preferentemente, en el presente proceso para la producción del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) como se ha definido anteriormente las condiciones para el primera reactor, es decir, el reactor en suspensión, tal como un reactor de bucle, pueden ser las siguientes:

- la temperatura se encuentra en el intervalo de 50 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, más preferentemente entre el 68 y 95 °C,
- la presión está dentro del intervalo de al menos 20 bares a 80 bares, preferentemente entre 40 y 70 bares,
- 60 - se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de manera conocida de por sí.

Posteriormente, la mezcla de reacción del primer reactor se transfiere al segundo reactor, es decir, un reactor en fase gas, en el que las condiciones son preferentemente las siguientes:

- 65 - la temperatura se encuentra en el intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de al menos 5 bares a 50 bares, preferentemente entre 15 y 35 bares,

- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de manera conocida de por sí.

La condición del tercer reactor es similar al segundo reactor.

- 5 El tiempo de residencia puede variar en las tres zonas del reactor.

10 En una realización del proceso para la producción del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) el tiempo de residencia en el reactor en masa, por ejemplo, de bucle está dentro del intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo de 0,15 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en el reactor en fase gas generalmente es de 0,2 a 6,0 horas, tal como de 0,5 a 4,0 horas.

15 Si se desea, la polimerización se puede llevar a cabo de manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor, es decir, en el reactor en suspensión, tal como en el reactor de bucle, y/o en modo condensado en los reactores en fase gas.

15 Preferentemente, el proceso comprende también la prepolimerización con el sistema de catalizador, como se describe en más detalle a continuación, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donante externo y opcionalmente un cocatalizador.

20 En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad menor de otros reaccionantes y opcionalmente componentes inertes disueltos en la misma.

25 Normalmente, la reacción de prepolimerización se lleva a cabo a una temperatura de 10 a 60 °C, preferentemente de 15 a 50 °C, y más preferentemente de 20 a 45 °C.

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

35 Los componentes de catalizador se introducen todos preferentemente en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se pueden alimentar por separado, resulta posible que únicamente una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de prepolimerización y la parte restante en etapas de polimerización posteriores. También en dichos casos es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización que se obtenga una reacción de polimerización suficiente en la misma.

40 Es posible añadir otros componentes también a la etapa de prepolimerización. Por lo tanto, se puede añadir hidrógeno en la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como se sabe en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran unas a otras o a las paredes del reactor.

45 El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción se encuentra dentro de la experiencia de la técnica.

De acuerdo con la invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene por medio de un proceso de polimerización de multietapa, como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador.

50 Como se ha comentado anteriormente en el proceso específico para la preparación del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) como se ha definido anteriormente, se debe usar un catalizador específico Ziegler-Natta (ZN-C). Por consiguiente, ahora se describe con detalle el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C).

55 El catalizador usado en la presente invención es un catalizador Ziegler-Natta sólido (ZN-C), que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, tal como titanio, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC), tal como magnesio, y un donante interno (ID) que es un compuesto no ftálico, preferentemente un éster de ácido no ftálico, aún más preferentemente un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos como se describe con más detalle a continuación. Por lo tanto, el catalizador está completamente libre de compuestos ftálicos. Además, el catalizador sólido está libre de cualquier material de soporte externo, tal como sílice o MgCl₂, pero el catalizador está autosoportado.

60 El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se puede definir de forma adicional por el medio tal y como se obtiene. Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferentemente por medio de un proceso que comprende las etapas de

65

a)

