

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 827 285**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/14** (2006.01)

**C08L 23/16** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2015 PCT/EP2015/052194**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15117958**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2015 E 15702276 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2020 EP 3102635**

54 Título: **Copolímeros blandos con alta resistencia al impacto**

30 Prioridad:

**06.02.2014 EP 14154119**

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

**20.05.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;  
LESKINEN, PAULI;  
LILJA, JOHANNA y  
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 827 285 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Copolímeros blandos con alta resistencia al impacto

5 La presente invención se dirige a un nuevo copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y a un artículo moldeado por inyección que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) así como un recipiente de envase de pared delgada que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). La presente invención se dirige además al uso del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) para mejorar la tenacidad de un artículo moldeado por inyección.

10 En el campo de los envases de pared delgada, es de gran importancia tener un material que fluya bien con buenas propiedades mecánicas, es decir, un módulo de tracción alto y una buena resistencia al impacto. La buena fluidez es necesaria para lograr una buena procesabilidad en varios métodos de fabricación de artículos, por ejemplo, en los procesos de moldeo por inyección, permitiendo así la alta velocidad de producción requerida en este mercado de producción en masa. Las propiedades mecánicas también son críticas en vista de los artículos de paredes delgadas. Particularmente, en el campo de los recipientes existe la necesidad de mantener el contenido, tal como los alimentos, contenidos en ellos, además de tener suficiente rigidez para ser apilados. Además, los materiales también deben resistir los daños por impactos mecánicos, en los que se incurre con frecuencia, por ejemplo, al dejar caer los artículos.

15 Además, también deberían ser aceptables propiedades ópticas tales como la turbidez. Particularmente, es deseable un buen equilibrio entre propiedades ópticas y mecánicas tales como dureza y turbidez.

20 A este respecto, es bien conocido que la tenacidad de un sistema heterofásico se puede mejorar aumentando la cantidad, así como el peso molecular, es decir, la viscosidad intrínseca, del copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico. El documento WO2013/092620 A1 se refiere a un copolímero de propileno que tiene (a) un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO1133 en el intervalo de más de 2,5 a 12,0 g/10 min, (b) un contenido de comonomero en el intervalo de más del 7,5 al 12,0 % en peso, y (c) un contenido de xileno soluble en frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO16152 (25 °C) en el intervalo del 20,0 al 45,0 % en peso, en el que además la fracción de comonomero del contenido de xileno soluble en frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 16,0 al 28,0 % en peso.

25 Sin embargo, todavía existe la necesidad en la técnica de proporcionar un sistema heterofásico que tenga propiedades mecánicas mejoradas tales como dureza en combinación con buenas propiedades ópticas.

30 Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un copolímero de propileno heterofásico blando con un equilibrio optimizado o mejorado entre propiedades mecánicas y ópticas.

35 El hallazgo de la presente invención es proporcionar un copolímero de propileno heterofásico que debe producirse en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta que contiene un donador interno (DI) que no pertenece a la clase de ésteres del ácido ftálico. Con dicho catalizador se puede producir un copolímero de propileno heterofásico que tiene una tenacidad optimizada o mejorada en combinación con buenas propiedades ópticas, tales como turbidez.

40 En consecuencia, la presente invención se dirige a un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en dicha matriz (M), en la que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

45 a) un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO1133 en el intervalo de 0,3 a 20,0 g/10 min,

50 b) un contenido de xileno soluble en frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO16152 (25 °C) en el intervalo del 16,0 al 50,0 % en peso,

c) un contenido total de comonomero en el intervalo del 11,5 al 21,0 % molar, y en el que además el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)

55 tiene una resistencia al impacto Charpy como se define en la ecuación (III)

$$NIS > 60,0 - 23,0 \times Ln(MFR) \quad (III)$$

60 en la que

“NIS” es la resistencia al impacto Charpy de acuerdo con la norma ISO179-1eA:2000 a 23 °C [en kJ/m<sup>2</sup>] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y

“MFR” es el MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) [en g/10 min] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), en el que además

65 d) la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un

contenido relativo de secuencias de etileno aisladas a bloqueadas (I(E)) en el intervalo del 50,0 al 65,0 %, en el que el contenido de I(E) está definido por la ecuación (I)

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

5

en la que

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

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

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

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

en el que todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis de tríada estadística de datos de RMN <sup>13</sup>C.

Sorprendentemente, se ha descubierto que dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene propiedades mecánicas optimizadas o mejoradas tales como tenacidad en combinación con buenas propiedades ópticas, tales como turbidez.

