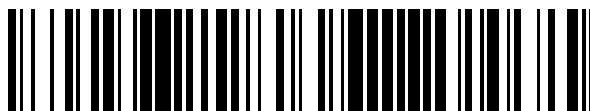


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 737**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/14** (2006.01)

**C08L 23/16** (2006.01)

**H01B 3/44** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2017 PCT/EP2017/061647**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.11.2017 WO17198633**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2017 E 17724530 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020 EP 3458514**

54 Título: **Composición blanda de polipropileno**

30 Prioridad:

**18.05.2016 EP 16170186**

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

**22.07.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;  
GITSAS, ANTONIOS;  
LESKINEN, PAULI;  
LILJA, JOHANNA;  
SANDHOLZER, MARTINA y  
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 774 737 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composición blanda de polipropileno

5 La presente invención se refiere a un nuevo copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), a un proceso para obtener dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y a una película, así como a un aislamiento de cable que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

10 Hay una tendencia creciente en la industria de los envases médicos a utilizar materiales de poliolefina como películas de polipropileno. Para aplicaciones médicas, el polímero debe impartir suficiente rigidez así como una alta resistencia al impacto al material de envasado final en el que la blandura en lugar de la rigidez es un requisito clave. Por supuesto, estos productos médicos también deben ser esterilizables.

15 Se sabe que la resistencia al impacto del polipropileno se puede mejorar dispersando una fase de caucho dentro de la matriz polimérica, obteniendo así una composición de polipropileno heterofásico. En particular, los polímeros de propileno heterofásicos (polímeros de propileno modificados respecto al impacto) proporcionan una alta resistencia al impacto si la cantidad de caucho dispersado dentro de la matriz es suficientemente alta, por ejemplo al menos 10,0 % en peso o incluso al menos 15,0 % en peso.

20 En el campo de los envases médico, se requieren materiales blandos con buenas propiedades ópticas en combinación con buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, ha resultado que las propiedades de los sistemas heterofásicos estándar cambian significativamente después del tratamiento de esterilización, que es un requisito esencial para aplicaciones médicas (véase por ejemplo el documento WO2013/092620) Normalmente, las propiedades ópticas, como la opacidad, así como las propiedades mecánicas, como la blandura, están afectadas y  
25 no son deseables.

Se descubrió que los copolímeros de propileno heterofásicos aleatorios (RAHECO) son una clase generalmente adecuada de polímeros de base blanda aplicables para aplicaciones de película colada y soplada. Los copolímeros de propileno heterofásicos aleatorios (RAHECO) se caracterizan por un módulo de flexión muy bajo. Sin embargo,  
30 los copolímeros de propileno heterofásicos aleatorios (RAHECO) existentes aplicables para aplicaciones de película se preparan en presencia de catalizadores que comprenden ésteres de ácido ftálico como donadores internos. Como en el área médica el cumplimiento de REACH es de especial importancia, se debe evitar la aplicación de compuestos nocivos para la salud y el medio ambiente, como los ésteres de ácido ftálico.

35 Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un copolímero de propileno heterofásico aleatorio (RAHECO) aplicable para aplicaciones de película que esté libre de derivados de éster de ácido ftálico y muestre propiedades ópticas y mecánicas mejoradas antes y después de la esterilización.

40 El hallazgo de la presente invención es proporcionar un copolímero de propileno heterofásico aleatorio (RAHECO) en el que el copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en la matriz (M) del copolímero heterofásico tenga un contenido de comonomero bastante bajo y un contenido relativo específico de secuencias de etileno aisladas en bloques. Además, el hallazgo de la presente invención es que el copolímero de propileno heterofásico aleatorio (RAHECO) debe producirse en presencia de un catalizador Ziegler-Natta que contiene un donador interno (ID) que  
45 no pertenece a la clase de derivados de éster de ácido ftálico. Un copolímero de propileno heterofásico aleatorio (RAHECO) que cumple los requisitos descritos anteriormente muestra un equilibrio mejorado entre las propiedades ópticas y mecánicas antes y después de la esterilización.

50 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), dicho 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), en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

a) un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,5 a 12,0 g/10 min,

55 b) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) determinada de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo de 38,0 a 50,0 % en peso, teniendo dicha fracción soluble en xileno en frío (XCS) un contenido de comonomero inferior al 36,0 % en moles,

y en el que además

60 la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un contenido relativo de secuencias de etileno aisladas en bloques (I(E)) inferior al 55,0 %, en la que el contenido de I(E) se define por la ecuación (I)

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

en la que

- 5 I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno aisladas en bloques [en %];  
 fPEP es la fracción molar de las secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la fracción insoluble en  
 xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);  
 fPEE es la fracción molar de las secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de las secuencias de  
 10 etileno/etileno/propileno (EEP) en la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno  
 heterofásico (RAHECO);  
 fEEE es la fracción molar de las secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la fracción insoluble en xileno en  
 frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),  
 en el que todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis estadístico de tríadas de datos de  
 RMN de <sup>13</sup>C.

15 Sorprendentemente, se ha descubierto que dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es un  
 polipropileno blando que tiene propiedades mecánicas mejoradas mientras que las propiedades ópticas se  
 mantienen en un nivel alto antes y después de la esterilización. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)  
 de la invención es aplicable para la preparación de películas para envases médicos, así como para aislamientos de  
 20 cables.

En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está libre de ésteres  
 de ácido ftálico, así como de sus respectivos productos de descomposición.

- 25 En otra realización de la presente invención, la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno  
 heterofásico (RAHECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 162/1  
 (en decalina a 135 °C) en el intervalo de 1,8 a 3,5 dl/g.

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

- 30 i) antes de la viscorreducción un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO  
 1133 en el intervalo de 1,0 a 4,0 g/10 min, y/o  
 ii) un contenido de comonomero en el intervalo de 5,1 a 17,0 % en moles.

- 35 En una realización adicional de la presente invención, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende una  
 primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y  
 los contenidos de comonomero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y la primera fracción de copolímero de  
 propileno (R-PP1) cumplen la inequación (III),

$$40 \frac{Co(RPP)}{Co(RPP1)} \geq 2,0 \quad (III),$$

en la que Co(RPP) es el contenido de comonomero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y Co(RPP1) es el  
 contenido de comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1).

- 45 En otra realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende de 60,0  
 a 85,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), del copolímero de  
 propileno aleatorio (R-PP) y de 15,0 a 40,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno  
 heterofásico (RAHECO), del copolímero de propileno elastomérico (E).

- 50 En otra realización más de la presente invención, los comonomeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y/o  
 los comonomeros del copolímero de propileno elastomérico (E) son etileno y/o α-olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>.

En una realización adicional de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se somete  
 a viscorreducción.

- 55 Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se ha sometido a viscorreducción con una  
 relación de viscorreducción (VR) como se define en la ecuación (II)

$$60 1,1 \leq \frac{MFR_{final} - MFR_{inicial}}{MFR_{inicial}} \leq 10,0 \quad (II)$$

en la que

“MFR<sub>final</sub>” es el MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) después de la viscorreducción y

5 “MFR<sub>inicial</sub>” es el MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) antes de la viscorreducción.

En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO 178 en una muestra moldeada por inyección inferior a 500 MPa.

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

i) una opacidad de acuerdo con la norma ASTM D 1003-00 medida en una muestra moldeada por inyección de 1 mm de espesor inferior al 80,0 %, preferiblemente inferior al 78,0 % y/o

15 ii) una opacidad antes de la esterilización determinada de acuerdo con la norma ASTM D 1003-00 medida en una película colada de 50 µm inferior al 15,0 %, preferiblemente inferior al 12,0 %, y/o

iii) una opacidad después de la esterilización determinada de acuerdo con la norma ASTM D 1003-00 medida en una película colada de 50 µm inferior al 20,0 %, preferiblemente inferior al 16,0 %.