- 5 a₁) proporcionar una solución de al menos un compuesto de alcoxi de metal del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y un alcohol (A) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto de éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;
- o
- 10 a₂) una solución de al menos un compuesto alcoxi de metal del Grupo 2 (Ax') que es el producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y una mezcla de alcoholes del alcohol (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;
- o
- 15 a₃) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto alcoxi del Grupo 2 (Ax) y un compuesto alcoxi de metal del Grupo 2 (Bx) que es el producto de reacción del compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y el alcohol monohídrico, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; y
- b) añadir dicha solución de la etapa a) a al menos un compuesto (TC) del metal de transición del Grupo 4 a 6 y
- 15 c) obtener partículas de componente de catalizador sólido,
- y añadir un donante de electrones internos no ftálico (ID) en cualquier etapa antes de la etapa c).
- 20 El donante interno (ID) o el precursor del mismo se añade preferentemente a la solución de la etapa a).
- De acuerdo con el procedimiento anterior el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se puede obtener por medio de un método de precipitación o por medio de un método de emulsión (sistema de dos fases líquido/líquido)-solidificación dependiendo de las condiciones físicas, especialmente la temperatura de las etapas b) y c).
- 25 En ambos métodos (precipitación o emulsión-solidificación) la química del catalizador es la misma.
- En el método de precipitación se lleva a cabo la combinación de la solución de la etapa a) con al menos un compuesto de metal de transición (TC) de la etapa b) y se mantiene toda la mezcla de reacción a al menos 50 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 55 a 110 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 70 a 100 °C, para garantizar la precipitación completa del componente de catalizador en forma de partículas sólidas (etapa c).
- 30 En el método de emulsión-solidificación de la etapa b) la solución de la etapa a) se añade normalmente a al menos un compuesto de metal de transición (TC) a baja temperatura, tal como de -10 a menos de 50 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene normalmente en un valor de -10 a menos de 40 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Las gotas de la fase dispersada de la emulsión forman la composición del catalizador activo. De manera apropiada, la solidificación (etapa c) de las gotas se lleva a cabo por medio de calentamiento de la emulsión a una temperatura de 70 a 150 °C, preferentemente de 80 a 110 °C.
- 40 El catalizador preparado por medio del método de emulsión-solidificación se usa preferentemente en la presente invención.
- En una realización preferida en la etapa a) se usa la solución de a₂) o a₃), es decir una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx).
- 45 Preferentemente, el metal del Grupo 2 (MC) es magnesio.
- Los compuestos alcoxi de magnesio (Ax), (Ax') y (Bx) se pueden preparar *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador, etapa a), por medio de reacción del compuesto de magnesio con el(los) alcohol(es) como se ha descrito anteriormente, o dichos compuestos alcoxi de magnesio pueden ser compuestos alcoxi de magnesio preparados por separado o pueden estar incluso comercialmente disponibles como compuestos alcoxi de magnesio y usarse como tal en el proceso de preparación del catalizador de la invención.
- 50 Los ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son monoéteres de alcoholes dihidricos (monoéteres de glicol). Los alcoholes preferidos (A) son monoéteres de glicol C₂ a C₄, en los que los restos de éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y éter 1,3-propilen-glicol-monobutílico, 3-butoxi-2-propanol, prefiriéndose particularmente 2-(2-etilhexiloxi)etanol y éter 1,3-propilen-glicol-monobutílico, 3-butoxi-2-propanol.
- 55 Los alcoholes monohídricos ilustrativos (B) son de fórmula ROH, siendo R es un residuo de alquilo C₆-C₁₀ de cadena lineal o ramificada. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexano u octanol.
- 60 Preferentemente, la mezcla de compuestos de alcoxi Mg (Ax) y (Bx) o la mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, se usan y emplean en una relación molar de Bx:Ax de 8:1 a 2:1, más preferentemente de 5:1 a 3:1.
- 65 Los compuestos de alcoxi magnesio pueden ser un producto de reacción del(de los) alcohol(es), 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 alquilo C₁-C₂₀ iguales o diferentes, preferentemente alquilo C₂-C₁₀. Los compuestos de alquilo-alcoxi magnesio típicos, cuando se usan, son butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octóxido de octil magnesio. Preferentemente, se usan 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 del alcohol (A) y el alcohol (B) también con un poli(alcohol hídrico) (C) de fórmula R''(OH)_m para obtener dichos compuestos de alcóxido de magnesio. Los poli(alcoholes hídricos) preferidos, si se usan, son alcoholes, en los que R'' es un residuo de hidrocarburo, C₂ a C₁₀ cíclico o ramificado de cadena lineal, y m es un número entero de 2 a 6.

Los compuestos de alcoxi magnesio de la etapa a) están seleccionados, de este modo, a partir del 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 se puede usar una mezcla de dihaluro de magnesio y dialcóxido de magnesio.

Los disolventes a emplear para la preparación del presente catalizador pueden estar seleccionados entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos de cadena lineal, cíclicos y ramificados con 5 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 5 a 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Los disolventes apropiados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Se prefieren de forma particular hexanos y pentanos.

Normalmente, el compuesto de Mg proporcionó una solución de un 10 a un 50 % en peso en un disolvente como se ha indicado con anterioridad. Un compuesto de Mg comercialmente disponible típico, especialmente soluciones de dialquil magnesio son soluciones de un 20 - 40 % en peso en tolueno o heptanos.

La reacción para la preparación del compuesto de alcoxi magnesio se puede llevar a cabo a una temperatura de 40 °C a 70 °C. La temperatura más apropiada está seleccionada dependiendo del compuesto de Mg y el(los) alcohol(es) usado(s).

El compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 es preferentemente un compuesto de titanio, lo más preferentemente un haluro de titanio, tal como TiCl₄.

El donante interno (ID) usado en la preparación del catalizador usado en la presente invención está seleccionado preferentemente a partir de (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos. Los donantes especialmente preferidos son diéteres de ácidos dicarboxílicos mono-insaturados, en particular ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexen-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualesquiera derivados y/o mezclas de los mismos. Los ejemplos preferidos son por ejemplo maleatos sustituidos y citraconatos, lo más preferentemente citraconatos.