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

- i) un contenido de comonomero en el intervalo del 36,5 al 50,0 % molar, y/o
- ii) una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO1628/1, (en Decalina a 135 °C) en el intervalo de 2,0 a 4,5 dl/g.

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

- i) antes de la viscorreducción, un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO1133 en el intervalo de 3,0 a 8,0 g/10 min, y/o
- ii) un contenido de comonomero en el intervalo del 4,4 al 9,0 % molar.

En otra realización más de la presente invención, la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) tiene un contenido relativo de secuencias de etileno aisladas a bloqueadas (I(E)) en el intervalo del 53,0 al 65,0 %, en el que el contenido de I(E) se define mediante la ecuación (I)

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

40

en la que

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

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

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

fEEE es la fracción molar de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), en el que todas las concentraciones de la secuencia que se basan en un análisis de tríada estadística de datos de RMN <sup>13</sup>C.

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

55

En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende del 65,0 al 90,0 % en peso, como del 75,0 al 90,0 % en peso, más preferiblemente del 65,0 al 88,0 % en peso, como del 75 a 88,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y del 10,0 al 35,0 % en peso, como del 10,0 al 25,0 % en peso, más preferiblemente del 12,0 al 35,0 % en peso, como del 12,0 al 25,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), del copolímero de propileno elastomérico (E).

60

En otra realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se ha

viscorreducido. Se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) haya sido viscorreducido con una relación de viscorreducción (RV) como se define en la ecuación (II)

$$1,5 \leq \frac{MFR_{final} - MFR_{inicial}}{MFR_{inicial}} \leq 30,0 \quad (II)$$

5  
en la que

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

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

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

- 15 a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos de un metal de transición (CT) del Grupo 4 a 6 de la IUPAC, un compuesto metálico (CM) del Grupo 2 y un donador interno (DI), en el que dicho donador interno (DI) es un compuesto no ftálico, preferiblemente es un éster de ácido no ftálico;
- 20 b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y  
c) opcionalmente un donador externo (DE).

Se prefiere que a) el donador interno (DI) se seleccione entre malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y sus derivados y/o mezclas opcionalmente sustituidos, preferiblemente el donador interno (DI) es un citraconato; b) la relación molar de cocatalizador (Co) a donador externo (DE) [Co/DE] es de 5 a 45.

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

Se prefiere que

- 35 (a) en un primer reactor se polimericen propileno y etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> obteniendo una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),  
(b) transferir dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) en un segundo reactor,  
(c) polimerizar en dicho segundo reactor en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) propileno y etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> obteniendo una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) forman la matriz (R-PP),  
40 (d) transferir dicha matriz (M) en un tercer reactor,  
(e) polimerizar en dicho tercer reactor en presencia de la matriz (M) propileno y etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> obteniendo un copolímero de propileno elastomérico (E), dicha matriz (M) y dicho copolímero de propileno elastomérico (E) forman el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

45 En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO178 en el intervalo de 300 a 700 MPa.

50 La presente invención también se dirige a un artículo moldeado por inyección que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

La presente invención se dirige además a un envase de pared delgada, preferiblemente un envase de pared delgada fabricado mediante moldeo por inyección, que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

55 La presente invención se dirige aún más al uso del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) para mejorar la tenacidad de un artículo moldeado por inyección, en el que la mejora se consigue cuando el artículo tiene una resistencia al impacto Charpy como se define en la ecuación (III)

$$NIS > 60,0 - 23,0 \times Ln(MFR) \quad (III)$$

60 en la que

“NIS” es la resistencia al impacto Charpy de acuerdo con la norma ISO179-1eA:2000 a 23 °C [en kJ/m<sup>2</sup>] del

copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y  
 "MFR" es el MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) [en g/10 min] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

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

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

10 Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO178 en el intervalo de 300 a 700 MPa. Por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO178 en el intervalo de 330 a 650 MPa o en el intervalo de 350 a 600 MPa.

