

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 942 332**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2018** **PCT/EP2018/051905**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2018** **WO18138235**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2018** **E 18702462 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2023** **EP 3574025**

54 Título: **Composición de poliolefina heterofásica que tiene propiedades ópticas mejoradas**

30 Prioridad:

30.01.2017 EP 17153720

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

31.05.2023

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT

72 Inventor/es:

WANG, JINGBO;
GAHLEITNER, MARKUS;
BERGER, FRIEDRICH;
FIEBIG, JOACHIM y
VAHTERI, MARKKU

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 942 332 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de poliolefina heterofásica que tiene propiedades ópticas mejoradas

- 5 La presente invención se refiere a una composición de poliolefina heterofásica con propiedades ópticas mejoradas. La presente invención se refiere además a un proceso para la preparación de dicha composición poliolefínica heterofásica, artículos hechos con ella, particularmente películas, y uso de la composición de poliolefina heterofásica.

10 Los polímeros, como el polipropileno, se usan cada vez más en diferentes aplicaciones exigentes. Al mismo tiempo, existe una búsqueda continua de polímeros a medida que cumplan los requisitos de estas aplicaciones. Las demandas pueden suponer un reto, ya que muchas propiedades de los polímeros están directa o indirectamente interrelacionadas, es decir, la mejora de una propiedad específica solo se puede llevar a cabo a expensas de otra propiedad.

15 Por ejemplo, las películas de polipropileno se usan con bastante frecuencia en la industria del embalaje para artículos relacionados con el consumidor con buenas propiedades de "transparencia" en el contenido de los productos embalados. También hay una tendencia creciente en la industria del embalaje médico a utilizar tales películas de polipropileno.

20 En estas áreas técnicas siempre se requieren propiedades ópticas, especialmente una turbidez baja.

Se sabe que los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO) son una clase generalmente adecuada de polímeros de base blanda aplicables para aplicaciones de película soplada y fundida.

25 Dichos copolímeros de propileno heterofásicos comprenden una matriz que es bien un homopolímero de propileno o bien un copolímero de propileno aleatorio en el que una fase amorfa, que contiene un caucho de copolímero de propileno (elastómero), está dispersada. De este modo, la matriz de polipropileno contiene inclusiones dispersadas (finamente) que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el elastómero. El término inclusión indica que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico, siendo dichas inclusiones, por ejemplo, visibles por medio de microscopia de alta resolución, tal como microscopia electrónica o microscopia de fuerza de barrido o microscopia de fuerza atómica o mediante análisis térmico dinámomecánico (DMTA). Además, el polipropileno heterofásico puede contener hasta cierto punto un polietileno cristalino, que es un producto secundario de la reacción obtenido por la preparación del copolímero de propileno heterofásico. Tal polietileno cristalino está presente como inclusión de la fase amorfa debido a razones termodinámicas.

35 La fase de caucho en tales sistemas heterofásicos normalmente dispersa la luz, lo que hace que las películas resultantes producidas a partir de estos sistemas sean blancas.

40 Esto se debe al hecho de que la fase de caucho tiene un índice de refracción diferente al de la matriz circundante y/o forma esferas relativamente grandes.

Lamentablemente, existen formas muy limitadas de ajustar las propiedades ópticas de las composiciones de películas. En general, para lograr una alta transparencia/baja turbidez en sistemas bifásicos, es necesario diseñar un sistema en el que no se produzca dispersión de luz en los límites de fase. Esto se puede lograr mediante la selección adecuada del índice de refracción de las dos fases y/o proporcionando una fase dispersa que tenga un tamaño de partícula por debajo de la longitud de onda de la luz visible, es decir, por debajo de aproximadamente 400 nm.

50 Una forma de conseguir transparencia es adaptar los índices de refracción de la matriz y el de la fase dispersa por adición de PE (LDPE o LLDPE). Este procedimiento puede dar lugar a recetas muy complejas y supone una limitación de la rigidez en el sentido de baja resistencia a la tracción o bajo módulo de tracción.

Una buena miscibilidad y/o dispersabilidad de las partículas de caucho dentro del sistema de matriz es esencial para garantizar partículas de caucho pequeñas y, por lo tanto, buenas propiedades ópticas en el sentido de baja turbidez.

55 Se han descrito muchos tipos diferentes de sistemas heterofásicos dependiendo del deseo individual.

60 El documento WO 2013079457 A1 describe una composición de polipropileno que tiene un MFR₂ en el intervalo de 0,5 a 6,0 g/10 min, que comprende un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno al azar, un copolímero elastomérico de propileno, un polietileno y un agente de nucleación alfa, en donde la composición de polipropileno es un sistema heterofásico en el que el homopolímero de propileno y el copolímero de propileno al azar forman la matriz de dicho sistema y el copolímero de propileno elastomérico y el polietileno están dispersos en dicha matriz. Esta composición logra bajos valores de turbidez mediante la adición de cantidades significativas de LDPE que afecta negativamente a la rigidez.

65 El documento WO 2014094990 A1 describe una resina de polipropileno heterofásico con un MFR₂ por encima de 27 g/10 min y un buen equilibrio de alta fluidez, propiedades de impacto y baja turbidez. Este perfil de propiedades se

logra produciendo un copolímero heterofásico con una matriz de homo- o copolímero de propileno y un copolímero bimodal cruzado de etileno-propileno de baja viscosidad intrínseca, pero los valores de turbidez informados en placas de 1 mm no son satisfactorios.

- 5 El documento WO2009019277 describe composiciones heterofásicas de polipropileno para películas blandas y duras. Estos productos comprenden una cantidad bastante alta de fracción de caucho de etilenopropileno y no son adecuados para artículos moldeados más rígidos.

- 10 El documento EP 2431416 A1 desvela un sistema de polipropileno heterofásico que muestra un buen equilibrio entre rigidez e impacto con poca turbidez. La composición comprende una matriz de polipropileno cristalino y requiere la presencia de dos fracciones de polietileno diferentes para ajustar la transparencia adaptando los índices de refracción de la matriz y la fase dispersa. Esto hace que la producción respectiva sea complicada y costosa.

- 15 Por lo tanto, aunque muchos desarrollos están en curso en esta área, todavía existe la necesidad de composiciones de polipropileno heterofásicas, que muestran propiedades ópticas mejoradas, turbidez especialmente baja.

Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar dicho material.

- 20 Un objetivo adicional es proporcionar una composición de polipropileno que puede ser obtenida mediante un proceso de fase de reacción múltiple que tenga la baja turbidez deseada mencionada anteriormente. Al mismo tiempo es un deseo de reducir la complicación de la receta.

- 25 La presente invención se basa en el hallazgo de que el objetivo anterior se puede lograr mediante una composición de poliolefina heterofásica que comprende una matriz específica y un diseño de caucho.

Por tanto, la presente invención se refiere a una composición de polipropileno y artículos producidos a partir de la misma que cumplen el requisito de baja turbidez.

- 30 La presente invención, en una realización especial, se ocupa también del método de polimerización, adecuado para la producción de la composición de polipropileno heterofásica.

Sumario de la invención

- 35 La presente invención se basa en el hallazgo de que los objetivos anteriormente mencionados pueden conseguirse mediante una composición de polipropileno heterofásica concreta (HECO), dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende del 82,0 al 93,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico, de una matriz (M) que es un homopolímero de propileno (H-PP) y del 7,0 al 18,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico, de un copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en dicha matriz (M), del 0,0 al 5,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico, de un copolímero de etileno cristalino (CEC), y del 0,0 al 0,1 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico, de un agente alfa-nucleante, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

- 45 (a) un índice de fluidez MFR₂ (2,16 kg, 230 °C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,2 a 8,0 g/10 min,
 (b) un contenido de xileno soluble en frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 10,0 al 20,0 % en peso, y
 (c) un contenido total de comonomero de etileno en el intervalo de más del 2,5 al 8,0 % en peso, en donde, además
 (d) el índice de fluidez MFR₂ (2,16 kg, 230 °C) medido según la norma ISO 1133 de la matriz (M) está en el intervalo de 0,2 a 4,0 g/10 min
 50 (e) el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico está en el intervalo de 25,0 a 40,0 % en peso,
 (f) la viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico está en el rango de más de 1,0 a menos de 2,9 dl/g y
 55 (g) el contenido relativo de secuencias de etileno aislado a bloque (I(E)) de la fracción XCS que cumple la inequación (I)

$$I(E)(XCS) < 54 - 0,81 \times C2(XCS) \quad (I)$$

- 60 en donde C2(XCS) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción de XCS, XCS es la cantidad de fracción soluble en frío de xileno en [% en peso] y
 en donde el contenido I(E) viene definido por la ecuación (II)

$$I(E) = fPEP / ((fEEE + fPEE + fPEP)) \times 100 \quad (II)$$

- 65 en donde

I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno aislado a bloque de la fracción de XCS [en %];
fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la fracción XCS;
fPEE es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de secuencias de
etileno/etileno/propileno (EEP) en la fracción XCS;
fEE es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la fracción XCS,
en donde todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis de tríada estadística de datos de
RMN ¹³C de la fracción de XCS del copolímero heterofásico.

Sorprendentemente, se ha descubierto que dichos copolímeros de propileno heterofásicos (HECO) son materiales de polipropileno que tienen propiedades ópticas mejoradas, turbidez especialmente baja. Los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO) de la invención son aplicables para la preparación de películas para embalaje.