En el método de emulsión, el sistema de dos fases líquido-líquido puede estar formado por medio de agitación simple y adición opcional (además) de disolvente(s) y aditivos, tales como el agente de minimización de turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizadores de emulsión, tales como tensioactivos, que se usan de manera conocida en la técnica por facilitar la formación y/o por estabilizar la emulsión. Preferentemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Se prefieren de forma particular (met)acrilatos C₁₂ a C₂₀ tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato y mezclas de los mismos. El agente de minimización de turbulencia (TMA), si se utiliza, está seleccionado preferentemente entre polímero de α-olefina monómeros con 6 a 20 átomos de carbono, tales como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dodeceno o mezclas de los mismos. Lo más preferentemente es polideceno.

El producto sólido en forma de partículas obtenido por medio del método de precipitación o emulsión-solidificación se puede lavar al menos una vez, preferentemente al menos dos veces, lo más preferentemente al menos tres veces con hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, preferentemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador se puede secar de forma adicional, tal como por medio de evaporación o lavado instantáneo con nitrógeno, o se puede someter a suspensión hasta un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

El catalizador de Ziegler-Natta obtenido finalmente, de manera deseable, está en forma de partículas que generalmente tienen un intervalo de tamaño 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 por debajo de 20 g/m², más preferentemente de 10 g/m². Normalmente, la cantidad de Ti es de un 1 a un 6 % en peso, Mg de un 10 a un 20 % en peso y de donante de un 10 a un 40 % en peso de la composición de catalizador.

La descripción detallada de la preparación de catalizadores se divulga en los documentos WO 2012/007430, EP2610271, EP 261027 y EP2610272.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se usa preferentemente en asociación con un cocatalizador de alquil aluminio

y opcionalmente donantes externos.

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



en la que R^a , R^b y R^c indican un radical de hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en el que p y q son números que varían de 0 a 3 con su suman $p + q$ siendo igual o menor que 3. R^a , R^b y R^c se pueden escoger independientemente uno de otro y pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos específicos de dichos silanos son (*tert*-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂, o de fórmula general



en la que R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y representar un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

R^3 y R^4 están seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere de forma particular que R^3 y R^4 estén seleccionados de forma independiente entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, isopentilo, *tert*-butilo, *tert*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferentemente tanto R^1 como R^2 son iguales, aún más preferentemente tanto R^3 como R^4 son un grupo etilo.

De forma especialmente preferida, los donantes externos (ED) son un donante de pentil dimetoxi silano (donante-D) o el donante de ciclohexil-metil dimetoxi silano (Donante-C), prefiriéndose el último.

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

Ventajosamente, el trietil aluminio (TEAL) tiene un contenido de hidruro, expresado como AlH₃, menor de un 1,0 % en peso con respecto al trietil aluminio (TEAL). Más preferiblemente, el contenido de hidruro es menor de un 0,5 % en peso y lo más preferentemente el contenido de hidruro es menor de un 0,1 % en peso.

Preferentemente, la relación entre el co-catalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] y/o la relación entre el co-catalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] se debería escoger con precaución.

Por consiguiente,

(a) la relación molar de co-catalizador (Co) con respecto a donante externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45, preferentemente está dentro del intervalo del 5 a 35, más preferentemente dentro del intervalo de 5 a 25; y, opcionalmente

(b) la relación molar de co-catalizador (Co) con respecto a compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar dentro del intervalo de más de 80 a 500, preferentemente dentro del intervalo de 100 a 400, aún más preferentemente dentro del intervalo de 120 a 350.

A continuación, la presente invención se ilustra de forma adicional por medio de los ejemplos.

Ejemplos

1. 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 siguientes ejemplos, a menos que se defina lo contrario. Cálculo del contenido de comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

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

en la que

- 5 w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),
w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),
C(PP1) es el contenido de comonómero [en % en moles] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),
C(PP) es el contenido de comonómero [en % en moles] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
10 C(PP2) es el contenido de comonómero calculado [en % en moles] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

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

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

15 en la que

- w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),
w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),
20 XS(PP1) es el contenido soluble en xileno frío (XCS) [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),
X(PS) es el contenido de soluble en xileno frío (XCS) [en % en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
XS(PP2) es el contenido soluble en xileno frío (XCS) [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente.