15 En particular, el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) presenta una tenacidad mejorada, que puede describirse preferiblemente como función de la procesabilidad. Por tanto, el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) preferiblemente presenta una resistencia al impacto Charpy como se define en la ecuación (III), más preferiblemente en la ecuación (IIIa), aún más preferiblemente en la ecuación (IIIb),

$$NIS > 60,0 - 23,0 \times \ln(MFR) \quad (III)$$

$$20 \quad NIS > 63,0 - 23,0 \times \ln(MFR) \quad (IIIa)$$

$$NIS > 65,0 - 23,0 \times \ln(MFR) \quad (IIIb)$$

25 en las que

"NIS" es la resistencia al impacto Charpy de acuerdo con la norma ISO179-1eA:2000 a 23 °C [en kJ/m<sup>2</sup>] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y  
 "MFR" es el MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) [en g/10 min] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

30 Por ejemplo, el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) presenta una resistencia al impacto Charpy de acuerdo con la norma ISO179-1eA:2000 a 23 °C en el intervalo de 5,0 a 90,0 kJ/m<sup>2</sup>, preferiblemente en el intervalo de 10,0 a 90,0 kJ/m<sup>2</sup>.

35 Con respecto a las propiedades ópticas, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una turbidez de acuerdo con la norma ASTM D 1003-00 medida en una muestra moldeada por inyección de 1 mm de espesor en el intervalo del 78,0 al 100,0 %, preferiblemente en el intervalo del 80,0 al 100,0 %.

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

40 a) un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO178 en el intervalo de 300 a 700 MPa, preferiblemente en el intervalo de 330 a 650 MPa y más preferiblemente en el intervalo de 350 a 600 MPa, y  
 b) una resistencia al impacto Charpy como se define en la ecuación (III), más preferiblemente en la ecuación (IIIa), aún más preferiblemente en la ecuación (IIIb),

$$45 \quad NIS > 60,0 - 23,0 \times \ln(MFR) \quad (III)$$

$$NIS > 63,0 - 23,0 \times \ln(MFR) \quad (IIIa)$$

$$50 \quad NIS > 65,0 - 23,0 \times \ln(MFR) \quad (IIIb)$$

en las que

55 "NIS" es la resistencia al impacto Charpy de acuerdo con la norma ISO179-1eA:2000 a 23 °C [en kJ/m<sup>2</sup>] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y  
 "MFR" es el MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) [en g/10 min] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

60 Preferiblemente, no solo el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se caracteriza por los valores específicos de tenacidad, módulo de flexión y turbidez, sino también el artículo moldeado por inyección que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y el envase de pared delgada que comprende el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) cuando se mide en las mismas condiciones que las indicadas anteriormente. Por consiguiente, los valores de tenacidad, módulo de flexión y turbidez indicados anteriormente son igual, pero proporcionalmente, aplicables al artículo moldeado por inyección y el envase de pared delgada.

65 El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según esta invención comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y dispersa en ella un copolímero de propileno elastomérico (E). Por tanto,

la matriz (M) contiene inclusiones (finamente) dispersas que no forman parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). El término inclusión indica que la matriz (M) y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). La presencia de segundas fases o las denominadas inclusiones son visibles, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis termo-mecánico dinámico (ATMD). Específicamente en ATMD, la presencia de una estructura multifásica puede identificarse por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según esta invención comprende como componentes poliméricos solo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede contener más aditivos pero sin ningún otro polímero en una cantidad que exceda el 5,0 % en peso, más preferiblemente que exceda el 3,0 % en peso, tal como que exceda el 1,0 % en peso, basado en el copolímero de propileno heterofásico total (RAHECO). Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno que es un producto de reacción secundario obtenido mediante la preparación del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, se aprecia en particular que el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contiene solo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (E) y opcionalmente polietileno en las cantidades mencionadas en este párrafo.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención puede tener una amplia gama de índices de fluidez en estado fundido. Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) en el intervalo de 0,3 a 20,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 18,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 16,0 g/10 min.

Preferiblemente, se desea que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sea termomecánicamente estable. Por consiguiente, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una temperatura de fusión de al menos 130 °C, más preferiblemente en el intervalo de 130 a 160 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 130 a 155 °C.

Normalmente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de cristalización bastante baja, es decir, no superior a 110 °C, más preferiblemente en el intervalo de 95 a 110 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 100 a 108 °C. Estos valores son especialmente aplicables en caso de que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) no esté  $\alpha$ -nucleado.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) también comprende comonómeros, además de propileno. Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, además de propileno. En consecuencia, el término "copolímero de propileno" según esta invención se entiende como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste en, unidades derivables de

- (a) propileno
- y
- (b) etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>.

Así, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), como la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), así como el copolímero de propileno elastomérico (E), comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de esta invención comprende, además del propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según esta invención comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente. Aún más preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), es decir, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), así como el copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contienen los mismos comonómeros, como etileno.