La presente invención se refiere además a un proceso para la producción de la composición polimérica de propileno heterofásica anterior, que comprende polimerizar propileno en al menos 2 etapas de polimerización posteriores en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y, opcionalmente, posterior reducción de la viscosidad.

Por lo tanto, en una realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se ha viscorreducido.

En una realización adicional de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una turbidez determinada según la norma ASTM D 1003-00 medida en una película fundida de 50 µm por debajo del 30,0 %, preferentemente por debajo del 20,0 %.

En un aspecto adicional, la invención se refiere al uso de la composición para la producción de películas, siendo adecuada como película de embalaje para bienes de consumo, así como para envases médicos.

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

Descripción detallada

En lo sucesivo se definen con más detalle los componentes individuales.

La composición de polipropileno heterofásica particular de la presente invención comprende al menos

- (a) siendo la matriz cristalina (M) un polipropileno (PP)
- (b) el copolímero de propileno elastomérico (EPC) disperso en dicha matriz (M);

tal como se define con mayor detalle a continuación.

Opcionalmente comprende además el componente (c) que es un copolímero de etileno cristalino (CEC) y/o (d) un agente de nucleación.

La expresión "composición de polipropileno heterofásico" utilizado en el presente documento indica composiciones que consisten en una resina de matriz de polipropileno cristalino y un copolímero de propileno elastomérico disperso en dicha resina de matriz y opcionalmente un copolímero de etileno cristalino (CEC) y opcionalmente un agente de nucleación.

En la presente invención, el término "matriz" se ha de interpretar en su significado comúnmente aceptado, es decir, se refiere a una fase continua (en la presente invención, una fase de polímero continua) en la que se pueden dispersar partículas aisladas o discretas, tales como partículas de caucho. El homopolímero de propileno cristalino está presente en una cantidad tal que forma una fase continua que puede actuar como una matriz.

Es más, las expresiones "copolímero de propileno elastomérico (EPC)", "fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico", "fase dispersa" y "caucho de etileno-propileno" indican lo mismo, es decir, son intercambiables.

Componente auxiliar (a):

El componente (a) de la composición de polipropileno heterofásica en particular es un homopolímero de propileno isotáctico cristalino que forma la matriz de la composición de polipropileno heterofásica.

La expresión homopolímero usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste, sustancialmente, es decir, en al menos el 97,0 % en peso, preferentemente en al menos el 98,0 % en peso, más preferentemente en al menos el 99,0 % en peso, aún más preferentemente en al menos el 99,8 % en peso de unidades

de propileno. En una realización preferida, únicamente son detectables unidades de propileno en el homopolímero de propileno.

5 La matriz de homopolímero de propileno es isotáctica y tiene una alta concentración de pentada, es decir, superior al 96,0 % en moles, como una concentración de pentada de al menos el 96,3 % en moles. La concentración de pentada es preferentemente del 96,5 % en moles al 99,9 % y más preferentemente del 96,7 % en moles al 99,8 %.

10 La matriz de homopolímero de propileno tiene un índice de fluidez MFR₂ (norma ISO 1133; 230 °C; 2,16 kg) en el intervalo de 0,2 a 4,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 0,4 a 3,0 g/10 min y, más preferentemente, en el intervalo de 0,8 a 2,0 g/10 min.

El MFR₂ de la matriz se denomina índice de fluidez de la matriz (MFR_m).

15 Además, se prefiere que la cantidad de fracciones solubles en xileno de la matriz de homopolímero de propileno no sea demasiado alta. La fracción de solubles en xileno es la parte del polímero soluble en xileno en frío determinada por disolución en xileno hirviendo y dejando que la parte insoluble cristalice en la solución que se enfría (determinada a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152). La fracción de solubles en xileno contiene cadenas de polímeros de baja estereo-regularidad y es una indicación de la cantidad de áreas no cristalinas. Por consiguiente, se prefiere que la fracción de solubles en xileno de la matriz de homopolímero de propileno esté en el intervalo de 0,5 % en peso a 3,0 % en peso, más preferentemente, en el intervalo de 0,7 % en peso a 2,7 % en peso. En una realización aún más preferida, la fracción de solubles en xileno está en el intervalo de 0,8 % en peso a 2,3 % en peso.

25 El homopolímero de propileno tiene una temperatura de fusión T_{m1} y una entalpía de fusión H_{m1} como se determina mediante análisis DSC de acuerdo con la norma ISO 11357.

Preferentemente, la T_{m1} del homopolímero de propileno está dentro del intervalo de 160 °C a 170 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 161 °C a 169 °C y mucho más preferentemente dentro del intervalo de 162 °C a 168 °C.

30 Preferentemente, la H_{m1} del homopolímero de propileno está en el intervalo de 70,0 a 100,0 J/g, más preferentemente en el intervalo de 75,0 a 98,0 J/g y, lo más preferentemente, dentro del intervalo de 77,0 a 97,0 J/g.

La matriz de homopolímero de propileno puede ser unimodal o multimodal, al igual que bimodal.

35 Cuando la fase de la matriz de homopolímero de propileno es unimodal con respecto a la distribución del peso molecular, puede prepararse en un proceso de una sola fase, por ejemplo, un proceso de suspensión o fase gaseosa en un reactor de suspensión o fase gaseosa. Preferentemente, una fase de matriz unimodal se polimeriza como una polimerización en suspensión. Como alternativa, la matriz unimodal puede producirse en un proceso multifase usando en cada fase condiciones de proceso que dan como resultado propiedades de polímero similares.

40 En cuanto a la definición de unimodal y multimodal, como bimodal, se refiere a la definición a continuación.

45 Cuando la matriz de homopolímero de propileno comprende dos o más polímeros de propileno diferentes, al igual que las fracciones de homopolímero de propileno (H-PP-1) y (H-PP-2), estos pueden ser polímeros con diferente composición de monómeros y/o con diferentes distribuciones de peso molecular. Estos componentes pueden tener composiciones y tacticidades de monómeros idénticas o diferentes.

50 Por lo tanto, en una realización de la presente invención la matriz (M) es unimodal, mientras que en otra realización la matriz (M) es bimodal y consiste en dos fracciones de homopolímero de propileno (H-PP-1) y (H-PP-2).

Componente auxiliar (b):

55 El componente (b) es un copolímero de propileno elastomérico (EPC), que es un copolímero de propileno y etileno que está disperso en dicha matriz (M) (es decir, la fase dispersa).

El componente (b) de la composición de polipropileno heterofásica en particular es un copolímero de propileno predominantemente amorfo.

60 El copolímero de propileno elastomérico (EPC) tiene un contenido de comonómero de etileno en el intervalo del 25,0 al 40,0 % en peso, preferentemente en el intervalo del 27,0 al 40,0 % en peso y, más preferentemente, en el intervalo del 28,0 al 40,0 % en peso.

65 Como se ha indicado anteriormente, las expresiones "copolímero de propileno elastomérico (EPC)", "fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico", "fase dispersa" y "caucho de etileno-propileno" indican lo mismo, es decir, son intercambiables.

De este modo, la cantidad de copolímero de propileno elastomérico (EPC) constituye la cantidad de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico, que está en el intervalo del 10,0 al 20,0 % en peso en vista del copolímero de propileno heterofásico, preferentemente en el intervalo del 10,5 al 18,0 % en peso y, más preferentemente, en el intervalo del 11,0 al 16,0 % en peso.

5 La viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la norma ISO 1628-1 (a 135 °C en decalina) de la fracción de XCS está en el intervalo de más de 1,0 a 2,9 dl/g, preferentemente, en el intervalo de 1,2 a 2,8 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 1,3 a 2,7 dl/g.

10 Al igual que la matriz de homopolímero de propileno, la fase dispersa puede ser unimodal o multimodal, al igual que bimodal.

En una realización, la fase dispersa es unimodal. De manera más particular, la fase dispersa es, preferentemente, unimodal en vista de la viscosidad intrínseca y/o la distribución de comonomero. En cuanto a la definición de unimodal y multimodal, como bimodal, se hace referencia a la definición anterior.

15 Preferentemente, la fase dispersa unimodal se realiza en una sola fase de reacción, más preferentemente en un reactor de fase gaseosa y comprende, respectivamente, consiste en una fracción de copolímero de propileno (EPC).

20 **Componente auxiliar (c)**

Como componente (c) hay presente opcionalmente un copolímero de etileno cristalino con una α -olefina con 3-10 átomos de carbono.

25 Las α -olefinas con 3-10 átomos de carbono son, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

El copolímero de etileno cristalino es un subproducto de reacción obtenido mediante la preparación de la composición de polipropileno heterofásica. Dicho copolímero de etileno cristalino está presente como inclusión en la fase amorfa debido a razones termodinámicas.

30 El copolímero de etileno cristalino tiene una temperatura de fusión T_{m2} y una entalpía de fusión H_{m2} como se determina mediante análisis DSC de acuerdo con la norma ISO 11357.

35 Preferentemente, la T_{m2} del copolímero de etileno cristalino está dentro del intervalo de 105 °C a 130 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 110 °C a 127 °C y mucho más preferentemente dentro del intervalo de 112 °C a 124 °C.