25 Cálculo del caudal de fluidez MFR_2 (230 °C) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

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

30 en la que

- w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),
w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),
35 MFR(PP1) es el caudal de fluidez MFR_2 (230 °C) [en g/10min] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),
MFR(PP) es el caudal en masa fundida MFR_2 (230 °C) [en g/10min] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
MFR(PP2) es el caudal de fluidez calculado MFR_2 (230 °C) [en g/10min] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

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

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

45 en la que

- w(PP) es la fracción en peso [en % en peso] de copolímero de propileno aleatorio (R-PP), es decir, el polímero producido en el primer y segundo reactor (R1 + R2),
w(E) es la fracción en peso [en % en peso] de copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, el
50 polímero producido en el tercer y cuarto reactor (R3 + R4)
C(PP) es el contenido de comonómero [en % en moles] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), es decir, el contenido de comonómero [en % en peso] del polímero producido en el primer y segundo reactor (R1 + R2),
C(RAHECO) es el contenido de comonómero [en % en moles] de copolímero de propileno, es decir, el contenido de comonómero [en % en moles] del polímero obtenido tras polimerización en el cuarto reactor (R4),
55 C(E) es el contenido de comonómero calculado [en % en moles] de copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, el polímero producido en el tercer y cuarto reactor (R3 + R4).

Se mide **MFR₂ (230 °C)** de acuerdo con ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

Quantificación de la microestructura mediante espectroscopia de RMN

5 Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de secuencias de comonomero de los polímeros. Se registraron espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando una sonda de
10 cabecera ampliada de 10 mm optimizada con ¹³C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d₂ (TCE-d₂) junto con cromo-(III)-acetilacetato (Cr(acac)₃) dando como resultado una solución de 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó
15 adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación por pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclaje de 1 s y 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 adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro. Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de ¹³C{¹H}, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios. Se referenciaron indirectamente todos los desplazamientos químicos con respecto al grupo de metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30.00 ppm usando el
20 desplazamiento químico del disolvente. El presente enfoque permitió la referencia comparable incluso cuando la presente unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características que correspondieron a la incorporación de etileno Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

30 Con señales características que correspondían a regio defectos 2,1 observados (como se describen 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 región defectos sobre determinadas propiedades. No se observaron las señales características que correspondían a otros tipos de regio-defectos.

35 Se cuantificó la fracción de comonomero usando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) a través de la integración de señales múltiples a través de toda la región espectral en el espectro de ¹³C{¹H}. Este método se escogió por su naturaleza robusta y la capacidad de dar cuenta de la presencia de regio-defectos cuando sea necesario. Las regiones internas se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenido de comonomero encontrado.

40 Para los sistemas en los cuales únicamente se observó etileno aislado en las secuencias de PPEPP, se modificó el método de Wang et al. para reducir la influencia de las integrales no nulas de los sitios que se sabe que no están presentes. Este enfoque redujo la sobreestimación del contenido de etileno para dichos sistemas y se logró por medio de la reducción del número de sitios usados para determinar el contenido absoluto de etileno como:

$$45 \quad E = 0,5 (S_{\beta\beta} + S_{\beta\gamma} + S_{\beta\delta} + 0,5 (S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\gamma}))$$

A través del uso de este conjunto de sitios la correspondiente ecuación de señal se convierte en:

$$50 \quad E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$$

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

55 Se calculó la incorporación de comonomero en porcentaje en moles a partir de la fracción en moles:

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

Se calculó la incorporación de comonomero en porcentaje en peso a partir de la fracción en moles:

$$60 \quad E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$$

Se determinó la distribución de secuencia del comonomero a nivel de triada usando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982) 1150). Se escogió el presente método por su naturaleza robusta y regiones de integración ligeramente ajustadas para aumentar la aplicabilidad a un amplio intervalos de contenidos de comonomero.

Se calculó el contenido relativo de incorporación de etileno aislado con respecto a etileno en forma de bloques a partir de la distribución de secuencias de triada usando la siguiente relación (ecuación (I)):

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

en la que

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

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

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

fEEE es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra. Se mide la viscosidad intrínseca de acuerdo con DIN ISO 1628/1, Octubre 1999 (en Decalina a 135 °C).

Contenido de solubles en xileno (XCS, % en peso): Se determina el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) a 25 °C de acuerdo con ISO 16152; 1ª edición; 01-07-2005. La parte que permanece insoluble es la fracción insoluble en xileno frío (XCI).

La fracción extraíble en hexano se determina de acuerdo con el método FDA (registro federal, título 21, capítulo 1, parte 177, sección 1520, s. Anexo B) sobre película moldeadas de espesor de 100 µm producidas sobre una línea de película moldeada monocapa con una temperatura de fusión de 220 °C y una temperatura de rodillo de enfriamiento de 20 °C. Se llevó a cabo la extracción a una temperatura de 50 °C y un tiempo de extracción de 30 minutos.

Temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), Temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): medidos con un instrumento de calorimetría de barrido diferencial (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. DSC se opera de acuerdo con ISO 11357-3: 1999 en un ciclo de calentamiento/enfriamiento/calentamiento con una tasa de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperaturas de +23 a +210 °C. Se determinan la temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) a partir de la etapa de enfriamiento, al tiempo que se determinan la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) a partir de la segunda etapa de calentamiento.