20 En otra realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de fusión T<sub>m</sub> de al menos 140 °C.

La presente invención se refiere además a un proceso de polimerización para producir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), que comprende las etapas de

25 a) polimerizar en un primer reactor (R1) propileno y etileno y/o una α-olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, obteniendo una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),

b) transferir la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) a un segundo reactor (R2),

30 c) polimerizar en dicho segundo reactor (R2) en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) propileno y etileno y/o una α-olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, obteniendo una segunda fracción de copolímero aleatorio (R-PP2), formando dicha primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y dicha

segunda fracción de copolímero aleatorio (R-PP2) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP),

d) transferir dicho copolímero de propileno aleatorio (R-PP) a un tercer reactor (R3),

35 e) polimerizar en dicho tercer reactor (R3) en presencia del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) propileno y/o una α-olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, obteniendo una tercera fracción de polímero, siendo dicha fracción de polímero el

copolímero elastomérico (E), formando dicho copolímero de propileno (R-PP) y dicho copolímero de propileno elastomérico (E) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

En una realización de la presente invención, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero elastomérico (E) se han polimerizado en presencia de

40 a) un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de la IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y un donador interno (ID), en el que dicho donador interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferiblemente es un éster de ácido no ftálico;

b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y

45 c) opcionalmente un donador externo (ED).

Preferiblemente, el donador interno (ID) se selecciona de malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos opcionalmente sustituidos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferiblemente el donador interno (ID) es un citraconato y la relación molar entre cocatalizador (Co) y donador externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45,

50

La presente invención se refiere además a una película que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

55 La presente invención se refiere también a aislamientos de cable que comprenden el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

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

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

Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO 178 inferior a 500 MPa. Por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO 178 en el intervalo de 200 a 400 MPa o en el intervalo de 250 a 360 MPa.

65

- Además, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de la invención presenta una tenacidad mejorada. Por lo tanto, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de la invención presenta preferiblemente una resistencia al impacto con muesca Charpy medida de acuerdo con la norma ISO 179-1eA: 2000 a 23 °C en el intervalo de 10,0 a 100,0 kJ/m<sup>2</sup>, más preferiblemente en el intervalo de 20,0 a 90,0 kJ/m<sup>2</sup>. Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) presenta una resistencia al impacto con muesca Charpy medida de acuerdo con la norma ISO 179-1eA: 2000 a -20 °C en el intervalo de 2,0 a 20,0 kJ/m<sup>2</sup>, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 10,0 kJ/m<sup>2</sup>.
- Con respecto a las propiedades ópticas, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una opacidad de acuerdo con la norma ASTM D 1003-00 medido en una muestra moldeada por inyección de 1 mm de espesor inferior al 80,0 %, preferiblemente inferior al 78,0 %.
- Además o como alternativa, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una opacidad antes de la esterilización determinada de acuerdo con la norma ASTM D 1003-00 medida en una película colada de 50 µm inferior al 15,0 %, preferiblemente inferior al 12,0 %, y/o una opacidad después de la esterilización determinada de acuerdo con la norma ASTM D 1003-00 medida en una película colada de 50 µm inferior al 20,0 %, preferiblemente inferior al 16,0 %.
- Preferiblemente, no solo el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se caracteriza por los valores específicos de tenacidad, módulo de flexión y opacidad, sino también por la película que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) cuando se mide en las mismas condiciones indicadas anteriormente. En consecuencia, los valores indicados anteriormente de tenacidad, módulo de flexión y opacidad son igualmente pero proporcionalmente aplicables al artículo moldeado por inyección y el envase de pared delgada.
- El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) en la que está dispersada un copolímero de propileno elastomérico (E). Así, 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 diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). La presencia de segundas fases o las llamadas inclusiones son, por ejemplo, visibles por microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA).
- Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende como componentes de polímero solo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede contener aditivos adicionales pero ningún otro polímero en una cantidad superior al 5,0 % en peso, más preferiblemente superior a 3,0 % en peso, como superior a 1,0 % en peso, basado en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total. Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno que es un producto de una reacción secundaria obtenido mediante la preparación del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, se aprecia en particular que el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contiene solo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (E) y opcionalmente polietileno en cantidades como se menciona en este párrafo.
- El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) en el intervalo de 2,5 a 12,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 10,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 3,5 a 8,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 3,5 a 7,0 g/10 min.
- Preferiblemente, se desea que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sea termomecánicamente estable. Por consiguiente, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de fusión de al menos 140 °C, más preferiblemente en el intervalo de 140 a 155 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 142 a 152 °C.
- Normalmente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de cristalización bastante baja, es decir, de no más de 120 °C, más preferiblemente en el intervalo de 95 a 120 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 100 a 118 °C. Estos valores son especialmente aplicables en caso de que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) no esté nucleado en α.
- El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende además de propileno también comonomeros. Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende aparte de propileno etileno y/o α-olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>. Por consiguiente, la expresión "copolímero de propileno" de acuerdo con esta invención se entiende como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste en, unidades derivables de
- (a) propileno  
y  
(b) etileno y/o α-olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>,

Por lo tanto, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), así como el copolímero de propileno elastomérico (E), comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_8$ , en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_6$ , por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste en monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de esta invención comprende, aparte del propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente. Aún más preferiblemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) así como el copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contienen el mismo comonómero, como etileno.

En consecuencia, el copolímero de propileno elastomérico (E) es preferiblemente un caucho de etileno propileno (EPR), mientras que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de etileno.

Además, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene preferiblemente un contenido de comonómero total moderado que contribuye a la blandura del material. Por lo tanto, se requiere que el contenido de comonómero del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) esté en el intervalo de 12,5 a 22,0 % en moles, preferiblemente en el intervalo de 13,9 a 21,0 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de 14,0 a 20,0 % en moles, aún más preferiblemente en el intervalo de 14,3 a 20,0 % en moles.

La fracción soluble en xileno en frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está en el intervalo de 38,0 a 50,0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 38,0 a 45,0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 39,0 a 44,0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 40,0 a 43,5 % en peso.

Además, se aprecia que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se especifica por su viscosidad intrínseca. Un valor de baja viscosidad intrínseca (IV) refleja un peso molecular promedio en peso bajo. Para la presente invención, se aprecia que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la norma ISO 1628/1 (a 135 °C en decalina) en el intervalo de 1,8 a 3,5 dl/g, preferiblemente en el intervalo de 1,9 a 3,0 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a menos de 2,8 dl/g, y lo más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a menos de 2,6 dl/g.

Además, el contenido de comonómero, preferiblemente el contenido de etileno, de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es inferior al 36,0 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de 28,0 a menos del 35,5 % en moles, aún más preferiblemente en el intervalo de 30,0 a menos de 34,5 % en moles. Los comonómeros presentes en la fracción soluble en xileno en frío (XCS) son los definidos anteriormente para el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E), respectivamente. En una realización preferida, el comonómero es solo etileno.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede definirse adicionalmente 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 comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_8$ , en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_6$ , por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste en monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de esta invención comprende, aparte del propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

Como se mencionó anteriormente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se caracteriza por un contenido moderado de comonómero. En consecuencia, el contenido de comonómero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) está en el intervalo de 5,1 a 17,0 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de 5,4 a 10,5 % en moles, aún más preferiblemente en el intervalo de 5,7 a 10,0 % en moles, aún más preferiblemente en el intervalo de 6,0 a 9,8 % en moles.

El término "aleatorio" indica que los comonómeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), así como 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 entiende según la IUPAC (Glosario de términos básicos en ciencia de polímeros; recomendaciones de la IUPAC 1996).

El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende preferiblemente al menos dos fracciones de polímero, como

dos o tres fracciones de polímero, todas ellas son copolímeros de propileno. Aún más preferido, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). Se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) sea la 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 utilizados 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). Preferiblemente, 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.

Se prefiere que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se presente por su contenido relativo de secuencias de etileno aisladas en bloques (I(E)). De acuerdo con la presente invención, las secuencias de etileno aisladas en bloques (I(E)) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se miden en la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). En consecuencia, la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene secuencias de etileno aisladas en bloque (I(E)) en una cantidad inferior al 55 %, como en el intervalo de 40,0 a 53,0 %, más preferiblemente en el intervalo de 42,0 a 50,0 %, como de 43,0 a 48,0 %.

El contenido de I(E) [%] está definido por la ecuación (I)

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

en la que

I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno aisladas en bloques [en %];  
 fPEP es la fracción molar de las secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);  
 fPEE es la fracción molar de las secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de las secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);  
 fEEE es la fracción molar de las secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),  
 en el que todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis estadístico de tríadas de datos de RMN de <sup>13</sup>C.