40 Preferentemente, la H_{m2} del copolímero de etileno cristalino es inferior a 4,0 J/g, más preferentemente inferior a 2,0 J/g y mucho más preferentemente inferior a 1,0 J/g.

Componente auxiliar (d)

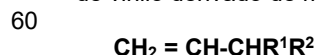
45 Como componente opcional (d) puede haber presente un agente de nucleación (NA) para promover la fase α del polipropileno isotáctico.

Preferentemente, el agente de nucleación es un agente de nucleación polimérico, más preferentemente, un polímero de vinilcicloalcano y/o un polímero de vinilalcano.

50 Dicho agente de nucleación polimérico puede introducirse en la composición mezclando un lote maestro (MB) junto con, por ejemplo, un polímero portador o durante la polimerización del copolímero de propileno heterofásico (HECO), preferentemente, el agente de nucleación polimérico se introduce en la composición prepolimerizando el catalizador usado para preparar una parte o la totalidad del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

55 Se puede emplear cualquier agente de nucleación polimérico conocido, incluyendo polímeros de vinilalcanos y vinilcicloalcanos.

Un ejemplo preferido de un agente de nucleación polimérico de este tipo es un polímero de vinilo, tal como un polímero de vinilo derivado de monómeros de fórmula



65 en donde R^1 y R^2 , junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático opcionalmente sustituido o un sistema de anillos fusionados, en donde el resto del anillo o anillos condensados contiene de cuatro a 20 átomos de carbono, preferentemente un anillo de 5 a 12 miembros saturado o insaturado o aromático o un sistema de anillos condensados o representan independientemente un alcano $\text{C}_4\text{-C}_{30}$

lineal o ramificado, cicloalcano C₄-C₂₀ o anillo aromático C₄-C₂₀. Preferentemente, R¹ y R², junto con el átomo de C al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático de cinco o seis miembros o representan independientemente un grupo alquilo inferior que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. Los compuestos de vinilo preferentes para la preparación de un agente de nucleación polimérico para usarse de acuerdo con la presente invención son, en particular, vinilcicloalcanos, en particular vinilciclohexano (VCH), vinilciclopentano y vinil-2-metilciclohexano, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno o mezclas de los mismos. VCH es un monómero particularmente preferido.

En caso de que el agente de nucleación se incorpore en la composición de polipropileno en forma de un lote maestro (MB), dicho agente de nucleación polimérico, que es preferentemente un agente alfa-nucleante, lo más preferentemente un vinilcicloalcano, como vinilciclohexano (VCH), polímero y/o polímero de vinilalcano, preferentemente vinilciclohexano (VCH), como se ha definido anteriormente o como se define a continuación, está presente preferentemente en una cantidad no superior a 500 ppm, más preferentemente de 1 a 200 ppm, e incluso más preferentemente de 5 a 100 ppm, basándose en el peso del lote maestro (100 % en peso). En esta realización, más preferentemente, dicho lote maestro (MB) está presente en una cantidad no superior al 10,0 % en peso, más preferentemente no superior al 5,0 % en peso y mucho más preferentemente no superior al 3,5 % en peso, siendo la cantidad preferida de lote maestro (MB) del 1,5 al 3,5 % en peso, basado en la cantidad total del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Mucho más preferentemente, el lote maestro (MB) comprende, preferentemente consiste en un homopolímero o copolímero, preferentemente homopolímero, de propileno que se ha nucleado de acuerdo con la tecnología BNT, como se describe a continuación.

Se prefiere que el agente de nucleación se introduzca en la composición de polipropileno durante el proceso de polimerización del copolímero de propileno heterofásico (HECO). El agente de nucleación se introduce preferentemente en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) polimerizando en primer lugar el compuesto de vinilo definido anteriormente, preferentemente vinilcicloalcano, como se ha definido anteriormente o como se define a continuación, en presencia de un sistema de catalizador que comprende un componente de catalizador sólido, preferentemente un componente sólido de catalizador de Ziegler Natta, un cocatalizador y un donante externo opcional, y la mezcla de reacción obtenida del polímero del compuesto de vinilo, preferentemente polímero de vinilciclohexano (VCH), y el sistema de catalizador se usa después para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO). La incorporación anterior del agente de nucleación polimérico en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) durante la polimerización de dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) se denomina en el presente documento tecnología BNT, como se describe a continuación.

Dicha mezcla de reacción obtenida se denomina a continuación en el presente documento, indistintamente, sistema de catalizador modificado.

Preferentemente, el agente de nucleación polimérico es un polímero de vinilciclohexano (VCH) que se introduce en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) mediante la tecnología BNT.

Más preferentemente, en esta realización preferida, la cantidad de agente de nucleación polimérico, como vinilciclohexano (VCH), polímero y/o polímero de vinilalcano, más preferentemente de polímero de vinilciclohexano (VCH), en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) no es superior a 500 ppm, más preferentemente de 1 a 200 ppm, mucho más preferentemente de 5 a 100 ppm.

Con respecto a la tecnología BNT, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y, particularmente, WO 00/68315. De acuerdo con esta tecnología, un sistema de catalizador, preferentemente un procatalizador de Ziegler-Natta, puede modificarse mediante la polimerización de un compuesto de vinilo en presencia del sistema de catalizador, que comprende, en particular, el procatalizador de Ziegler-Natta, un donante externo y un cocatalizador, compuesto de vinilo que tiene la fórmula: CH₂=CH-CHR¹R² como se ha definido anteriormente.

El compuesto de vinilo polimerizado actúa como un agente alfa nucleante. La relación en peso del compuesto de vinilo con respecto al componente de catalizador sólido en la etapa de modificación del catalizador es preferentemente de hasta 5 (5:1), preferentemente de hasta 3 (3:1), mucho más preferentemente de 0,5 (1:2) a 2 (2:1). El compuesto de vinilo más preferido es el vinilciclohexano (VCH).

Cuando se introduce un agente de nucleación en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) durante el proceso de polimerización, la cantidad de agente de nucleación presente en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es preferentemente no superior a 500 ppm, más preferentemente es de 0,025 a 200 ppm, aún más preferentemente es de 1 a 100 ppm y mucho más preferentemente es de 5 a 100 ppm, basándose en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y el agente de nucleación, preferentemente basándose en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO) incluyendo todos los aditivos.

El uso del agente de nucleación polimérico de acuerdo con la presente invención permite la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que tiene propiedades mecánicas muy satisfactorias, es decir, para un mejor equilibrio de rigidez/impacto, de modo que no es necesario que las composiciones de acuerdo con la presente invención contengan agentes nucleantes de bajo peso molecular, en particular, agentes nucleantes particulados caros

de tipo organofosfato o nucleantes solubles del tipo de agentes nucleantes derivados de sorbitol o nonitol.

Composición heterofásica auxiliar

5 El copolímero de polipropileno heterofásico (HECO) de la presente invención se caracteriza además por un índice de fluidez total (MFR_T) (norma ISO 1133; 230 °C; 2,16 kg) en el intervalo de 0,2 a 8,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 0,5 a 7,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 0,6 a 6,5 g/10 min e incluso más preferentemente en el intervalo de 0,7 a 6,0 g/10 min.

10 De acuerdo con una realización, el índice de fluidez final del copolímero de propileno heterofásico (HECO) se ajusta durante el proceso de polimerización. En consecuencia, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) fabricado en el reactor tiene el índice de fluidez como se ha definido anteriormente o como se define en las reivindicaciones. "Copolímero de propileno heterofásico (HECO) fabricado en el reactor" indica en el presente documento que el índice de fluidez del copolímero de propileno heterofásico (HECO) no se ha modificado a propósito mediante un tratamiento posterior. Por tanto, en esta realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) no está viscorreducido, particularmente, no está viscorreducido usando peróxido. Por tanto, el índice de fluidez no aumenta acortando la longitud de la cadena del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención mediante el uso de peróxido. Por lo tanto, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) no contenga ningún peróxido y/o producto de descomposición del mismo.

20 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) está viscorreducido.

25 El copolímero de propileno heterofásico con viscorreducción (HECO) tiene preferentemente un índice de fluidez más alto que el copolímero de propileno heterofásico sin viscorreducción (HECO).

En una realización adicional de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se ha viscorreducido por visibilidad con una relación de viscorreducido (VR) como se define en la ecuación (III)

$$30 \quad VR - MFR_{\text{final}} / MFR_{\text{inicio}} > 1,0$$

en donde

35 "MFR_{final}" es el MFR_2 (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) después de la viscorreducción (es decir, MFR_{total} para HECO viscorreducidos) y
"MFR_{inicio}" es el MFR_2 (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) antes de la viscorreducción.

40 Dicha relación de viscorreducción (VR) está preferentemente en el intervalo de > 1,0 a 5,0, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 4,5 e incluso más preferentemente en el intervalo de 2,5 a 4,2.

Los dispositivos de mezclado preferidos adecuados para la reducción de la viscosidad son amasadoras discontinuas y continuas, extrusoras de doble husillo y extrusoras de un solo husillo con secciones de mezclado especiales y coamasadoras.

45 Al reducir la viscosidad del copolímero de propileno heterofásico (HECO) 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 cortan más fácilmente y la masa molar M, disminuirá, correspondiendo a un aumento de MFR_2 . El MFR_2 aumenta con el aumento de la cantidad de peróxido que se usa.