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

Se determina el módulo de tracción en la dirección de la máquina y en la dirección transversal de acuerdo con ISO 527-3 a 23 °C sobre películas moldeadas de 50 µm de espesor producidas en una línea de película moldeada monocapa con una temperatura de fusión de 220 °C y una temperatura de rodillo de enfriamiento de 20 °C. Se llevó a cabo el ensayo a una velocidad de cruceta de 1 mm/min.

Energía de penetración total:

Se determina la resistencia a impacto de las películas por medio del método "Dynatest" de acuerdo con ISO 7725-2 sobre películas tal y como se describe para el módulo de tracción. El valor "Wrotura" [J/mm] representa la energía de penetración total por mm de espesor que la película puede absorber antes de la rotura. Cuanto mayor es este valor, las tenaz es el material.

La Transparencia, turbidez y claridad se determinaron de acuerdo con ASTM D1003-00 sobre placas de 60x60x1 mm³ moldeadas por inyección en línea con EN ISO 1873-2 usando una temperatura de fusión de 200 °C y sobre películas moldeadas de 50 µm de espesor producidas sobre una línea de película moldeadas de monocapa con una temperatura de fusión de 220 °C y una temperatura de rodillo de enfriamiento de 20 °C.

Módulo de flexión: Se determinó el módulo de flexión plegado de 3 puntos de acuerdo con ISO 178 en barras de ensayo de 80x10x4 mm³ moldeadas por inyección a 23 °C de acuerdo con EN ISO 1873-2.

Se determina la resistencia en probeta entallada de Charpy de acuerdo con ISO 179 1eA a 23 °, y a -20 °C usando barras de ensayo de 80x10x4 mm³ moldeadas por inyección según EN ISO 1873-2.

Se llevó a cabo la esterilización con vapor en una máquina serie Systec D (Syste Inc., EE.UU.). Se calentaron las muestras a una tasa de calentamiento de 5 °C/minuto partiendo de 23 °C. Tras mantener durante 30 minutos a 121 °C, se retiraron inmediatamente del esterilizador de vapor y se almacenaron a temperatura ambiente hasta el procesamiento posterior.

2. Ejemplos

Se preparó el catalizador usado para los procesos de polimerización para los copolímeros de propileno heterofásicos (RAHECO) de los ejemplos de la invención (IE) como se muestra a continuación:

Sustancias químicas usadas:

solución al 20 % en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), proporcionado 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
 tolueno, proporcionado por Aspokem
 Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik
 Heptano, proporcionado por Chevron

Preparación de un compuesto de alcoxi Mg

Se preparó una solución de alcóxido de Mg mediante adición, con agitación (70 rpm) en 11 kg de una solución al 20 % en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et)), una mezcla de 4,7 kg de 2-etilhexanol y 1,2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Durante la adición, se mantuvieron los contenidos del reactor por debajo de 45 °C. Tras completar la adición, se continuó la homogeneización (70 rpm) de la mezcla de reacción a 60 °C durante 30 minutos. Tras enfriar a temperatura ambiente se añadieron 2,3 kg de donante bis(2-etilhexil)citraconato a la solución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. Se continuó la mezcla durante 15 minutos bajo agitación (70 rpm).

Preparación de un componente de catalizador sólido

Se añadieron 20,3 kg de TiCl₄ y 1,1 kg de tolueno a un reactor de acero inoxidable de 20 l. Bajo mezcla de 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0 °C, se añadieron 14,5 kg de compuesto de alcoxi 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 tras 1 hora de mezcla a 0 °C, se elevó la temperatura de la emulsión formada a 90 °C en 1 hora. Tras 30 minutos, se detuvo la mezcla, se solidificaron las gotas de catalizador y se permitió la sedimentación de las partículas de catalizador formadas. Tras deposición (1 hora), se sometió el líquido sobrenadante a sifonado. A continuación, se lavaron las partículas de catalizador con 45 kg de tolueno a 90 °C durante 20 minutos seguido de dos lavados con heptano (30 kg, 15 minutos). Durante el primer lavado con heptano, se disminuyó la temperatura a 50 °C y durante el segundo lavado a temperatura ambiente.

El catalizador obtenido de este modo se usó junto con trietil-aluminio (TEAL) como co-catalizador y ciclohexilmetil metoxi silano (Donante-C) como donante.

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

El catalizador usado en los procesos de polimerización del ejemplo comparativo (CE1) fue el catalizador de la sección de ejemplos del documento WO 2010009827 A1 (véanse páginas 30 y 31) junto con trietil-aluminio (TEAL) como co-catalizador y dicio pentil dimetoxi silano (Donante-D) como donante.