El contenido de I(E) es un valor determinado por el catalizador aplicado para la preparación del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), así como el contenido de comonomero de la fracción insoluble en xileno (XCI). Un bajo contenido de comonomero conduce a un mayor contenido de I(E) ya que la cantidad de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) es estadísticamente mayor en el caso de una cantidad total baja de unidades de etileno.

Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un contenido de comonomero de la fracción insoluble en xileno (XCI) en el intervalo de 4,0 a 15,0 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de 6,0 a 11,0 % en moles, aún más preferiblemente en el intervalo de 7,0 a 9,0 % en moles.

El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con esta invención tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) antes de la viscorreducción medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 4,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 3,5 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,4 a 3,0 g/10 min.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende preferiblemente de 60,0 a 85,0 % en peso, preferiblemente de 65,0 a 82,0 % en peso, más preferiblemente de 70,0 a 80,0 % en peso del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

Además, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende preferiblemente de 15 a 40 % en peso, preferiblemente de 18,0 a 45,0 % en peso, más preferiblemente de 20,0 a 40,0 % en peso del copolímero de propileno elastomérico (E), basado en el total peso del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

Por lo tanto, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende preferiblemente, más preferiblemente consiste en, de 60,0 a 85,0 % en peso del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y de 15,0 a 40,0 % en peso del copolímero de propileno elastomérico (E), basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

En consecuencia, 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 comonómeros utilizados en el copolímero de propileno elastomérico (E), se hace referencia a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, 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 propileno elastomérico (E) comprende, aparte del 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 derivables de etileno y propileno solamente.

El contenido de comonómero, como el contenido de etileno, del copolímero de propileno elastomérico (E) preferiblemente está en el intervalo de 30,0 a 65,0 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de 55,0 a 62,0 % en moles, aún más preferiblemente en el intervalo de 40,0 a 60,0 % en moles.

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 nucleantes y antioxidantes, así como agentes deslizantes y agentes antibloqueantes. Preferiblemente, el contenido de aditivo (sin agentes nucleantes  $\alpha$ ) es inferior al 3,0 % en peso, como inferior al 1,0 % en peso.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención se produce preferiblemente en presencia de

- (a) un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de la IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y un donador interno (ID), en el que dicho donador interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferiblemente es un éster de ácido no ftálico y aún más preferiblemente es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos;
- (b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y
- (c) opcionalmente un donador externo (ED).

Se prefiere que el donador interno (ID) se seleccione entre malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos opcionalmente sustituidos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferiblemente el donador interno (ID) es un citraconato. Además o como alternativa, la relación molar entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.

Por lo tanto, un requisito de la presente invención es que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) esté libre de ésteres de ácido ftálico, así como de sus respectivos productos de descomposición, es decir, ésteres de ácido ftálico, normalmente utilizados como donadores internos de catalizadores Ziegler-Natta (ZN). Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está libre de compuestos ftálicos, así como de sus respectivos productos de descomposición, es decir, compuestos ftálicos normalmente utilizados como donadores internos de catalizadores Ziegler-Natta (ZN).

La expresión "libre de" ésteres de ácido ftálico, preferiblemente compuestos ftálicos, en el significado de la presente invención se refiere a un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) en el que no hay ésteres de ácido ftálico ni los respectivos productos de descomposición, preferiblemente no se detecta en absoluto ningún compuesto ftálico ni ninguno de los respectivos productos de descomposición.

Como el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E), los componentes individuales preferiblemente también están libres de ésteres de ácido ftálico, así como de sus respectivos productos de descomposición, más preferiblemente de compuestos ftálicos, así como de 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). Preferiblemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende al menos dos fracciones de polímero, como dos o tres fracciones de polímero, siendo todas ellas copolímeros de propileno. Aún más preferido, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) antes de la viscorreducción en el intervalo de 1,0 a 4,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 3,5 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1,4 a 3,0 g/10 min.

Preferiblemente, los contenidos de comonómero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) cumplen la inecuación (III), más preferiblemente la inecuación (IIIa), aún más



preferiblemente la inecuación (IIIb),

$$\frac{Co(RPP)}{Co(RPP1)} \geq 2,0 \quad (III),$$

5

$$\frac{Co(RPP)}{Co(RPP1)} \geq 2,5 \quad (IIIa),$$

$$3,5 \geq \frac{Co(RPP)}{Co(RPP1)} \geq 3,0 \quad (IIIb),$$

10

en la que Co(RPP) es el contenido de comonomero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y Co(RPP1) es el contenido de comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1).

15

Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) difieren en el contenido de comonomero y/o en el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg), más preferiblemente difieren en el contenido de comonomero y en el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg).

20

Preferiblemente, una de las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (R-PP2) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es la fracción pobre en comonomero y la otra fracción es la fracción rica en comonomero, en el que además la fracción pobre y la fracción rica cumplen la inecuación (IV), más preferiblemente la inecuación (IVa), aún más preferiblemente la inecuación (IVb),

$$4,0 \leq \frac{Co(rico)}{Co(pobre)} \leq 8,0 \quad (IV),$$

$$5,0 \leq \frac{Co(rico)}{Co(pobre)} \leq 7,5 \quad (IVa),$$

25

$$5,5 \leq \frac{Co(rico)}{Co(pobre)} \leq 7,0 \quad (IVb),$$

30

en la que Co (pobre) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción de copolímero de propileno aleatorio con el menor contenido de comonomero y Co (rico) es el contenido de comonomero de la fracción de copolímero de propileno aleatorio con el mayor contenido de comonomero.

35

Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) es la fracción de copolímero aleatorio con el menor contenido de comonomero y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) es la fracción de copolímero aleatorio con el mayor contenido de comonomero.

40

Por consiguiente, se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tenga un contenido de comonomero en el intervalo de 0,5 a 4,0 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 3,5 % en moles, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 3,0 % en moles y/o que la segunda fracción de copolímero de propileno tenga un contenido de comonomero en el intervalo de 10,0 a 22,0 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de 12,5 a 20,0 % en moles, aún más preferiblemente en el intervalo de 15,0 a 19,5 % en moles, basado en las fracciones totales (R-PP1) y (R-PP2), respectivamente.

45

Además o como alternativa a la inecuación (IV), una de las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (R-PP2) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es la fracción con bajo índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) y la otra fracción es la fracción con alto índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg), en el que además la fracción de bajo índice y la fracción de alto índice cumplen la inecuación (V), más preferiblemente la inecuación (Va), aún más preferiblemente la inecuación (Vb),

$$\frac{MFR(alto)}{MFR(bajo)} \geq 2,0 \quad (V),$$

50

$$10,0 \geq \frac{MFR(alto)}{MFR(bajo)} \geq 2,5 \quad (Va),$$

$$8,0 \geq \frac{MFR(alto)}{MFR(bajo)} \geq 3,0 \quad (Vb),$$

en la que MFR (alto) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) antes de la viscorreducción [g/10 min] de la

fracción de copolímero de propileno aleatorio con el mayor índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) y MFR (bajo) es el índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) antes de la viscorreducción [g/10 min] de la fracción de copolímero de propileno aleatorio con el índice de fluidez más bajo  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg).

5 Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) es la fracción de copolímero aleatorio con el índice de fluidez más alto  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) antes de la viscorreducción y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) es la fracción de copolímero aleatorio con el índice de fluidez  $MFR_2$  más bajo (230 °C/2,16 kg) antes de la viscorreducción.

10 Por consiguiente, se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tenga un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) antes de la viscorreducción en el intervalo de 4,5 a 10,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 4,8 a 8,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 7,0 g/10 min y/o que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tenga un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) antes de la viscorreducción en el intervalo de 0,1 a 4,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 2,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 1,5 g/10 min.

En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se ha sometido a viscorreducción.

20 El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sometido a viscorreducción tiene preferiblemente un índice de fluidez más alto que el copolímero de propileno heterofásico no sometido a viscorreducción (RAHECO).

En consecuencia, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) antes de la viscorreducción tiene preferiblemente un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) en el intervalo de 0,5 a 3,5 g/10 min. Por ejemplo, el índice de fluidez (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) antes de la viscorreducción es de 0,8 a 3,0 g/10 min, como de 1,0 a 2,5 g/10 min.