50 Tal reducción de la viscosidad se puede llevar a cabo de cualquier manera conocida, como mediante el uso de un agente de reducción de la viscosidad con peróxido. Los agentes de reducción de la viscosidad por craqueo típicos son 2,5-dimetil-2,5-bis(*tert*-butil-peroxi)hexano (DHBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis(*tert*-butil-peroxi)hexano-3 (DYBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), peróxido de dicumilo (DCUP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), peróxido de di-*tert*-butilo (DTBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Trigonox B y Luperox Di), peróxido de *tert*-butil-cumilo (BCUP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis(*tert*-butilperoxi-isopropil)benzeno (DIPP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Perkadox 14S y Luperox DC). Las cantidades adecuadas de peróxido que se emplearán según la presente invención se conocen en principio por el experto y pueden calcularse fácilmente basándose en la cantidad de copolímero de propileno heterofásico (HECO) que se someterá a reducción de la viscosidad, el valor de MFR_2 (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que se someterá a la reducción de la viscosidad y el MFR_2 objetivo deseado (230 °C/2,16 kg) del producto a obtener. Por tanto, las cantidades típicas de agente de reducción de la viscosidad por craqueo con peróxido son del 0,005 al 0,7 % en peso, más preferentemente, del 0,01 al 0,4 % en peso, basado en la cantidad total del copolímero de propileno heterofásico (HECO) usado.

Habitualmente, la viscorreducción de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en una extrusora, de modo que, en las condiciones adecuadas, se obtenga un aumento del índice de fluidez. Durante la reducción de la viscosidad, las cadenas de masa molar superior del producto de partida se rompen estadísticamente con mayor frecuencia que las moléculas de masa molar inferior, lo que da como resultado, tal como se ha indicado anteriormente, una disminución global del peso molecular promedio y un aumento del índice de fluidez.

También se aprecia que el contenido total de los comonómeros de etileno en la totalidad del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es bastante moderado.

Se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga un contenido de comonómero de etileno total en el intervalo del 2,5 al 8,0 % en peso, preferentemente en el intervalo del 3,0 al 8,0 % en peso y más preferentemente en el intervalo del 3,5 al 7,8 % en peso.

Como se ha descrito anteriormente para el componente b), se aprecia que la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) en la presente invención se especifica por su viscosidad intrínseca. Un valor bajo de viscosidad intrínseca (VI) refleja un peso molecular promedio bajo. Para la presente invención, preferentemente se requiere que la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de polipropileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca (VI) medida de acuerdo con la norma ISO 1628/1 (a 135 °C en decalina) en el intervalo de 1,0 a 2,9 dl/g, preferentemente, en el intervalo de 1,2 a por debajo de 2,8 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 1,3 a 2,7 dl/g.

La fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) en la presente invención se especifica además por su contenido de comonómero de etileno que está en el intervalo del 25,0 al 40,0 % en peso, preferentemente en el intervalo del 27,0 al 40,0 % en peso y, más preferentemente, en el intervalo del 28,0 al 40,0 % en peso.

Otro requisito para el HECO de la invención es que el contenido relativo de secuencias de etileno aislado a bloque (I(E)) de la fracción de XCS tiene que cumplir la inequación (I), preferentemente la inequación (II)

$$I(E)(XCS) < 54 - 0,81 \times C2(XCS) \quad (I)$$

$$I(E)(XCS) < 52 - 0,81 \times C2(XCS) \quad (II)$$

en donde C2(XCS) es el contenido de comonómero [% en peso] de la fracción de XCS, XCS es la cantidad de fracción soluble en frío de xileno en [% en peso]

y

en donde el contenido de I(E) de la fracción de XCS se define mediante la ecuación (II)

$$I(E) = fPEP / ((fEEE + fPEE + fPEP)) \times 100 \quad (II)$$

en donde

I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno aislado a bloque de la fracción de XCS [en %];

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

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

fPEP es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la fracción de XCS

en donde todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis de tríada estadística de datos de RMN ¹³C de la fracción de XCS.

La parte del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que no es soluble en xileno frío es la fracción insoluble en xileno frío (XCI). En otra realización preferida de la presente invención, también esta fracción exhibe preferentemente algunas propiedades específicas.

En consecuencia, el contenido de etileno en la fracción insoluble en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo del 1,0 al 3,5 % en peso, preferentemente en el intervalo del 1,2 al 3,2 % en peso.

Además, la composición de polipropileno heterofásica de la invención tiene al menos una primera temperatura de transición vítrea T_g(1) y una segunda temperatura de transición vítrea T_g(2), en la que dicha primera temperatura de transición vítrea T_g(1) está por encima de la segunda temperatura de transición vítrea T_g(2). La temperatura de transición vítrea T_v se determina mediante análisis dinamomecánico (DMTA) de acuerdo con la norma ISO 6721-7.

Por consiguiente, es especialmente preferente que la composición de polipropileno heterofásica tenga una primera temperatura de transición vítrea T_v (1) en el intervalo de -4 a +4 °C y/o una segunda temperatura de transición vítrea T_v(2) en el intervalo de -65 a -50 °C.

La estructura multifase de la composición de polipropileno heterofásica (predominantemente copolímero de propileno amorfo disperso en la matriz) puede identificarse por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas. La primera temperatura de transición vítrea más alta ($T_g(1)$) representa la matriz, es decir, el homopolímero de polipropileno cristalino, mientras que la segunda temperatura de transición vítrea ($T_g(2)$) inferior refleja el copolímero de propileno predominantemente amorfo de la composición de polipropileno heterofásica.

Preferentemente, la primera temperatura de transición vítrea $T_v(1)$ está en el intervalo de -3 a +3 °C, más preferentemente en el intervalo de -2 al +2 °C.

La segunda temperatura de transición vítrea $T_v(2)$ está, preferentemente, en el intervalo de -62 a -53 °C, más preferentemente en el intervalo de -60 al -54 °C.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) de la presente invención se compone de los componentes (a) y (b) y los componentes (c) opcionales.

El componente (a) está presente en una cantidad del 82,0 al 93,0 % en peso, preferentemente del 84,0 al 93,0 % en peso y, más preferentemente, del 86,0 al 92,0 % en peso

El componente (b) está presente en una cantidad de 7,0 al 18,0 % en peso, preferentemente del 7,0 al 16,0 % en peso y, más preferentemente, del 8,0 al 14,0 % en peso.

El componente (c) está presente en una cantidad del 0,0 al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,0 al 4,0 % en peso y más preferentemente del 0,0 al 3,0 % en peso.

El componente (d) está presente en una cantidad del 0,0 al 0,1 % en peso, preferentemente del 0,0 al 0,05 % en peso y más preferentemente del 0,0 al 0,01 % en peso.

Si se añade el componente (d) en forma de un lote maestro (MB), la cantidad de lote maestro que contiene el componente (d) es de hasta el 10,0 % en peso con respecto a la totalidad de copolímero de propileno heterofásico (HECO), preferentemente de hasta el 5,0 % en peso y más preferentemente en el intervalo del 1,5 al 3,5 % en peso basándose en la totalidad de copolímero de propileno heterofásico (HECO).

La suma de las fracciones (a), (b), (c) y (d) es del 100 % en peso o menos, dependiendo de la presencia de fracciones o aditivos adicionales. Los intervalos en porcentaje en peso (% en peso) como se usan en el presente documento definen la cantidad de cada una de las fracciones o componentes basándose en la totalidad de copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención. Todas las fracciones y componentes juntos suman el 100 % en peso.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención, además de los componentes poliméricos y el agente de nucleación (d), opcionalmente, en forma de un lote maestro (MB), puede comprender componentes no poliméricos adicionales, por ejemplo, aditivos para diferentes fines.

Los siguientes son aditivos opcionales: estabilizantes de proceso y térmicos, pigmentos y otros agentes colorantes que permiten la conservación de la transparencia, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, agente antibloqueo, estabilizantes UV y secuestrantes de ácido.

Dependiendo del tipo de aditivo, estos se pueden añadir en una cantidad del 0,001 al 2,0 % en peso, basado en el peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO)

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención se puede preparar mediante cualquier proceso adecuado, incluyendo, en particular, procesos de mezclado, tales como mezclado mecánico, incluyendo procesos de mixturado y mezclado en estado fundido y cualquier combinación de los mismos, así como el mezclado *in situ*, durante el proceso de polimerización. Estos se pueden llevar a cabo mediante métodos conocidos por la persona experta, incluyendo los procesos discontinuos y los procesos continuos.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la invención se prepara preferentemente mediante un proceso de polimerización secuencial, tal como se describe a continuación, en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), un cocatalizador (Co) y opcionalmente un donante externo (ED), como se describe a continuación.

La expresión "sistema de polimerización secuencial" de acuerdo con la presente invención indica que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en al menos dos reactores de polimerización conectados en serie. Por tanto, el presente sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1), un segundo reactor de polimerización (R2), opcionalmente un tercer reactor de polimerización (R3) y opcionalmente además un

cuarto reactor de polimerización (R4). La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Preferentemente, al menos uno de los dos reactores de polimerización (R1) y (R2) es un reactor de fase gaseosa (GPR). Más preferentemente, el segundo reactor de polimerización (R2), el tercer reactor de polimerización opcional (R3) y el cuarto reactor de polimerización opcional (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR), es decir, un primer reactor de fase gaseosa (GPR1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2) y un tercer reactor de fase gaseosa (GPR3). Un reactor de fase gaseosa (GPR), de acuerdo con la presente invención, es preferentemente un reactor de lecho fluido, un reactor de lecho fluido rápido o un reactor de lecho fijo o cualquier combinación de los mismos.