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

Además, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga preferiblemente un contenido de comonómero total moderado que contribuye a la suavidad del material. Por lo tanto, se requiere que el contenido de comonómero del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) esté en el intervalo del 11,5 al 21,0 % molar, preferiblemente en el intervalo del 12,9 al 21,0 % molar, más preferiblemente en el intervalo del 12,9 al 18,3 % molar, aún más preferiblemente en el intervalo del 14,3 al 20,0 % molar.

La fracción de xileno soluble en frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO16152 (25 °C) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está en el intervalo del 16,0 al 50,0 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 16,0 al 40,0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 16,0 al 35,0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 17,0 al 28,0 % en peso.

Además, se aprecia que la fracción de xileno soluble en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se especifique por su viscosidad intrínseca. Un valor de viscosidad intrínseca (VI) bajo refleja un peso molecular promedio en peso bajo. Para la presente invención se aprecia que la fracción de xileno soluble en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una viscosidad intrínseca (VI) medida de acuerdo con la norma ISO1628/1 (a 135 °C en decalina) en el intervalo de 2,0 a 4,5 dl/g, preferiblemente en el intervalo de 2,2 a 4,5 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 2,4 a menos de 4,5 dl/g y lo más preferiblemente en el intervalo de 2,4 a menos de 4,3 dl/g.

Además, se prefiere que el contenido de comonomero, es decir, el contenido de etileno, de la fracción de xileno soluble en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) no sea superior al 50,0 % molar, más preferiblemente en el intervalo del 36,8 al 50,0 % molar, aún más preferiblemente en el intervalo del 36,8 al 47,9 % molar, aún más preferiblemente en el intervalo del 38,0 al 45,8 % molar. Los comonomeros presentes en la fracción de xileno soluble en frío (XCS) son los definidos anteriormente para el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E), respectivamente. En una realización preferida, el comonomero es solo etileno.

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

El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonomeros como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) según esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de esta invención comprende, además del propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

Como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se caracteriza por un contenido moderado de comonomero. Por consiguiente, el contenido de comonomero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) está en el intervalo del 4,4 al 9,0 % molar, aún más preferiblemente en el intervalo del 4,7 al 8,7 % molar, aún más preferiblemente en el intervalo del 5,0 al 8,7 % molar.

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

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

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

Se prefiere que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se caracterice por su contenido relativo de secuencias de etileno aisladas a bloqueadas (I(E)). Según la presente invención, las secuencias de etileno aisladas a bloqueadas (I(E)) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se miden en la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). En consecuencia, la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una relación de secuencias de etileno aisladas a bloqueadas (I(E)) en el intervalo del 50,0 al 65,0 %, como del 53,0 al 65,0 %, más preferiblemente en el intervalo del 54,0 al 63,0 %, como del 55,0 al 62,0 %.

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

65

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

en la que

- 5 I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno aisladas a bloqueadas [en %];  
 fPEP es la fracción molar de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);  
 fPEE es la fracción molar de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de secuencias de  
 10 etileno/etileno/propileno (EEP) en la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO);  
 fEEE es la fracción molar de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO), en el que todas las concentraciones de la secuencia que se basan en un análisis de tríada estadística de datos de RMN <sup>13</sup>C.
- 15 El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con esta invención tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) antes de la viscorreducción medido de acuerdo con la norma ISO1133 en el intervalo de 0,4 a 7,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 6,5 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,6 a 6,0 g/10 min.
- 20 El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) preferiblemente comprende del 60 al 90 % en peso, como del 60,0 al 87,0 % en peso, más preferiblemente del 65,0 al 90,0 % en peso, como del 75,0 al 90,0 % en peso, aún más preferiblemente del 65,0 al 88,0 % en peso, como del 75 al 88,0 % en peso, del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).
- 25 Además, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende preferiblemente, tal como consiste en, del 10 al 40 % en peso, como del 13,0 al 40,0 % en peso, más preferiblemente del 10,0 al 35,0 % en peso, como del 10,0 al 25,0 % en peso, aún más preferiblemente del 12,0 al 35,0 % en peso, como del 12,0 al 25,0 % en peso, del copolímero de propileno elastomérico (E), basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).
- 30 Por tanto, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) preferiblemente comprenda, más preferiblemente consista en, del 65,0 al 88,0 % en peso del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y del 12,0 al 35,0 % en peso de copolímero de propileno elastomérico (E), basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).
- 35 Por consiguiente, un componente adicional del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es el copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en la matriz (M). Con respecto a los comonómeros usados en el copolímero de propileno elastomérico (E), se hace referencia a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). En consecuencia, el copolímero elastomérico de propileno (E) comprende monómeros  
 40 copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α-olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, en particular etileno y/o α-olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, además de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. Por tanto, en una realización  
 45 especialmente preferida, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.
- El contenido de comonómero, como el contenido de etileno, del copolímero de propileno elastomérico (E) preferiblemente está en el intervalo del 50,0 al 80,0 % molar, más preferiblemente en el intervalo del 53,0 al 78,0 % molar, aún más preferiblemente en el intervalo del 55,0 al 76,0 % molar.
- Como se ha mencionado anteriormente, las estructuras multifásicas pueden identificarse por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas. La temperatura de transición vítrea más alta Tg(1) representa la matriz mientras que la temperatura de transición vítrea más baja Tg(2) refleja el copolímero de propileno  
 55 elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).
- En consecuencia, es un requisito preferido de la presente invención, que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una temperatura de transición vítrea Tg(2) que cumpla la ecuación (VI), más preferiblemente la ecuación (IVa), aún más preferiblemente la ecuación (IVb),
- 60 
$$Tg(2) > 20,0 - 2,0 \times C(XCS) \quad (IV)$$
- $$Tg(2) > 19,0 - 2,0 \times C(XCS) \quad (IVa)$$
- 65 
$$Tg(2) > 18,0 - 2,0 \times C(XCS) \quad (IVb)$$