Además, el índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) después de la viscorreducción es mayor de 2,5 a 12,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 10,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 3,5 a 8,0 g/10 min, como en el intervalo de 3,5 a 7,0 g/10 min.

En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se ha sometido a una viscorreducción (VR) definida por la ecuación (II)

$$1,1 \leq \frac{MFR_{final} - MFR_{inicial}}{MFR_{inicial}} \leq 10,0 \quad (II)$$

en la que

40 "MFR<sub>final</sub>" es el  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) después de la viscorreducción y

"MFR<sub>inicial</sub>" es el  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) antes de la viscorreducción. Dicha relación de viscorreducción (VR) está preferiblemente en el intervalo de 1,1 a 5,0, más preferiblemente en el intervalo de 1,1 a 3,5.

45 Los dispositivos de mezcla preferidos adecuados para la viscorreducción son amasadoras discontinuas y continuas, extrusoras de doble tornillo y extrusoras de un solo tornillo con secciones especiales de mezcla y coamasadoras.

50 Cuando el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se somete a viscorreducción con calor o en condiciones más controladas con peróxidos, la distribución de la masa molar (MWD) se vuelve más estrecha porque las cadenas moleculares largas se rompen o se cortan más fácilmente y la masa molar  $M$  disminuirá, lo que corresponde a un incremento del  $MFR_2$ . El  $MFR_2$  aumenta con el aumento de la cantidad de peróxido que se usa.

Dicha viscorreducción puede llevarse a cabo de cualquier manera conocida, como usando un agente peróxido de viscorreducción. Los agentes de viscorreducción típicos son 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butil-peroxi)hexano (DHBP) (por ejemplo, se venden con los nombres comerciales Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butil-peroxi)hexano-3 (DYBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), dicumilperóxido (DCUP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), di-terc-butilperóxido (DTBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Trigonox B y Luperox Di), terc-butil-cumilperóxido (BCUP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis(terc-butilperoxi-isopropil)benceno (DIPP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Perkadox 14S y Luperox DC). Las cantidades adecuadas de peróxido que se emplearán de acuerdo con la presente invención son, en principio, conocidas por el experto en la materia y pueden calcularse fácilmente en función de la cantidad de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que se someterá a viscorreducción, el valor de  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que se someterá a viscorreducción y al  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que se someterá a viscorreducción.

kg) objetivo del producto a obtener. Por consiguiente, las cantidades típicas de agente de viscorreducción de peróxido son de 0,005 a 0,7 % en peso, más preferiblemente de 0,01 a 0,4 % en peso, basado en la cantidad total de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) empleado.

5 Normalmente, la viscorreducción de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en una extrusora, de modo que, en las condiciones adecuadas, se obtiene un aumento del índice de fluidez. Durante la viscorreducción, las cadenas de masa molar más altas del producto de partida se rompen estadísticamente con mayor frecuencia que las moléculas de masa molar más baja, lo que resulta, como se indicó anteriormente, en una disminución general del peso molecular promedio y un aumento en el índice de fluidez.

10 El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de la invención se obtiene preferiblemente mediante la viscorreducción del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), preferiblemente la viscorreducción mediante el uso de peróxido.

15 Más precisamente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de la invención puede obtenerse mediante la viscorreducción del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), preferiblemente mediante el uso de peróxido como se mencionó anteriormente, en una extrusora.

20 Después de la viscorreducción, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención está preferiblemente en forma de miniesferas o gránulos. El copolímero de propileno heterofásico instantáneo (RAHECO) se usa preferiblemente en forma de miniesfera o gránulo para la preparación de la película.

25 La presente invención no solo se refiere al presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sino también a películas no orientadas hechas a partir del mismo. Por consiguiente, en una realización adicional, la presente invención se refiere a películas no orientadas, como películas coladas o películas sopladas, por ejemplo películas sopladas enfriadas por aire, que comprenden al menos 70,0 % en peso, preferiblemente que comprenden al menos 80,0 % en peso, más preferiblemente que comprenden al menos 90,0 % en peso, aún más preferiblemente que comprenden al menos 95,0 % en peso, incluso aún más preferiblemente que comprenden al menos 99,0 % en peso del presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

30 Se distingue entre películas orientadas y no orientadas (véase por ejemplo el manual de polipropileno, Nello Pasquini, 2ª edición, Hanser). Las películas orientadas son normalmente películas orientadas monoaxialmente o biaxialmente, mientras que las películas no orientadas son películas coladas o sopladas. En consecuencia, una película no orientada no se estira intensamente en la máquina y/o dirección transversal como lo hacen las películas orientadas. Por lo tanto, la película no orientada de acuerdo con esta invención no es una película orientada monoaxialmente o biaxialmente. Preferiblemente, la película no orientada de acuerdo con la presente invención es una película soplada o una película colada.

40 En una realización específica, la película no orientada es una película colada o una película soplada enfriada por aire.

Preferiblemente, la película no orientada tiene un espesor de 10 a 1000  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 20 a 700  $\mu\text{m}$ , como de 40 a 500  $\mu\text{m}$ .

45 La presente invención también se refiere al uso del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) en la fabricación de películas no orientadas, como películas coladas o películas sopladas, por ejemplo películas sopladas enfriadas por aire.

50 Además, la presente invención se refiere a una película esterilizable o esterilizada, como una película no orientada esterilizable o esterilizada. Más preferiblemente, la invención se refiere a recipientes, es decir, bolsas, especialmente a recipientes esterilizables o esterilizados, es decir, bolsas, que comprenden, preferiblemente que consisten en, la película (no orientada) como se define en el presente documento. El recipiente es en particular una bolsa. Además, dicho recipiente, es decir, la bolsa, se ha sometido preferiblemente a un tratamiento de esterilización.

55 La presente invención también se refiere a aislamientos de cable que comprenden el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

60 El presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se produce preferiblemente en un proceso de múltiples etapas que comprende al menos dos reactores conectados en serie, comprendiendo un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) 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) preferiblemente es de 20:80 a 80:20, más preferiblemente de 25:75 a 75:25, aún más preferiblemente de 40:60 a 60:40,

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene mediante un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

- 5 a) polimerizar en un primer reactor (R1) propileno y etileno y/o una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_8$ , obteniendo una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),
- b) transferir la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) a un segundo reactor (R2),
- 10 c) polimerizar en dicho segundo reactor (R2) en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) propileno y etileno y/o una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_8$ , obteniendo una segunda fracción de copolímero aleatorio (R-PP2), formando dicha primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y dicha
- 10 segunda fracción de copolímero aleatorio (R-PP2) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
- d) transferir dicho copolímero de propileno aleatorio (R-PP) a un tercer reactor (R3),
- 15 e) polimerizar en dicho tercer reactor (R3) en presencia del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) propileno y/o una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_8$ , obteniendo una tercera fracción de polímero, siendo dicha fracción de polímero el copolímero elastomérico (E), formando dicho copolímero de propileno (R-PP) y dicho copolímero de propileno elastomérico (E) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

20 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 a las definiciones dadas anteriormente.

La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en al menos dos, como tres, reactores conectados en serie. En consecuencia, el presente proceso comprende al menos un primer reactor, un segundo reactor y opcionalmente un tercer reactor. La expresión "proceso de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en caso de que el proceso consista en tres reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "consiste en" es solo una formulación de acotamiento en vista del proceso de polimerización principal.

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

35 El segundo reactor y el tercer reactor son preferiblemente reactores de fase gaseosa. Tales reactores de fase gaseosa pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o de mezcla mecánica. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/seg. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de lecho fluidizado, preferiblemente con un agitador mecánico.

40 Así, en una realización preferida, el primer reactor es un reactor de suspensión, como un reactor de bucle, mientras que el segundo reactor y el tercer reactor (R3) son reactores de fase gaseosa (GPR). En consecuencia, para el presente proceso, se utilizan en serie al menos tres, preferiblemente tres reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión, como un reactor de bucle, un primer reactor de fase gaseosa y un segundo reactor de fase gaseosa. Si es necesario antes del reactor de suspensión, se coloca un reactor de prepolimerización.