Por tanto, el primer reactor de polimerización (R1) es, preferentemente, un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque agitado discontinuo simple o continuo o reactor de bucle que opere en masa o suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60 % (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor en suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (LR) (en masa).

En este primer reactor de polimerización (R1) se produce la matriz de polipropileno (H-PP) o parte de ella, es decir, una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-1).

Preferentemente, este homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), más preferentemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la matriz (M) o parte de ella, es decir, una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-1), se alimenta directamente al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), sin una etapa instantánea entre las etapas.

Este tipo de alimentación directa se describe en los documentos EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A y EP 991684 A.

Por "alimentación directa" se entiende un proceso en donde el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir, del reactor de bucle (LR), la suspensión de polímero que comprende la matriz de homopolímero de propileno (H-PP) o parte de ella, es decir, una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-1) se conduce directamente al reactor de fase gaseosa de la siguiente etapa.

Como alternativa, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), preferentemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la matriz de homopolímero de propileno, también puede dirigirse a una etapa de vaporización instantánea o a una etapa de concentración adicional antes de alimentarlo al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, el primer reactor de fase gaseosa (GPR1). Por tanto, esta "alimentación indirecta" se refiere a un proceso en donde el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de bucle (LR), es decir, la suspensión de polímero, se alimenta al segundo reactor de polimerización (R2), al (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), a través de una unidad de separación de medio de reacción y el medio de reacción como gas desde la unidad de separación.

Más específicamente, el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior, por ejemplo, el tercer (R3) o el cuarto reactor de polimerización (R4) son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser reactores mezclados mecánicamente o reactores de lecho fluido. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (RFG) comprenden un reactor de lecho fluido de agitación mecánica con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo lecho fluidizado, preferentemente, con un agitador mecánico.

Por lo tanto, en una realización preferida, el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor de polimerización (R2) y el tercer reactor de polimerización opcional (R3), y el cuarto reactor de polimerización opcional (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR).

Por consiguiente, en el presente proceso, se usan al menos dos, preferentemente dos reactores de polimerización (R1), y (R2) o tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), o incluso cuatro reactores de polimerización (R1), (R2), (R3) y (R4), en concreto un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR) y un (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), un segundo reactor de fase gaseosa opcional (GPR2) y opcionalmente un tercer reactor de fase gaseosa (GPR3) conectados en serie.

Antes del reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de prepolimerización.

Como el proceso abarca también una etapa de prepolimerización, todo el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se alimenta en el reactor de prepolimerización. Posteriormente, el producto de prepolimerización que contiene el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se transfiere al primer reactor de polimerización (R1).

Se consiguen resultados especialmente buenos cuando la temperatura en los reactores se elige cuidadosamente.

En consecuencia, se prefiere que la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1) esté

en el intervalo de 62 a 85 °C, más preferentemente en el intervalo de 65 a 82 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 67 a 80 °C.

Como alternativa o adicionalmente al párrafo anterior, se prefiere que la temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de polimerización (R2) y en el tercer reactor opcional (R3) y el cuarto reactor opcional (R4) esté en el intervalo de 75 a 95 °C, más preferentemente en el intervalo de 78 al 92 °C.

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

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

y

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

con la condición de que la temperatura de funcionamiento del segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o mayor a la temperatura de funcionamiento del primer reactor de polimerización (R1).

Normalmente, la presión en el primer reactor de polimerización (R1), preferentemente en el reactor de bucle (LR), está en el intervalo de 2 a 8 MPa (20 a 80 bar), preferentemente de 3 a 7 MPa (30 a 70 bar), como de 3,5 a 6,5 MPa (35 a 65 bar), mientras que la presión en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir, en el (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), y en cualquier reactor posterior, como en el tercer reactor de polimerización (R3), por ejemplo, en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR2), o en un cuarto reactor de polimerización (R4), por ejemplo, en el tercer reactor de fase gaseosa (GPR3) está en el intervalo de 0,5 a 5 MPa (5 a 50 bar), preferentemente de 1,5 a 4 MPa (de 15 a 40 bar). Preferentemente, se añade hidrógeno en cada reactor de polimerización con el fin de controlar el peso molecular, es decir, el índice de fluidez MFR₂.

Preferentemente el tiempo de residencia promedio es bastante largo en los reactores de polimerización (R1) y (R2). En general, el tiempo de residencia promedio (τ) se define como la relación entre el volumen de reacción (VR) y la tasa de salida volumétrica del reactor (Qo) (es decir, VR/Qo), es decir, $\tau = VR/Qo$ [$\tau = VR/Qo$]. En el caso de un reactor de bucle, el volumen de reacción (VR) es igual al volumen del reactor. Por tanto, el tiempo de residencia promedio (τ) en el primer reactor de polimerización (R1) es preferentemente al menos 5 min, más preferentemente en el intervalo de 15 a 80 min, aún más preferentemente en el intervalo de 20 a 60 min, como en el intervalo de 24 a 50 min, y/o el tiempo de residencia promedio (τ) en el segundo reactor de polimerización (R2) es preferentemente al menos 70 min, más preferentemente en el intervalo de 70 a 220 min, aún más preferentemente en el intervalo de 80 a 210 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 90 a 200 min, como en el intervalo de 90 a 190 min. Preferentemente, el tiempo de residencia promedio (τ) en el tercer reactor de polimerización (R3) o en el cuarto reactor de polimerización (R4), si está presente, es preferentemente de al menos 30 min, más preferentemente en el intervalo de 30 a 120 min, aún más preferentemente en el intervalo de 40 a 100 min, como en el intervalo de 50 a 90 min.

Como se ha mencionado anteriormente, la preparación del copolímero de propileno heterofásico comprende, además de la polimerización (principal) del polímero de propileno en los al menos dos reactores de polimerización (R1, R2 y R3, R4 opcionales) antes de una prepolimerización en un reactor de prepolimerización (PR) antes del primer reactor de polimerización (R1).

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

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

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

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

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

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

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

Por tanto, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce preferentemente en un proceso que comprende la polimerización de propileno en al menos dos etapas de polimerización posteriores en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, de modo que:

a) En el primer reactor de polimerización (R1), es decir, en un reactor de bucle (LR), se polimeriza propileno obteniendo bien una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-1) o bien la matriz de homopolímero de propileno (H-PP), transferir dicha primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-1) o matriz de homopolímero de propileno (M) a un segundo reactor de polimerización (R2),

c) en el segundo reactor de polimerización (R2) ya sea una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-2), formando junto con la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-1) la matriz de homopolímero de propileno (M) o el copolímero de propileno fracción (EPC) en presencia de la matriz de homopolímero de propileno (M) producida en la etapa anterior a), por lo que

c) si en el primer y segundo reactor de polimerización se produce la matriz de homopolímero de propileno (M), en un tercer reactor de polimerización (R3) se produce la fracción de copolímero de propileno (EPC) en presencia de la matriz de homopolímero de propileno (M) producida en las etapas anteriores a) y b),

d) opcionalmente la posterior viscorreducción del copolímero de propileno heterofásico (HECO) obtenido después de la etapa b) respectivamente c).

En otro proceso preferido también se incluye una etapa de prepolimerización antes de la reacción en el primer reactor de polimerización (R1).

En dicha etapa de prepolimerización anterior a la reacción en el primer reactor de polimerización (R1), se obtiene una mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR). Preferentemente, el catalizador de Ziegler Natta (ZN-C) está (finamente) disperso en el polipropileno (Pre-PP). Después de la prepolimerización, la mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) se transfiere al primer reactor (R1). Normalmente, la cantidad total de polipropileno (Pre-PP) en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) final es bastante baja y normalmente no es superior al 5,0 % en peso, más preferentemente no es superior al 4,0 % en peso, aún más preferentemente está en el intervalo del 0,5 al 4,0 % en peso, como en el intervalo del 1,0 al 3,0 % en peso

Un proceso multifase preferido es un proceso de "fase gaseosa en bucle", desarrollado por Borealis (conocido como tecnología BORSTAR®) y se describe, por ejemplo, en la literatura de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, el documento WO 2004/111095, el documento WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315.

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

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

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

El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción están comprendidos en los conocimientos del experto en la materia.

De acuerdo con la invención, la composición de polipropileno heterofásica se obtiene mediante un procedimiento de polimerización multifase, como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador.

En el proceso descrito anteriormente se aplica un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) para la preparación de la composición heterofásica de polipropileno. Este catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede ser cualquier catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) estereoespecífico para la polimerización de propileno, que preferentemente puede catalizar la polimerización y copolimerización de propileno y comonómeros a una presión de 500 a 10000 kPa, en particular de 2500 a 8000 kPa, y a una temperatura de 40 a 110 °C, en particular de 60 a 110 °C.

Preferentemente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) comprende un catalizador de tipo Ziegler-Natta de alto rendimiento que incluye un componente donante interno, que puede usarse a altas temperaturas de polimerización de 80 °C o más.

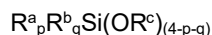
Un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) tal de alto rendimiento puede comprender un succinato, un diéter, un ftalato, etc., o mezclas de los mismos como donante interno (ID) y están disponibles comercialmente, por ejemplo, en LyondellBasell con el nombre comercial Avant ZN.