Tabla 1: Condiciones de polimerización

		IE 1	IE 2	IE 3	CE 1
TEAL/Ti	[mol/mol]	302	220	215	200
donante/TEAL	[mol/mol]	7,5	6,1	6,2	6,5
Temperatura	[°C]	20	31	29	31
Bucle					
Temperatura	[°C]	70	70	70	70
Separación	[%]	26	33	34	29
Relación H2/C3	[mol/kmol]	0,6	0,5	0,5	1,1
Relación C2/C3	[mol/kmol]	4,7	5,7	5,7	5,5
MFR ₂	[g/10min]	3,9	4,0	4,2	3,5
XCS	[% en peso]	4,8	9,8	9,6	8,5
contenido de C2	[mol-%]	3,3	4,4	4,0	3,1
GPR 1					

(continuación)

		IE 1	IE 2	IE 3	CE 1
Temperatura	[°C]	80	80	80	80
Presión	[kPa]	2001	2500	2500	2257
Separación	[%]	61	54	54	57
Relación H2/C3	[mol/kmol]	9,0	7,8	6,2	25,0
Relación C2/C3	[mol/kmol]	35,0	26,3	26,3	37,8
MFR ₂	[g/10min]	3,5	6,3	3,5	4,7
XCS	[% en peso]	7,1	8,1	8,4	6,2
contenido de C2	[mol-%]	5,5	6,0	5,5	5,6
GPR 2					
Temperatura	[°C]	75	75	75	75
Separación	[%]	13	13	12	13
Relación C2/C3	[mol/kmol]	494	555	537	517
Relación H2/C2	[mol/kmol]	516	502	470	500
MFR ₂	[g/10min]	4,1	4,9	3,8	4,6
XCS	[% en peso]	19,7	20,5	19,8	19,4
contenido de C2	[mol-%]	11,5	13,2	12,5	12,0
etileno C2 relación de H ₂ /C3 relación de hidrógeno / propileno relación C2/C3 relación etileno / propileno reactor en fase gas 1/2/3 GPR 1/2/3 Reactor bucle bucle					

Tabla 2: Propiedades

		IE 1	IE 2	IE 3	IE4	CE 1	EC2
Nucleación		no	no	no	sí	no	sí
MFR ₂	[g/10min]	4,1	4,9	3,8	3,8	4,6	4,6
Tm	[°C]	144,5	142,2	143,1	147,0	141,3	146,3
Tc	[°C]	104,9	104,3	105,1	115,9	103,2	115,5
Tg(1) de M	[°C]	-5,1	-4	-4,1	-3,0	-4,1	-3,2
Tg(2) de E	[°C]	-52,4	-56	-56	-56,1	-54,1	-53,3
C2 total	[mol-%]	11,5	13,2	12,5	12,5	12,0	12,0
XCS	[% en peso]	19,7	20,5	19,8	19,8	19,4	19,4
IV de XCS	[dl/g]	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
C2 de XCS	[mol-%]	39,7	41,9	40,8	40,8	39,0	39,0
C6 (FDA). 100 µm CF	[% en peso]	3,43	4,26	4,08	4,08	2,75	2,75
Flex. Mod. 23 °C	[MPa]	608	561	575	718	576	719
Charpy NIS. 23 °C	[kJ/m ²]	14,12	13,17	14,5	47,6	11,4	28,4
Charpy NIS. -20 °C	[kJ/m ²]	1,11	1,1	1,1	1,9	1,1	1,6
Turbidez (IM)	[%]	42	47	41	27	60	44
Transparencia (IM)	[%]	80	79	81	n.d.	79	n.d.
Claridad (IM)	[%]	93	94	95	n.d.	94	n.d.
Turbidez b.s (película)	[%]	1,2	1,0	1,2	n.d.	1,0	n.d.
Turbidez a.s (película)	[%]	2,4	3,9	3,9	n.d.	3,5	n.d.
Mod. Tens. (película, MD). 23 °C	[MPa]	330	322	335	n.d.	340	n.d.
Mod. Ten. (película, TD). 23 °C	[MPa]	368	290	306	n.d.	301	n.d.
Wrotura (Dynatest) 23 °C	[J/mm]	35,6	59,7	52,1	n.d.	52,2	n.d.

(continuación)

		IE 1	IE 2	IE 3	IE4	CE 1	EC2
Wrotura (Dynatest) 0 °C	[J/mm]	10,9	15,4	18,2	n.d.	15,9	n.d.

Todos los polvos poliméricos se sometieron a formación de compuestos en un dispositivo de extrusión de husillo gemelar en co-rotación Coperion ZSK 57 (para CE) a 220 °C con un 0,2 % en peso de Irganox B225 (1:1- mezcla de Irganox 1010 (Pentaeritritiltetraquis(3-(3',5'-di-*tert*.butil-4-hidroxitoluil)-propionato y tris (2,4-di-*t*-butilfenil) fosfato fosfito) de BASF AG, Alemania) y un 0,1 % en peso de estearato de calcio. IE4 y CE2 son las versiones nucleadas de IE3 y CE1, respectivamente, con un 0,2 % en peso de DMDBS (1,3: 2,4 di(metilbenciliden)sorbitol) comercialmente disponible como Millas 3988 de Milliken Chemical, Gent/Bélgica. Las abreviaturas "b.s" y "a.s." hacen referencia a estados antes y después de la esterilización.