45 Un proceso multietapa preferido es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo en la bibliografía de patentes, 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.

50 Otro proceso de suspensión-fase gaseosa adecuado es el proceso Spheripol® de Basell.

Preferiblemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) como se definió anteriormente las condiciones para el primer reactor, es decir, el reactor de suspensión, como un reactor de bucle, pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 110 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C, más preferiblemente entre 68 °C y 95 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar a 70 bar,
- 60 – se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

Posteriormente, la mezcla de reacción del primer reactor se transfiere al segundo reactor, es decir, el reactor de fase gaseosa, donde las condiciones son preferiblemente las siguientes:

- 65 – la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C,

- la presión está dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, preferiblemente entre 15 bar a 35 bar,
- se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

La condición en el tercer reactor es similar a la del segundo reactor.

5

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

En una realización del proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo el bucle está en el 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 de fase gaseosa generalmente será de 0,2 a 6,0 horas, como de 0,5 a 4,0 horas.

10

Si se desea, la polimerización puede realizarse de una manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor, es decir, en el reactor de suspensión, como en el reactor de bucle, y/o como un modo condensado en los reactores de fase gaseosa.

15

Preferiblemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema catalítico, como se describe en detalle a continuación, que comprende un procatalizador Ziegler-Natta, un donador 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 pequeña cantidad de otros reactivos y, opcionalmente, componentes inertes disueltos en la misma.

25

La reacción de prepolimerización se realiza normalmente a una temperatura de 10 a 60 °C, preferiblemente de 15 a 50 °C, y más preferiblemente de 20 a 45 °C.

30

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

35

Los componentes del catalizador se introducen preferiblemente todos en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se pueden alimentar por separado, es posible que solo una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de prepolimerización y la parte restante en las etapas de polimerización posteriores. También en tales casos es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización como para obtener una reacción de polimerización suficiente en el mismo.

40

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

45

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

De acuerdo con la invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene mediante un proceso de polimerización de etapas múltiples, como se describió anteriormente, en presencia de un sistema catalítico.

50

Como se señaló anteriormente en el proceso específico para la preparación del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) como se definió anteriormente, se debe usar un catalizador Ziegler-Natta específico (ZN-C). En consecuencia, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se describirá ahora con más detalle.

55

El catalizador utilizado en la presente invención es un catalizador sólido Ziegler-Natta (ZN-C), que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 al 6 de la IUPAC, como titanio, un compuesto metálico del Grupo 2 (MC), como un magnesio, y un donador interno (ID) que es un compuesto no ftálico, preferiblemente un éster de ácido no ftálico, aún más preferiblemente es 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 no deseados. Además, el catalizador sólido está libre de cualquier material de soporte externo, como sílice o  $MgCl_2$ , pero el catalizador es autosoportado.

60

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

65

a)

a<sub>1</sub>) proporcionar una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax) que es el producto

de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 (MC) y un alcohol (A), comprendiendo además el resto hidroxilo al menos un resto éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;

o

a<sub>2</sub>) una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax') que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 (MC) y una mezcla de alcohol del alcohol (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;

o

a<sub>3</sub>) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto alcoxi del Grupo 2 (Ax) y un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 (MC) y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; y

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

c) obtener las partículas sólidas del componente catalizador,

y agregar un donador de electrones interno (ID) no ftálico en cualquier etapa anterior a la etapa c).

El donador interno (ID) o precursor del mismo se agrega preferiblemente a la solución de la etapa a).

De acuerdo con el procedimiento anterior, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se puede obtener mediante un método de precipitación o mediante una emulsión (sistema bifásico líquido/líquido): método de solidificación según las condiciones físicas, especialmente la temperatura utilizada en las etapas b) y c).

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

En el método de precipitación, se lleva a cabo la combinación de la solución de la etapa a) con al menos un compuesto de metal de transición (TC) en la etapa b) y toda la mezcla de reacción se mantiene al menos a 50 °C, más preferiblemente en el intervalo de temperatura de 55 °C a 110 °C, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 100 °C, para asegurar la precipitación completa del componente catalítico en forma de partículas sólidas (etapa c).

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

En la presente invención se usa preferiblemente el catalizador preparado por el método de emulsión - solidificación.

En una realización preferida en la etapa a) se usan la solución de a<sub>2</sub>) o a<sub>3</sub>), es decir, una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

Preferiblemente el metal del Grupo 2 (MC) es magnesio.

Los compuestos alcoxi de magnesio (Ax), (Ax') y (Bx) pueden prepararse *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador, etapa a), haciendo reaccionar el compuesto de magnesio con el alcohol o los alcoholes como se describe anteriormente, o dichos compuestos de alcoxi de magnesio pueden ser compuestos de alcoxi de magnesio preparados por separado o incluso pueden estar disponibles comercialmente como compuestos alcoxi de magnesio listos y usados como tales en el proceso de preparación del catalizador de la invención.

Ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son monoéteres de alcoholes dihidricos (glicol monoéteres). Los alcoholes preferidos (A) son glicol monoéteres C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, en los que los restos éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol, con 2-(2-etilhexiloxi)etanol y 1,3-propilenglicol-monobutiléter, siendo particularmente preferido el 3-butoxi-2-propanol.

Los alcoholes monohidroxílicos (B) ilustrativos son de fórmula ROH, siendo R un resto alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> C de cadena lineal o ramificada. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

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

El compuesto de alcoxi de magnesio puede ser un producto de reacción del alcohol o alcoholes, como se definió anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado de dialquil magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoxi magnesio y haluros de alquil magnesio. Los grupos alquilo pueden ser un

alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> similar o diferente, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>. Los compuestos típicos de alquil-alcoxi magnesio, cuando se usan, son butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octóxido de octil magnesio. Preferiblemente se usan los dialquil magnesio. Los dialquil magnesio más preferidos son butil octil magnesio o butil etil magnesio.

5 También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar además de con el alcohol (A) y el alcohol (B) también con un alcohol polihídrico (C) de fórmula R''(OH)<sub>m</sub> para obtener dichos compuestos de alcóxido de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferidos, si se usan, son alcoholes, en los que R'' es un resto hidrocarburo C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> de cadena lineal, cíclico o ramificado y m es un número entero de 2 a 6.

10 Los compuestos alcoxi de magnesio de la etapa a) se seleccionan así 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 un dialcóxido de magnesio.

15 Los disolventes que se emplearán para la preparación del presente catalizador pueden seleccionarse entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos de cadena lineal, ramificados y cíclicos con 5 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 5 a 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Se prefieren particularmente los hexanos y los pentanos.

20 El compuesto de Mg se proporciona normalmente como una solución del 10 al 50 % en peso en un disolvente como se indicó anteriormente. El compuesto de Mg típico disponible comercialmente, especialmente las soluciones de dialquil magnesio son soluciones del 20 - 40 % en peso en tolueno o heptanos.

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

30 El compuesto de metal de transición del Grupo 4 al 6 es preferiblemente un compuesto de titanio, lo más preferiblemente un haluro de titanio, como TiCl<sub>4</sub>.

35 El donador interno (ID) usado en la preparación del catalizador usado en la presente invención se selecciona preferiblemente de (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-dieteres, derivados y mezclas de los mismos. Los donadores especialmente preferidos son los diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular los ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualquier derivado y/o mezclas de los mismos. Ejemplos preferidos son por ejemplo maleatos y citraconatos sustituidos, más preferiblemente citraconatos.

40 En el método de emulsión, el sistema líquido-líquido de dos fases puede formarse mediante agitación simple y opcionalmente agregando (más) disolvente(s) y aditivos, tales como el agente minimizador de la turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizadores de emulsión, como los tensioactivos, que se usan de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilizar la emulsión. Preferiblemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Se prefieren particularmente los (met)acrilatos de C<sub>12</sub> a C<sub>20</sub> no ramificados, tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato y sus mezclas. El agente minimizador de la turbulencia (TMA), si se usa, se selecciona preferiblemente de polímeros de α-olefina de monómeros de α-olefina con 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, polundeceno o dodeceno o mezclas de los mismos. Lo más preferible es el polideceno.