Ejemplos de la serie Avant ZN son Avant ZN 126 y Avant ZN 168. Avant ZN 126 es un catalizador de Ziegler-Natta con 3,5 % en peso de titanio y un compuesto de diéter como donador electrónico interno, que está disponible en el mercado en LyondellBasell. Avant ZN 168 es un catalizador de Ziegler-Natta con 2,6 % en peso de titanio y un compuesto succinato como donador electrónico interno, que está disponible en el mercado en LyondellBasell.

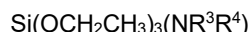
Otro ejemplo de la serie Avant ZN es el catalizador ZN180M de Basell.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se usa preferentemente en asociación con un cocatalizador de alquil aluminio (Co) y opcionalmente con donadores externos (ED).

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



en donde R^a , R^b y R^c indican un radical hidrocarburo, en particular, un grupo alquilo o cicloalquilo, y en donde p y q son números que varían de 0 a 3, siendo su suma $p + q$ igual a o menor de 3. R^a , R^b y R^c se pueden elegir independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales silanos son $(tert\text{-butil})_2Si(OCH_3)_2$, $(ciclohexil)(metil)Si(OCH_3)_2$, $(fenil)_2Si(OCH_3)_2$ y $(ciclopentil)_2Si(OCH_3)_2$, o de fórmula general



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

R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre el 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, *tert*-butilo, *tert*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

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

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

Además del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el donador externo opcional (ED), puede usarse un cocatalizador (Co). El cocatalizador (Co) es preferentemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, un organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio, como un compuesto de alquilaluminio, haluro de aluminio o haluro de alquilaluminio. Por tanto, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquilaluminio o dicloruro de alquilaluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica, el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

Preferentemente, la relación entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) [Co/ED] y/o la relación entre el

cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] deben elegirse cuidadosamente.

Por tanto,

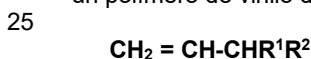
- 5 (a) la relación molar entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferentemente, está en el intervalo de 5 a 35, más preferentemente, está en el intervalo de 5 a 25; y opcionalmente
 10 (b) la relación molar entre el cocatalizador (Co) y el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

La composición de polipropileno heterofásica (HECI) según la presente invención se produce, preferentemente, en presencia de

- 15 (a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende un donador interno (ID),
 (b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y
 (c) opcionalmente un donador externo (DE).

20 Como se ha mencionado anteriormente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se modifica opcionalmente mediante la denominada tecnología BNT durante la etapa de prepolimerización descrita anteriormente para introducir el agente de nucleación polimérico.

Un agente de nucleación polimérico de este tipo es como se ha descrito anteriormente un polímero de vinilo, tal como un polímero de vinilo derivado de monómeros de fórmula



como se ha descrito anteriormente.

- 30 La relación en peso de compuesto de vinilo con respecto a catalizador de polimerización en la etapa de modificación del catalizador de polimerización es preferentemente de 0,3 o más hasta 40, tal como 0,4 a 20 o más preferentemente 0,5 a 15, como de 0,5 a 2,0.

35 La polimerización del compuesto de vinilo, por ejemplo, VCH, puede hacerse en cualquier fluido inerte que no disuelva el polímero formado (por ejemplo, poliVCH). Es importante asegurarse de que la viscosidad de la mezcla final de catalizador/compuesto de vinilo polimerizado/fluido inerte sea suficientemente elevada para evitar que las partículas de catalizador se depositen durante el almacenamiento y transporte.

40 El ajuste de la viscosidad de la mezcla puede realizarse antes o después de la polimerización del compuesto de vinilo. Es, p. ej., posible llevar a cabo la polimerización en un aceite de baja viscosidad y después de la polimerización del compuesto de vinilo se puede ajustar la viscosidad mediante la adición de una sustancia muy viscosa. Una sustancia tan viscosa puede ser una "cera", tal como un aceite o una mezcla de un aceite con una sustancia sólida o altamente viscosa (aceite-grasa). La viscosidad de una sustancia tan viscosa es normalmente de 1.000 a 15.000 cP a temperatura ambiente. La ventaja de usar cera es que se mejora el almacenamiento y la alimentación del catalizador
 45 en el proceso. Puesto que no es necesario lavar, secar, tamizar ni transferir, se mantiene la actividad del catalizador.

La relación en peso entre el aceite y el polímero sólido o muy viscoso es preferentemente menor de 5:1.

50 Además de las sustancias viscosas, hidrocarburos líquidos, como el isobutano, propano, pentano y hexano, también se pueden usar como medio en la etapa de modificación.

Los polipropilenos producidos con un catalizador modificado con compuestos de vinilo polimerizados no contienen esencialmente compuestos de vinilo libres (sin reaccionar). Esto significa que los compuestos de vinilo reaccionarán totalmente en la etapa de modificación del catalizador. Para ese fin, la relación en peso del compuesto de vinilo
 55 (añadido) al catalizador debe estar en el intervalo de 0,05 a 10, preferentemente inferior a 3, más preferentemente de aproximadamente 0,1 a 2,0 y, en particular, de aproximadamente 0,1 a 1,5. Cabe señalar que no se obtienen beneficios utilizando compuestos de vinilo en exceso. Asimismo, el tiempo de reacción de la modificación del catalizador por polimerización de un compuesto de vinilo debe ser suficiente para permitir la reacción completa del monómero de vinilo, es decir, la polimerización continúa hasta que la cantidad de compuestos de vinilo sin reaccionar en la mezcla
 60 de reacción (incluido el medio de polimerización y los reactivos) sea inferior al 0,5 % en peso, en particular inferior a 2000 ppm en peso (demostrado mediante análisis). Por lo tanto, cuando el catalizador prepolimerizado contiene un máximo de aproximadamente 0,1 % en peso de compuesto de vinilo, el contenido final de compuesto de vinilo en el polipropileno estará por debajo del límite de determinación usando el método CG-EM (< 0,01 ppm en peso). En general, cuando está funcionando a escala industrial, se requiere un tiempo de polimerización de al menos 30 minutos, preferentemente, el tiempo de polimerización es de al menos 1 hora y en particular de al menos 5 horas. Pueden
 65 usarse tiempos de polimerización incluso en el intervalo de 6 a 50 horas. La modificación puede realizarse a

temperaturas de 10 a 60 °C, preferentemente de 15 a 55 °C.

También se desvelan condiciones generales para la modificación del catalizador en el documento WO 00/6831, incorporado en el presente documento por referencia con respecto a la modificación del catalizador de polimerización.

Las realizaciones preferidas como se ha descrito previamente en la presente solicitud con respecto al compuesto de vinilo también se aplican con respecto al catalizador de polimerización de la presente invención y la composición de polipropileno preferida de acuerdo con la presente invención.

Los medios adecuados para la etapa de modificación incluyen, además de aceites, también disolventes orgánicos inertes alifáticos de viscosidad baja, tales como pentano y heptano. Además, pueden usarse pequeñas cantidades de hidrógeno durante la modificación.

También se describe un proceso para la producción de un copolímero de propileno heterofásico (HECO) de la presente invención.

Dicho proceso comprende polimerizar propileno en al menos 2 pasos de polimerización posteriores en presencia de

- a) un catalizador de Ziegler-Natta que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 al 6 de la IUPAC, un compuesto metálico del Grupo 2 y un donante interno,
- b) un cocatalizador (Co) y
- c) opcionalmente un donante externo (DE)

y opcionalmente posterior viscorreducción.

Uso del copolímero de propileno heterofásico (HECO)

La presente invención no se refiere únicamente al presente copolímero de propileno heterofásico (HECO) sino también a películas no orientadas fabricadas a partir del mismo. Por tanto, en una realización adicional, la presente invención se refiere a películas no orientadas, como películas fundidas o películas sopladas, por ejemplo, películas sopladas enfriadas por aire, que comprende al menos el 70,0 % en peso, preferentemente que comprende al menos el 80,0 % en peso, más preferentemente que comprende al menos el 90,0 % en peso, incluso más preferentemente que comprende al menos el 95,0 % en peso, incluso más preferentemente que comprende al menos el 99,0 % en peso, del presente copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Se distingue entre películas orientadas y no orientadas (véase, por ejemplo, Polypropylene Handbook, Nello Pasquini, 2ª edición, Hanser). Las películas orientadas son normalmente películas orientadas monoaxial o biaxialmente, mientras que las películas no orientadas son películas fundidas o sopladas. Por tanto, una película no orientada no se dibuja intensamente en la dirección de la máquina y/o transversal como lo hacen las películas orientadas. Así, la película no orientada de acuerdo con la presente invención no es una película orientada monoaxial o biaxialmente. Preferentemente, la película no orientada según la presente invención es una película soplada o una película fundida.

En una realización específica, la película no orientada es una película fundida o una película soplada enfriada por aire, lo más preferentemente, la película no orientada es una película fundida.

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

La presente invención también está dirigida al uso del copolímero de propileno heterofásico (HECO) en la fabricación de películas no orientadas, como películas fundidas o películas sopladas, por ejemplo, películas sopladas enfriadas por aire.

PARTE EXPERIMENTAL

A. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la **Descripción** general anterior de la invención, incluyendo las reivindicaciones, así como a los siguientes ejemplos, a menos que se defina de otra manera.

Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopia de RMN

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa se usó para cuantificar la isotacticidad y la regiorregularidad de los homopolímeros de propileno.

Se registraron espectros de RMN cuantitativa de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en el estado en solución usando un espectrómetro de RMN

Bruker Advance III 400 NMR que opera a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Se registraron todos los espectros que usan una cabeza de sonda de temperatura prolongada de 10 mm optimizada para ^{13}C a 125 °C usando gas de nitrógeno para todos los elementos neumáticos.

5 Para los homopolímeros de polipropileno se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). A fin de garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo rotar a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó la excitación de pulso único convencional que utiliza el sistema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles y NOE (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, 11289). Se adquirieron un total de 8192 (8k) transitorios por espectro.

15 Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios.

20 En cuanto a los homopolímeros de propileno, todos los desplazamientos químicos sirven de referencia interna a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

Se observaron las señales características que corresponden a los regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o el comonomero.

25 Se cuantificó la distribución de la tacticidad mediante la integración de la región de metilo entre 23,6-19,7 ppm corrigiendo cualquier sitio no relacionado con las estereosecuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

30 Específicamente, la influencia de los regiodefectos y el comonomero en la cuantificación de la distribución de tacticidad se corrigió mediante la sustracción del regiodefecto representativo y las integrales de comonomero de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

35 Se determinó la isotacticidad al nivel de pentada y se indicó como el porcentaje de secuencias de pentada isotáctica (mmmm) con respecto a todas las secuencias de la pentada:

$$\% \text{ de [mmmm]} = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todas las pentadas})$$

40 Se indicó la presencia de 2,1 regiodefectos eritro mediante la presencia de los dos sitios de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó mediante otros sitios característicos. No se observaron las señales características que corresponden a otros tipos de regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

45 Se cuantificó la presencia de regiodefectos de 2,1 eritro usando la integral promedio de los dos sitios característicos de metilo a 17,7 y 17,2 ppm:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

50 La cantidad de propeno con inserción primaria 1,2 se cuantificó basándose en la región de metilo con la corrección realizada para los sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para los sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{\text{CH}_3} + P_{12e}$$

55 Se cuantificó la cantidad total de propeno como la suma de propeno con inserción primaria y el resto de los regiodefectos presentes:

$$P_{\text{total}} = P_{12} + P_{21e}$$

60 Se cuantificó el porcentaje en moles de los regiodefectos 2,1 eritro con respecto a todo el propeno:

$$[21e] \text{ mol\%} = 100 * (P_{21e} / P_{\text{total}})$$

Determinación de comonomero por espectroscopia de RMN

65 Se usó además espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de secuencia de comonomero de los polímeros. Se registraron espectros de RMN

cuantitativa de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en el estado en solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 NMR que opera a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Se registraron todos los espectros que usan una cabeza de sonda de temperatura prolongada de 10 mm optimizada para ^{13}C a 125 °C usando gas de nitrógeno para todos los elementos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con acetilacetato de cromo-(III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polymer Testing*, 28 5 (2009), 475). A fin de garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo rotar a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución y era cuantitativamente necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación por pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclaje de 1 s y esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007), 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Esta estrategia permitió la referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características que correspondieron a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

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

Se cuantificó la fracción de comonomero usando el método de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules*, 33 (2000), 1157) mediante la integración de las señales múltiples en toda la región espectral de los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método se eligió por su naturaleza robusta y capacidad para explicar la presencia de regiodefectos cuando fuera necesario. Las regiones de las integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenido de comonomero encontrado.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

en donde

I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno aisladas a bloque [en %] de la fracción de XCS; fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la fracción XCS; fPEE es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la fracción XCS; fPEP es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la fracción de XCS.

- 10 **La fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (XCS % en peso):** La cantidad del polímero soluble en xileno se determina a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; 5ª edición; 01-07-2005.

Viscosidad intrínseca (IV)

- 15 El valor de la viscosidad intrínseca (IV) aumenta con el peso molecular de un polímero. Los valores de VI, por ejemplo, del XCS, se midieron de acuerdo con la norma ISO 1628/1 en decalina a 135 °C.

Análisis de DSC, temperatura de fusión (T_f), entalpía de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y entalpía de cristalización (H_c): se midieron con un instrumento de calorimetría diferencial de barrido (CDB) Q200 de TA Instruments en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se realiza de acuerdo con la norma ISO 11357/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una tasa de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperaturas de -30 a +225 °C. Se determinan la temperatura de cristalización (T_c) y la entalpía de cristalización (H_c) a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (H_m) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento, respectivamente, desde la primera etapa de calentamiento en el caso de las bandas.

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

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

El índice de fluidez se mide como el MFR₂ de acuerdo con la norma ISO 1133 15 (230 °C, 2,16 kg de carga) para polipropileno y de acuerdo con la norma ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga) para polietileno y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la capacidad de flujo y, por lo tanto, de la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero.

- 35 El MFR₂ de una fracción (B) producida en presencia de una fracción (A) se calcula utilizando los valores medidos de MFR₂ de la fracción (A) y la mezcla recibida después de producir la fracción (B) ("final"):

$$40 \quad \text{Log}(MFR_{\text{final}}) = \text{fracción en peso}(A) * \text{Log}(MFR_A) + \text{fracción en peso}(B) * \text{Log}(MFR_B)$$

Temperatura de fusión

- 45 La temperatura de fusión (T_f) se midió con un aparato de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. La DSC se realizó de acuerdo con la norma ISO 3146 (parte 3, método C2) en un ciclo de calor/frío/calor 15 con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210 °C. La temperatura de fusión se determinó a partir de la segunda etapa de calentamiento.

- 50 **La Turbidez** se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1003-00 en películas fundidas de 50 µm de espesor producidas en una línea de película fundida monocapa con una temperatura de fusión de 220 °C y una temperatura de rodillo enfriador de 20 °C.

B. Ejemplos

- 55 El catalizador utilizado en el proceso de polimerización del copolímero heterofásico de propileno (HECO) de los ejemplos de la invención (EI1 a 4) y de EC1 fue el comercial ZN180M de LyondellBasell con trietil-aluminio (TEA) como co-catalizador y dicitlopentil dimetoxi silano (donante D) como donante. Los datos de polimerización se muestran en la Tabla 1.

60 **Tabla 1** Datos de polimerización para EI1 a EI4 y EC1

	EI1	EI2	EI3	EI4	EC 1
TEAL/Ti [mol/mol]	174	257	266	279	286

(continuación)

	EI1	EI2	EI3	EI4	EC 1
TEAL/Donante [mol/mol]	8,2	8,3	8,3	8,3	8,4
Prepolimerización					
Temperatura [°C]	29	29	30	30	30
Tiempo de residencia [h]	0,36	0,36	0,36	0,36	0,35
R1 de bucle					
Temperatura de R1 [°C]	80	80	80	80	80
R1 de bucle					
Presión de R1 [MPa (bar)]	5465	5465	5465	5465	5465
Tiempo de residencia de R1 [h]	0,39	0,41	0,42	0,42	0,40
Relación H2/C3 de R1 [mol/kmol]	0,34	0,34	0,34	0,36	0,33
División de R1 [%]	55	55,5	61	56	51
MFR2 de R1 [g/10 min]	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2
R1 XCS [% en peso]	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
GPR1 R2					
Temperatura de R2 [°C]	80	80	80	80	80
Presión de R2 [MPa (bar)]	2600	2600	2600	2600	2600
Tiempo de residencia de R2 [h]	2,6	2,6	2,4	2,5	2,6
Relación H2/C3 de R2 [mol/kmol]	2,2	2,2	2,2	2,5	2,2
División de R2 [%]	36,5	35,5	27	35	36,5
R2 MFR2 [g/10 min] Matriz (MFR _M)	1,2	1,2	1,2	1,4	1,4
R2 XCS [% en peso]	2,0	2,1	2,1	2,1	2,1
R3 de GPR					
Temperatura de R3 [°C]	70	70	70	70	70
Presión de R3 [MPa (bar)]	2500	2500	2500	2500	2500
Tiempo de residencia de R3 [h]	1,4	1,5	1,1	0,8	1,0
Relación C2/C3 de R3 [mol/kmol]	243	465	450	457	802
Relación H2/C2 de R3 [mol/kmol]	134	57	305	500	136
División de R3 [%]	8,5	9	12	9	12,5
R3 MFR2 [g/10 min] total (MFR _T)	1,7	1,4	1,9	2,2	1,9
R3 XCS [% en peso]	11,2	12,4	15,3	11,8	17,2
Contenido de R3 C2 [% en peso]	3,8	6,8	7,7	5,3	13,7

Las propiedades de los productos obtenidos de los reactores individuales de forma natural no se miden en material homogeneizado sino en muestras de reactor (muestras puntuales). Las propiedades de la resina final se miden en el material homogeneizado.

5

EC 2 es el producto comercial BA110CF, un copolímero de propileno heterofásico disponible en Borealis AG, Austria.