Tabla 3: El contenido relativo de secuencias de etileno aislados y etileno en forma de bloques (I(E)) de fracción insoluble en xileno frío (XCI)

		IE 1	IE 2	IE 3	IE 4	CE 1
I(E) ¹⁾	[%]	57,2	n.d.	57,6	57,6	66,7
fEEE	[% en moles]	1,54	n.d.	1,63	1,63	1,05
fEEP	[% en moles]	1,09	n.d.	0,98	0,98	0,85
fPEP	[% en moles]	3,51	n.d.	3,54	3,54	3,8
¹⁾ $I(E) = \frac{fPEP}{(fEEE+fPEE+fPEP)} \times 100$						

Como se puede observar en la Tabla 2, los ejemplos de la invención muestran un equilibrio mejorado u optimizado de propiedades ópticas y mecánicas, es decir, un rendimiento óptico mejorado con nivel de tenacidad comparable (resp. suavidad). Cuando están sometidos a α -nucleación (IE 4), este equilibrio mejorado se retiene e incluso mejora; La Tabla 2 revela también que la resistencia a impacto de los ejemplos de la invención es comparable y se mejora más por medio de nucleación. Lo mismo se puede deducir a partir de la Figura 1, es decir, los ejemplos de la invención exhiben un equilibrio optimizado o mejorado de propiedades ópticas y mecánicas, es decir, un rendimiento óptico mejorado con nivel de suavidad comparable.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en dicha matriz (M), comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), aparte de propileno, etileno y/o α -olefinas C_4 a C_8 ,
 5 en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

10 a) un caudal de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 2,0 a 10,0 g/10 min,
 b) un contenido soluble en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) dentro del intervalo de un 16,0 a un 35,0 % en peso,
 c) un contenido de comonomero dentro del intervalo de un 8,5 a un 21,0 % en moles, y

15 en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene al menos dos temperaturas de transición vítrea $Tg(1)$ y $Tg(2)$, haciendo referencia la primera temperatura de transición vítrea $Tg(1)$ a la matriz (M) mientras que la segunda temperatura de transición vítrea $Tg(2)$ se refiere al copolímero de propileno elastomérico dispersado (E), en donde además la segunda temperatura de transición vítrea $Tg(2)$ cumple la inecuación (I),

$$20 \quad Tg(2) > 21,0 - 2,0 \times C(XCS) \quad (I)$$

en la que

25 $Tg(2)$ es la segunda temperatura de transición vítrea del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y $C(XCS)$ es el contenido de comonomero [en % en moles] de fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),
 en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está libre de ésteres de ácido ftálico así como también de sus respectivos productos de descomposición.

30 2. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la primera temperatura de transición vítrea $Tg(1)$ está por encima de la segunda temperatura de transición vítrea $Tg(2)$, siendo preferentemente la diferencia entre la primera temperatura de transición vítrea $Tg(1)$ y la segunda temperatura de transición vítrea $Tg(2)$ de al menos 40 °C.

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

(a) la primera temperatura de transición vítrea $Tg(1)$ está dentro del intervalo de -12 a +2 °C; y/o
 (b) la segunda temperatura de transición vítrea $Tg(2)$ está dentro del intervalo de más de -70 a menos de -20 °C.

40 4. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción soluble en xileno frío (XCS) tiene

45 i) un contenido de comonomero dentro del intervalo de un 33,0 a un 45,0 % en moles, y/o
 ii) una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con DIN ISO 1628/1, (en decalina a 135 °C) dentro del intervalo de 1,0 a 1,8 dl/g.

5. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene

50 i) un caudal de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 3,0 a 8,0 g/10 minutos, y/o
 ii) un contenido de comonomero dentro del intervalo de un 4,4 a un 7,3 % en moles.

55 6. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un contenido relativo de secuencias de etileno aislado con respecto a etileno en bloques $I(E)$ dentro del intervalo de un 50,0 a un 65,0 %, en donde el contenido $I(E)$ viene definido por la inecuación (II)

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

60 en la que

$I(E)$ es el contenido relativo de las secuencias de etileno aislado con respecto a etileno en forma de bloques [en

5];

fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la fracción insoluble en xileno frío (XCl) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);

5 fPEE es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la fracción insoluble en xileno frío (XCl) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);

fEEE es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la fracción insoluble en xileno frío(XCl) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)

10 en donde todas las concentraciones de secuencia están basadas en el análisis estadístico de triadas de los datos de RMN-¹³C.

15 7. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que los comonómeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y/o los comonómeros de copolímero de propileno elastomérico (E) son etileno y/o α -olefina C₄ a C₈.