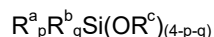
50 El producto en partículas sólido obtenido por precipitación o emulsión - método de solidificación se puede lavar al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, lo más preferiblemente al menos tres veces con hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador se puede secar adicionalmente, como por evaporación o lavado con nitrógeno, o se puede poner en suspensión para dar un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

55 El catalizador Ziegler-Natta finalmente obtenido está deseablemente en forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaño de partícula promedio de 5 a 200 μm, preferiblemente de 10 a 100, Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área superficial inferior a 20 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente inferior a 10 g/m<sup>2</sup>. Normalmente, la cantidad de Ti es del 1 al 6 % en peso, de Mg del 10 al 20 % en peso y del donador del 10 al 40 % en peso de la composición de catalizador.

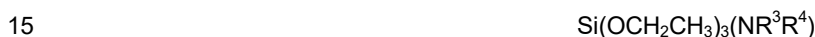
60 La descripción detallada de la preparación de catalizadores se divulga en los documentos WO 2012/007430, EP 2 415 790, EP 2 610 270, EP 2 610 271 y EP 2 610 272.

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

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



10 en la que  $R^a$ ,  $R^b$  y  $R^c$  indican un radical hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la que p y q son números que van de 0 a 3, siendo la suma  $p + q$  igual o menor que 3, pudiendo  $R^a$ ,  $R^b$  y  $R^c$  se pueden seleccionar independientemente uno del otro y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales silanos son (terc-butil)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (ciclohexil)(metil)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (fenil)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y (ciclopentil)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o de fórmula general



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

20  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. En particular, se prefiere que  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferiblemente ambos  $R^1$  y  $R^2$  son iguales, pero aún más preferiblemente ambos  $R^3$  y  $R^4$  son un grupo etilo.

30 Los donadores externos (DE) especialmente preferidos son el donador de pentil dimetoxisilano (donador D) o el donador de ciclohexilmetil dimetoxisilano (donador C), siendo este último especialmente preferido.

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

40 Ventajosamente, el trietil aluminio (TEAL) tiene un contenido de hidruro, expresado como AlH<sub>3</sub>, de menos del 1,0 % en peso con respecto al trietil aluminio (TEAL). Más preferiblemente, el contenido de hidruro es inferior al 0,5 % en peso, y lo más preferiblemente el contenido de hidruro es inferior al 0,1 % en peso.

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

En consecuencia,

50 (a) la relación molar entre cocatalizador (Co) y donador externo (ED) [Co/ED] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferiblemente está en el intervalo de 5 a 35, más preferiblemente está en el intervalo de 5 a 25; y opcionalmente

(b) la relación molar entre cocatalizador (Co) y compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar en el intervalo de más de 80 a 500, preferiblemente está en el intervalo de 100 a 450, aún más preferiblemente está en el intervalo de 120 a 350.

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

## Ejemplos

### 1. Métodos de medición

60 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 calculado de comonómero [en % en moles] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

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

**Cálculo** del índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

$$30 \quad MFR(PP2) = 10^{\left[ \frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]} \quad (III)$$

en la que

- w(PP1)  
35 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),  
MFR(PP1) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) [en g/10 min] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),  
40 MFR(PP) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) [en g/10 min] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),  
MFR(PP2) es el índice de fluidez calculado MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) [en g/10 min] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

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

$$45 \quad \frac{C(RAHECO) - w(PP) \times C(PP)}{w(E)} = C(E) \quad (IV)$$

en la que

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

El MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 a 230 °C y 2,16 kg de carga.

### Cuantificación de la microestructura por espectroscopía de RMN

5 Se usó la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de secuencia de comonomero de los polímeros. Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} cuantitativa se registraron en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funciona a 400,15 y 100,62 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando un cabezal de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizado para <sup>13</sup>C a 125 °C utilizando gas nitrógeno para todos los procesos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-*d*<sub>2</sub> (TCE-*d*<sub>2</sub>) junto con acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac)<sub>3</sub>) dando como resultado una solución del agente de relajación en disolvente de 65 mM (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotativo durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración fue elegida principalmente por la alta resolución y por ser cuantitativamente necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. La excitación estándar de pulso simple se empleó sin NOE, utilizando un ángulo de punta optimizado, un retraso de reciclado de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirió un total de 6144 (6k) transiciones por espectro. Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} cuantitativa fueron procesados, integrados y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales utilizando programas informáticos patentados. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm utilizando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió referencias comparables incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno. Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

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

35 La fracción de comonomero se cuantificó utilizando el método de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) a través de la integración de múltiples señales en toda la región espectral en los espectros de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}. Este método fue elegido por su naturaleza robusta y su capacidad para dar cuenta de la presencia de defectos regio en caso necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenidos de comonomeros encontrados.

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

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

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

$$50 \quad E = 0,5(I_{\text{H}} + I_{\text{G}} + 0,5(I_{\text{C}} + I_{\text{D}}))$$

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

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

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

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

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

La distribución de la secuencia del comonomero a nivel de tríada se determinó utilizando el método de análisis de

Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Este método fue elegido por su naturaleza robusta y regiones de integración ligeramente ajustadas para aumentar la aplicabilidad a una gama más amplia de contenidos de comonomero.

- 5 El contenido relativo de la incorporación de etileno aislado en bloques se calculó a partir de la distribución de la secuencia de la tríada utilizando la siguiente relación (ecuación (I)):

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

10 en la que

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

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

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

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

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

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

25 La **fracción extraíble en hexano** se determina de acuerdo con la Farmacopea Europea 6,0 EP613. Se utilizaron muestras de barra de prueba de 80x10x4 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección a 23 °C conforme a la norma EN ISO 1873-2 en una cantidad de 10 g, y la extracción se realizó en 100 ml de n-hexano hirviendo a reflujo durante 4 h, seguido de enfriamiento en agua con hielo durante 45 min. La solución resultante se filtra al vacío en menos de 5 minutos, seguido de evaporación bajo corriente de nitrógeno. Después de secar el residuo de evaporación, se pesa y se calcula la fracción extraíble en hexano.

30 **Temperatura de fusión (T<sub>m</sub>), temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) y calor de cristalización (H<sub>c</sub>)**: se midieron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. La DSC se lleva de acuerdo con la norma ISO 11357-3:1999 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de exploración de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210 °C. La temperatura de cristalización se determina a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión se determina a partir de la segunda etapa de calentamiento.

40 La **transparencia, la opacidad y la claridad** se determinaron de acuerdo con la norma ASTM D1003-00 en placas 60x60x1 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2 utilizando una temperatura de fusión de 200 °C y en películas coladas de 50 µm de espesor producidas en una línea de película colada monocapa con una temperatura de fusión de 220 °C y una temperatura de rodillo de enfriamiento de 20 °C.

45 **Módulo de flexión**: El módulo de flexión se determinó en flexión de 3 puntos de acuerdo con la norma ISO 178 en barras de prueba de 80x10x4 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección a 23 °C de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2. La **resistencia al impacto con muesca Charpy** se determina de acuerdo con la norma ISO 179 1eA a 23 ° y a -20 °C utilizando barras de prueba de 80x10x4 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2. El **módulo de tracción** en dirección de la máquina y transversal se determinó de acuerdo con la norma ISO 527-3 a 23 °C en películas coladas de 50 µm de espesor producidas en una línea de película colada monocapa con una temperatura de fusión de 220 °C y una temperatura del rodillo de enfriamiento de 20 °C. La prueba se realizó a una

50 velocidad de cruceta de 1 mm/min. La **esterilización a vapor** se realizó en una máquina de la serie Systec D (Systec Inc., EE. UU.). Las muestras se calentaron a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a partir de 23 °C. Después de haberlas mantenido durante 30 minutos a 121 °C, se retiraron inmediatamente del esterilizador de vapor y se almacenaron a temperatura ambiente hasta su posterior procesamiento.