Tabla 2: propiedades de los polímeros de EI1 a EI4 y EC1 y EC2

Producto final	EI1	EI2	EI3	EI4	EC 1	EC2
MFR ₂ [g/10 min] total	1,8	1,5	2,0	2,4	2,0	0,85
Contenido de C2 [% en peso] total	3,8	5,9	7,7	5,2	13,3	8,7
XCS [% en peso]	11,2	12,4	15,3	11,8	17,2	16,7
C2 de XCS [% en peso]	29,2	38,0	39,7	38,2	51,6	38,7
Viscosidad intrínseca de XCS [dl/g]	1,97	2,68	1,70	1,34	2,35	2,50
C2 de XCI [% en peso]	1,5	2,9	3,0	2,5	6,7	3,8
T _{m,PP} (DSC) [°C]	165	165	165	164	164	165
T _{m,PE} (DSC) [°C]	*	*	*	*	120	118
H _{m,PP} (DSC) [°C]	94	96	91	96	84,2	92
H _{m,PE} (DSC) [°C]	0	0	0	0	0,4	1,1
T _c (DSC) [°C]	119	121	120	120	119	114
T _{g,PP} (DMA) [°C]	1,2	2,2	1,6	1,9	2,5	2,3
T _{g,EPR} (DMA) [°C]	-42	-56	-55	-55	-57	-55
* sin componente c) presente						

Los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO) de la invención (EI2 e EI3) y comparativos (EC1) se han viscorreducido mediante el uso de una extrusora de doble tornillo corrotante a 200-230 °C y una cantidad adecuada de (*terc*-butil peroxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox 101, distribuido por Akzo Nobel, Países Bajos) para lograr el MFR₂ diana, tal como se menciona en la Tabla 2. Los HECO viscorreducidos se denominan EI2b, EI3b y EC1b.

EC2b es el BD212CF de grado comercial viscorreducido disponible en Borealis AG, Austria.

- 10 Todos los productos (EI1, EI2 + EI2b, EI3 + EI3b, EI4, EC1 + EC1b) se estabilizaron con 0,2 % en peso de Irganox B225 (mezcla 1:1 de Irganox 1010 (Pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-*Tercio*.butil - 4 - hidroxitoluilo) - propionato y tris (2,4 - di-*t*-butilfenil) fosfato) fosfito) de BASF AG, Alemania) y 0,1 % en peso de estearato de calcio.

Tabla 3: Propiedades de los polímeros de EI2b, EI3b y EC1b y EC2b después de la viscorreducción

		EI2b	EI3b	EC1b	EC2b
MFR ₂	[g/10 min]	5,7	5,4	5,0	5,0
VR	[-]	3,8	2,7	2,6	5,9
C2 (total)	[% en peso]	6,8	7,7	13,7	8,5
XCS	[% en peso]	15,5	12,1	17,3	16,9
C2 (SFX)	[% en peso]	38,1	39,9	51,2	38,8
C2 (XCI)	[% en peso]	3,0	2,8	6,8	4,0
VI (XCS)	[dl/g]	1,95	1,40	1,94	1,70
T _{m,PP} (DSC)	[°C]	164	165	164	164
T _{m,PE} (DSC)	[°C]	*	*	103	97
H _{m,PP} (DSC)	[J/g]	95	93	87	91
H _{m,PE} (DSC)	[J/g]	0	0	1,2	1,1
T _c (DSC)	[°C]	119	121	119	113
T _{g,PP} (DMA)	[°C]	2,5	1,4	2,5	2,1

(continuación)

		EI2b	EI3b	EC1b	EC2b
T _{g,EPR} (DMA)	[°C]	-56	-55	-58	-55
Relación de viscorreducción VR					
* ningún componente c) presente La Tabla 4 muestra el contenido relativo de la incorporación de etileno aislado a bloque de las fracciones de XCS y la turbidez de EI1, EI2 + EI2b, EI3 + EI3b, EI4, EC1 + EC1b, EC2 + EC2b					

Tabla 4:

		EI1	EI2	EI2b	EI3	EI3b	EI4	EC1	EC1b	EC2	EC2b
I(E) ¹⁾ XCS	[%]	27,53	18,77	18,73	19,85	19,91	19,90	12,28	12,25	22,80	22,81
f _{EEE} XCS	[% en moles]	12,11	18,28	18,55	19,11	19,02	18,43	29,09	29,25	16,76	16,55
f _{EPE} XCS	[% en moles]	15,55	20,11	20,32	20,75	20,23	19,82	24,12	24,32	21,43	21,32
f _{PEP} XCS	[% en moles]	10,51	8,87	9,76	9,87	9,76	9,5	7,45	7,48	11,28	11,19
Inecuación (I) cumplida		sí	sí	sí	sí	sí	sí	no	no	no	no
turbidez	%	13	28	24	14	7	11	42	49	30	22

5

$$^1) I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100$$

La figura 1 muestra que el requisito de la relación entre I(E) de XCS y C2 de XCS solo se cumple para los ejemplos de la invención (la línea discontinua indica el límite de la ecuación (I))

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de propileno heterofásico (HECO),

dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende del 82,0 al 93,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico, de una matriz (M) que es un homopolímero de propileno (H-PP) y del 7,0 al 18,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico, de un copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en dicha matriz (M), del 0,0 al 5,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico, de un copolímero de etileno cristalino (CEC), y del 0,0 al 0,1 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico, de un agente α -nucleante, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

i) un índice de fluidez MFR_2 (2,16 kg, 230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 dentro del intervalo de 0,2 a 8,0 g/10 min,

(b) un contenido de xileno soluble en frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 10,0 al 20,0 % en peso, y

(c) un contenido total de comonomero de etileno en el intervalo de más del 2,5 al 8,0 % en peso, en donde, además

(d) el índice de fluidez MFR_2 (2,16 kg, 230 °C) medido según la norma ISO 1133 de la matriz (M) está en el intervalo de 0,2 a 4,0 g/10 min

(e) el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico está en el intervalo del 25,0 al 40,0 % en peso,

(f) la viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico está en el rango de más de 1,0 a menos de 2,9 dl/g y

(g) el contenido relativo de secuencias de etileno aislado en bloque (I(E)) de la fracción XCS que cumple la inequación (I)

$$I(E)(XCS) < 54 - 0,81 \times C2(XCS) \quad (I)$$

en donde C2(XCS) es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción de XCS y en donde el contenido de I(E) se define mediante la ecuación (II)

$$I(E) = fPEP / (fEEE + fPEE + fPEP) \times 100 \quad (II)$$

en donde

I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno aislado a bloque de la fracción de XCS [en %];

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

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

fEE es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la fracción XCS,

en donde todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis de tríadas estadístico de datos de RMN ^{13}C de la fracción de XCS del copolímero heterofásico.

2. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además que el componente (c) es un copolímero de etileno cristalino (CEC) y/o (d) un agente de nucleación.

3. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción de solubles en xileno de la matriz de homopolímero de propileno está en el intervalo del 0,5 % en peso al 3,0 % en peso.

4. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la matriz (M) es unimodal o bimodal.

5. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la matriz es bimodal y consiste en dos fracciones de homopolímero de propileno (H-PP-1) y (H-PP-2).

6. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es un copolímero de propileno heterofásico no viscorreducido (HECO).

7. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) ha sido viscorreducido con una relación de viscorreducción (VR)

como se define por la ecuación (III)

$$VR = MFR_{\text{final}} / MFR_{\text{inicio}} > 1,0$$

en donde

5 "MFR_{final}" es el MFR₂ (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) después de la viscorreducción y
 "MFR_{inicio}" es el MFR₂ (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) antes de la viscorreducción.

10 8. La composición de copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una turbidez determinada según la norma ASTM D 1003-00 medida en una película fundida de 50 µm por debajo del 30 %.

15 9. La composición de copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una turbidez determinada según la norma ASTM D 1003-00 medida en una película fundida de 50 µm por debajo del 20 %.

20 10. Un proceso de polimerización para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende polimerizar propileno en al menos dos pasos de polimerización posteriores en presencia de un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C), por lo que

25 a) en el primer reactor de polimerización (R1) se polimeriza propileno obteniendo una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-1) o la matriz de homopolímero de propileno (M), transfiriendo dichas primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-1) o matriz de homopolímero de propileno (M) a un segundo reactor de polimerización (R2),

b) en el segundo reactor de polimerización (R2) se produce ya sea una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP-2), formando junto con la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP-1) la matriz de homopolímero de propileno (M), o la fracción de copolímero de propileno (EPC) en presencia de la matriz de homopolímero de propileno (M) producida en las etapas anteriores, por lo que

30 c) si en el primer y el segundo reactores de polimerización se produce la matriz de homopolímero de propileno (M), en un tercer reactor de polimerización opcional se produce la fracción de copolímero de propileno (EPC) en presencia de la matriz de homopolímero de propileno (M) producida en etapas anteriores y

d) opcionalmente la posterior viscorreducción del copolímero de propileno heterofásico (HECO) obtenido después de la etapa b) respectivamente c).

35 11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el proceso comprende además una etapa de prepolimerización previa a la primera etapa de polimerización en el primer reactor de polimerización (R1), por lo que se obtiene una mezcla (MI) del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) y del polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) y, posterior a la prepolimerización, se transfiere al primer reactor (R1) la mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y del polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR) .

40 12. Uso de un copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9 para la producción de películas, siendo adecuada como película de embalaje para bienes de consumo, así como para envases médicos.

45 13. Película que comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) según las reivindicaciones 1 a 9.

Figura 1. Inecuación (I); la línea de puntos indica el límite de la ecuación (I)