20 8. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende de un 65,0 a un 88,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de polipropileno heterofásico (RAHECO), del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y de un 12,0 a un 35,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de polipropileno heterofásico (RAHECO), del copolímero de propileno elastomérico (E).

25 9. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende un agente de nucleación, preferentemente un agente de α -nucleación.

30 10. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está libre de compuestos ftálicos así como también de sus respectivos productos de descomposición.

35 11. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) ha sido polimerizado en presencia de

a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición de los Grupos 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y un donante interno (ID), en donde dicho donante interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferentemente es un éster de ácido no ftálico;

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

c) opcionalmente un donante externo (ED).

40 12. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la reivindicación 11, en el que

a) el donante interno (ID) está seleccionado entre malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y derivados y/o mezclas de los mismos opcionalmente sustituidos, preferentemente el donante interno (ID) es citraconato;

45 b) la relación molar de co-catalizador (Co) con respecto a donante externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.

50 13. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en dicha matriz (M), se produce en un proceso de multitapa que comprende al menos dos reactores conectados en serie.

14. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la reivindicación 13, en donde

55 (a) en un primer reactor se polimericen propileno y etileno y una α -olefina C₄ a C₈ obteniéndose una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

(b) transferir dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) a un segundo reactor,

60 (c) polimerizar en dicho segundo reactor, en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), propileno y etileno y/o una α -olefina C₄ a C₈ obteniéndose una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), formando dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) la matriz (R-PP),

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

(e) polimerizar en dicho tercer reactor en presencia de la matriz (M) propileno y etileno y/o α -olefina C₄ a C₈ obteniéndose un copolímero de propileno elastomérico (E), formando dicha matriz (M) y dicho copolímero de propileno elastomérico (E) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

65 15. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en

donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

- a) un módulo de flexión medido de acuerdo con ISO 178 dentro del intervalo de 480 a 800 MPa, y/o
 - 5 b) una transparencia de acuerdo con ASTM D1003-00, medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor, de al menos un 75,0 %, y/o
 - c) una turbidez de acuerdo con ASTM D 1003-00, medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor, de $\leq 50,0$ %, y/o
 - 10 d) una claridad de acuerdo con ASTM D1003-00, medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor, de al menos un 90,0 %.
16. Película no orientada que comprende copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
- 15 17. La película no orientada de acuerdo con la reivindicación 16, en donde la película es una película moldeada o una película soplada.
18. Un recipiente que comprende la película no orientada de acuerdo con las reivindicaciones 16 o 17.
- 20 19. Uso de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, para mejorar el equilibrio entre suavidad y turbidez de una película no orientada, en donde la mejora se logra cuando el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene
- a) un módulo de flexión medido de acuerdo con ISO 178 dentro del intervalo de 480 a 800 MPa, y
 - 25 b) una turbidez de acuerdo con ASTM D 1003-00, medida en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 1 mm de espesor, de $\leq 50,0$ %.

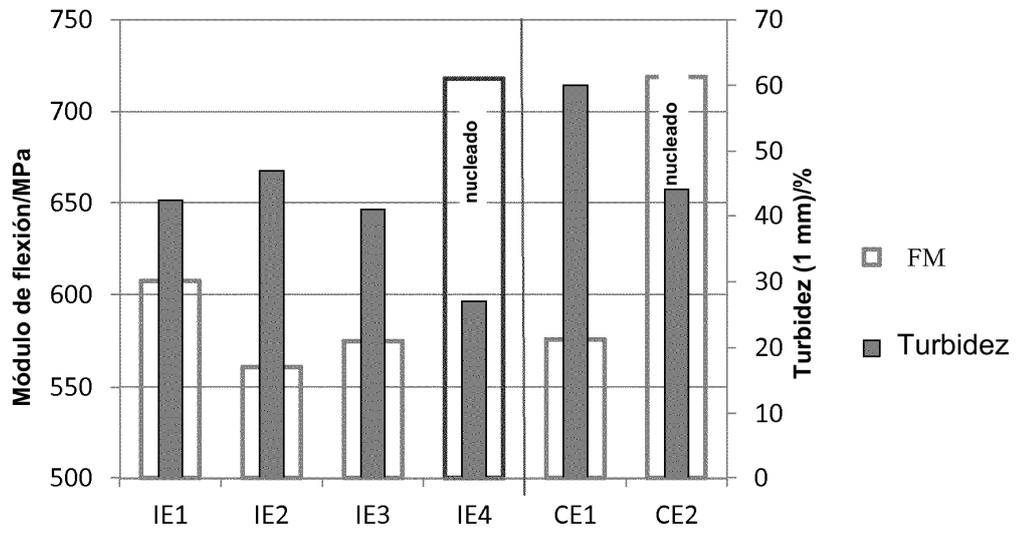


Fig. 1