## 2. Ejemplos

60 El catalizador utilizado en los procesos de polimerización para los copolímeros de propileno heterofásicos (RAHECO) de los ejemplos de la invención (IE) se preparó de la siguiente manera:

### Productos químicos usados:

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  
 TiCl<sub>4</sub>, proporcionado por Millenium Chemicals  
 5 Tolueno, proporcionado por Aspokem  
 Viscoplex® 1-254, provisto por Evonik  
 Heptano, proporcionado por Chevron

**Preparación de un compuesto alcoxi de Mg**

10 La solución de alcóxido de Mg se preparó añadiendo, con agitación (70 rpm), a 11 kg de una solución al 20 % en peso 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 20 l. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 45 °C. Después de completar la adición, se continuó la mezcla (70 rpm) de la mezcla de reacción a 60 °C durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 2,3 kg g del donador bis(2-etilhexilo)citraconato a la solución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura inferior por debajo de 25 °C. La mezcla continuó durante 15 minutos bajo agitación (70 rpm).

**Preparación del componente catalizador sólido**

20 Se añadieron 20,3 kg de TiCl<sub>4</sub> y 1,1 kg de tolueno a un reactor de acero inoxidable de 20 l. Mezclando a 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0 °C, se añadieron 14,5 kg del compuesto alcoxi de Mg preparado en el ejemplo 1 durante 1,5 horas. Se añadieron 1,7 l de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano y después de 1 hora de mezclado a 0 °C, la temperatura de la emulsión formada se elevó a 90 °C en 1 hora. Después de 30 minutos se detuvo la mezcla, las gotas de catalizador se solidificaron y las partículas de catalizador formadas se dejaron sedimentar. Después de sedimentar (1 hora), el líquido sobrenadante se extrajo por sifón A continuación, las partículas de catalizador se lavaron con 45 kg de tolueno a 90 °C durante 20 minutos seguido de dos lavados de heptano (30 kg, 15 min). Durante el primer lavado con heptano, la temperatura se redujo a 50 °C y durante el segundo lavado a temperatura ambiente.

30 El catalizador así obtenido se usó junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentil dimetoxisilano (Donante D) como donador.

35 La relación aluminio-donador, la relación aluminio-titanio y las condiciones de polimerización se indican en la tabla 1.

**Tabla 1:** Condiciones de polimerización

		CE 1	IE 1	CE 3	CE 4	IE 2	CE 2
Prepolimerización							
TEAL/Ti	[mol/mol]	200	201	199	196	193	177
TEAL/donador	[mol/mol]	7,69	7,90	7,87	7,87	8,53	7,87
Temperatura	[°C]	30	30	30	30	30	30
Alimentación C2	[kg/h]	0,24	0,21	0,22	0,23	0,25	0,25
tiempo de res.	[h]	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,35
<b>Bucle</b>							
Temperatura	[°C]	70	70	70	70	70	70
División	[%]	30,8	30,8	30,8	30,8	30,8	30,3
Relación H2/C3	[mol/kmol]	1,15	1,15	1,15	1,15	0,93	1,30
Relación C2/C3	[mol/kmol]	3,86	3,77	3,78	3,84	4,11	4,44
MFR <sub>2</sub> (R-PP1)	[g/10min]	6,0	6,0	6,1	6,4	5,2	4,9
XCS	[% en peso]	5,6	5,3	6,0	4,2	5,4	4,4
Contenido C2 (R-PP1)	[% en moles]	3,2	3,0	3,0	2,7	3,0	2,8
<b>GPR 1</b>							
Temperatura	[°C]	80	80	80	80	80	80
Presión	[kPa]	2700	2700	2700	2700	2700	2700
División	[%]	46,2	46,2	46,2	46,2	46,2	60
Relación H2/C3	[mol/kmol]	2,7	2,6	2,8	3,0	2,6	4,0
Relación C2/C3	[mol/kmol]	46,6	46,7	46,9	49,6	46,8	45,5
MFR <sub>2</sub> (R-PP)	[g/10min]	1,9	2,2	1,4	2,0	1,7	1,7
MFR <sub>2</sub> (R-PP2)	[g/10min]	0,85	1,1	0,55	0,88	0,80	0,87
XCS	[% en peso]	18,6	17,9	18,1	22,5	21,0	16,1
Contenido C2 (R-PP)	[% en moles]	9,4	8,7	9,2	9,6	9,7	8,6

(continuación)

		CE 1	IE 1	CE 3	CE 4	IE 2	CE 2
Contenido C2 (R-PP2)	[% en moles]	18,3	17,0	18,0	19,3	19,3	16,9
<b>GPR 2</b>							
Temperatura	[°C]	70	71	72	74	72	75
Presión	[kPa]	2600	2600	2600	2600	2600	2600
División	[%]	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	24,2
Relación C2/C3	[mol/kmol]	205	252	302	317	311	276
Relación H2/C2	[mol/kmol]	82	84	79	94	195	88
MFR <sub>2</sub>	[g/10min]	1,2	1,2	1,1	1,1	1,3	1,1
XCS	[% en peso]	34,9	37,0	37,8	39,5	39,0	34,4
Contenido C2 (total)	[% en moles]	15,0	18,4	19,5	20,4	20,7	15,2
Contenido C2 (EPR)	[% en moles]	34,5	51,0	53,0	56,0	56,0	36,5
C2	etileno						
Relación H2/C3	relación hidrógeno/propileno						
Relación C2/C3	relación etileno/propileno						
1/2 GPR	½ reactor de fase gaseosa						
Bucle	reactor de bucle						
MFR <sub>2</sub>	MFR (230 °C/2,16 kg)						

Los copolímeros de propileno heterofásicos (RAHECO) de la invención y comparativos (basados en el producto del 3<sup>er</sup> reactor de la Tabla 1) se han sometido a viscorreducción mediante el uso de un extrusor de doble husillo corrotativo a 200-230 °C y usando una cantidad apropiada de (terc-butilperoxi-2,5-dimetilhexano (Trigonox 101, distribuido por Akzo Nobel, Holanda) para lograr el MFR<sub>2</sub> objetivo como se menciona en la tabla 1. Todos los productos se estabilizaron con 0,2 % en peso de Irganox B225 (mezcla 1:1 de Irganox 1010 (Pentaeritritil-tetrakis (3-(3',5'-di-terc-butil-4- hidroxitoluil)-propionato y tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato(fosfito) de BASF AG, Alemania) y 0,1 % en peso de estearato de calcio.

Tabla 2: Propiedades después de la viscorreducción

		CE 1	IE 1	CE 3	CE 4	IE 2	CE 2
MFR <sub>2</sub>	[g/10min]	4,0	4,1	3,9	3,8	4,4	4,0
VR	[-]	2,6	2,8	2,7	2,3	2,4	2,9
C2 (total)	[% en moles]	14,34	17,61	18,39	19,13	19,57	14,88
XCS	[% en peso]	37,0	41,0	40,0	42,0	42,8	36,0
C2 (XCS)	[% en moles]	30,2	34,2	36,5	36,8	32,6	31,8
IV (XCS)	[dl/g]	2,28	2,12	2,13	2,17	2,16	2,10
C2 (XCI)	[% en moles]	6,6	7,9	8,4	9,0	8,6	7,0
C6 solubles	[% en peso]	2,2	2,7	2,5	3,0	3,9	2,4
Tc	[°C]	114	116	114	114	114	117
Tm	[°C]	148	150	148	148	149	148
NIS a 23°C (IM)	[kJ/m <sup>2</sup> ]	77,0	74,6	75,6	74,1	76,9	77,0
NIS a -20°C (IM)	[kJ/m <sup>2</sup> ]	1,69	3,49	4,71	4,54	4,34	1,93
FM (IM)	[MPa]	366	338	345	325	318	389
Turbidez (IM)	[%]	63,1	76,5	81,4	76,2	57,1	56,5
Turbidez b.s. (película)	[%]	5,69	10,11	16,78	13,78	6,08	5,57
Turbidez a,s. (película)	[%]	11,02	15,03	21,02	17,35	10,80	9,60
TM MD (película)	[MPa]	237	219	223	213	212	249
TM TD (película)	[MPa]	214	184	185	174	163	214

(continuación)

		CE 1	IE 1	CE 3	CE 4	IE 2	CE 2
VR	relación de viscorreducción						
C2	etileno						
FM	módulo de flexión						
IM	moldeado por inyección						
b,s,	antes de la esterilización						
a.s.	después de la esterilización						
TM	módulo de tracción						
MD	dirección de la máquina						
TD	dirección transversal						

**Tabla 3:** Contenido relativo de secuencias de etileno aisladas en bloques (I(E)) de la fracción XCI

		CE 1	IE 1	CE 3	CE 4	IE 2	CE 2
I(E) <sup>1)</sup>	[%]	57	45	45	46	47	59
fEEE	[% en moles]	1,45	3,22	2,93	3,07	3,05	1,52
fEEP	[% en moles]	1,84	1,56	2,04	1,89	1,68	1,49
fPEP	[% en moles]	4,30	3,94	4,13	4,24	4,22	4,34

$$1) I(E) = \frac{fPEP}{(fEEE+fPEE+fPEP)} \times 100$$

- 5 Como puede deducirse de la Tabla 2, los ejemplos inventivos muestran un equilibrio optimizado o mejorado entre las propiedades ópticas y mecánicas, es decir, un rendimiento óptico mejorado a un nivel de rigidez (resp. blandura) comparable. Además, las excelentes propiedades ópticas de una película que comprende el copolímero de propileno heterofásico según los ejemplos de la invención se mantienen después de la esterilización.

## 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),  
 5 en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

- a) un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,5 a 12,0 g/10 min,  
 10 b) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) determinada de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 38,0 al 50,0 % en peso, teniendo dicha fracción soluble en xileno en frío (XCS) un contenido de comonomero inferior al 36,0 % en moles,

y en donde además  
 15 la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un contenido relativo de secuencias de etileno en bloque a aisladas (I(E)) inferior al 55,0 %, en donde el contenido de I(E) se define por la ecuación (I)

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

20 en la que

- I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno en bloque a aisladas [en %];  
 fPEP es la fracción molar de las secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);  
 25 fPEE es la fracción molar de las secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de las secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);  
 30 fEEE es la fracción molar de las secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),  
 en donde todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis estadístico de tríadas de datos de RMN de  $^{13}C$ .

2. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está libre de ésteres de ácido ftálico, así como de sus respectivos productos de descomposición.

3. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción soluble en xileno en frío (XCS) tiene una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 162/1 (en decalina a 135 °C) en el intervalo de 1,8 a 3,5 dl/g.

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

- 45 i) antes de la viscorreducción un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 4,0 g/10 min, y/o  
 ii) un contenido de comonomero en el intervalo del 5,1 al 17,0 % en moles.

5. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y los contenidos de comonomero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) cumplen la inecuación (III),

$$\frac{Co(RPP)}{Co(RPP1)} \geq 2,0 \quad (III),$$

55 en la que Co(RPP) es el contenido de comonomero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y Co(RPP1) es el contenido de comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1).

60 6. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende del 60,0 al 85,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y del 15,0 al 40,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),

del copolímero de propileno elastomérico (E).

7. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los comonomeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y/o los comonomeros del copolímero de propileno elastomérico (E) son etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>.

8. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se somete a viscorreducción.

9. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se ha sometido a viscorreducción con una relación de viscorreducción (VR) como se define en la inecuación (II)

$$1,1 \leq \frac{MFR_{final} - MFR_{inicial}}{MFR_{inicial}} \leq 10,0 \quad (II)$$

en la que

"MFR<sub>final</sub>" es el MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) después de la viscorreducción y

"MFR<sub>inicial</sub>" es el MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) antes de la viscorreducción.

10. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un módulo de flexión, medido de acuerdo con la norma ISO 178 en una muestra moldeada por inyección, inferior a 500 MPa.

11. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

i) una opacidad de acuerdo con la norma ASTM D 1003-00, medida en una muestra moldeada por inyección de 1 mm de espesor, inferior al 80,0 %, preferiblemente inferior al 78,0 % y/o

ii) una opacidad antes de la esterilización determinada de acuerdo con la norma ASTM D 1003-00, medida en una película colada de 50  $\mu$ m, inferior al 15,0 %, preferiblemente inferior al 12,0 %, y/o

iii) una opacidad después de la esterilización determinada de acuerdo con la norma ASTM D 1003-00, medida en una película colada de 50  $\mu$ m, inferior al 20,0 %, preferiblemente inferior al 16,0 %.

12. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de fusión T<sub>m</sub> de al menos 140 °C.

13. Un proceso de polimerización para producir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende las etapas de

a) polimerizar en un primer reactor (R1) propileno y etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, obteniendo una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),

b) transferir la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) a un segundo reactor (R2),

c) polimerizar en dicho segundo reactor (R2) en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) propileno y etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, obteniendo una segunda fracción de copolímero aleatorio (R-PP2), formando dicha primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero aleatorio (R-PP2) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP),

d) transferir dicho copolímero de propileno aleatorio (R-PP) a un tercer reactor (R3),

e) polimerizar en dicho tercer reactor (R3) en presencia del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) propileno y/o una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, obteniendo una tercera fracción de polímero, siendo dicha fracción de polímero el copolímero elastomérico (E), formando dicho copolímero de propileno (R-PP) y dicho copolímero de propileno elastomérico (E) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero elastomérico (E) se han polimerizado en presencia de

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

b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y



c) opcionalmente un donador externo (ED).

15. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 13 y/o 14, en el que

- 5 a) el donador interno (ID) se selecciona de malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos opcionalmente sustituidos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferiblemente el donador interno (ID) es un citraconato;
- b) la relación molar entre cocatalizador (Co) y donador externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.

10 16. Película que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

17. Aislamiento de cable que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

15

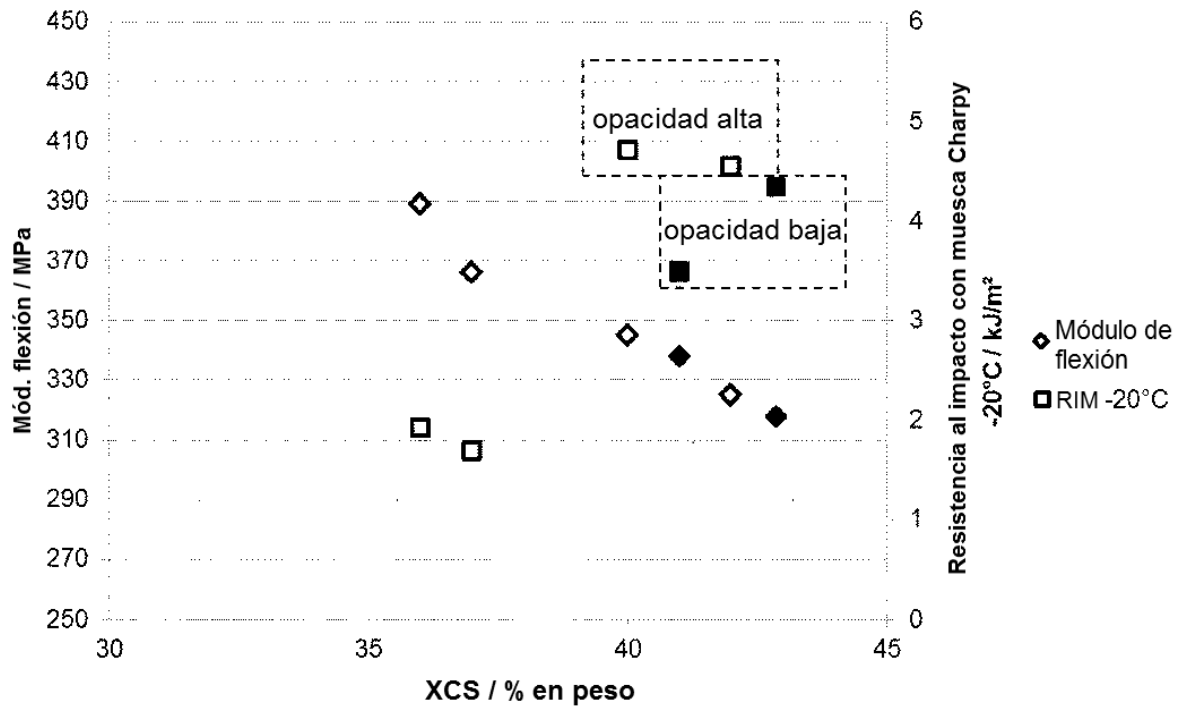


Fig. 1 - Efecto del contenido de XCS sobre el módulo de flexión y resistencia al impacto a baja temperatura