en las que

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

10 Preferiblemente, dicha temperatura de transición vítrea Tg(2) está por debajo de -35 °C, más preferiblemente está en el intervalo de -62 a -45 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de -60 a -50 °C. Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una temperatura de transición vítrea Tg(2) como se menciona en este párrafo y que cumpla la ecuación (IV) como se define en la presente invención.

15 Se aprecia además que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención tenga adicionalmente una primera temperatura de transición vítrea Tg(1) (que representa la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)) en el intervalo de -12 a +2 °C, más preferiblemente en el intervalo de -10 a +2 °C.

20 Por consiguiente, la primera temperatura de transición vítrea Tg(1) está preferiblemente por encima de la segunda temperatura de transición vítrea Tg(2). Aún más preferiblemente, la diferencia entre la primera temperatura de transición vítrea Tg(1) y la segunda temperatura de transición vítrea Tg(2) es al menos 40 °C, más preferiblemente al menos 45 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 40 a 55 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 45 a 52 °C.

25 El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) como se define en la presente invención puede contener hasta el 5,0 % en peso de aditivos, como agentes nucleantes y antioxidantes, así como agentes deslizantes y agentes antibloqueo. Preferiblemente, el contenido de aditivo (sin agentes  $\alpha$ -nucleantes) está por debajo del 3,0 % en peso, como por debajo del 1,0 % en peso.

30 En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende un agente nucleante, más preferiblemente un agente  $\alpha$ -nucleante. Aún más preferida, la presente invención está libre de agentes  $\beta$ -nucleantes. El agente  $\alpha$ -nucleante se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o terc-butylbenzoato de aluminio, y
- 35 (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4-dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> sustituidos, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4-di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil) metilen]-nonitol, y
- (iii) sales de diésteres del ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato de sodio o
- 40 (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, y
- (v) sus mezclas.

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

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

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

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

65 Se prefiere que el donador interno (DI) se seleccione entre malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y sus derivados y/o mezclas opcionalmente sustituidos, preferiblemente el donador interno (DI) es un citraconato. Adicional o alternativamente, la relación molar de cocatalizador (Co) a donador

externo (DE) [Co/DE] es de 5 a 45.

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

El término "libre de" ésteres del ácido ftálico, preferiblemente compuestos ftálicos, en el sentido de la presente invención, se refiere a un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) en el que no hay ésteres del ácido ftálico ni los respectivos productos de descomposición, preferiblemente no se detectan compuestos ftálicos así como ningún producto de descomposición respectivo.

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

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en dicha matriz (M). Preferiblemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende al menos dos fracciones de polímero, como dos o tres fracciones de polímero, todas ellas que son copolímeros de propileno. Aún más preferido, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

Además, se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tengan casi el mismo índice de fluidez. Por consiguiente, se prefiere que la diferencia entre el índice de fluidez del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) [MFR (Pre-R-PP) – MFR (Pre-R-PP1)] se encuentre por debajo de +/- 1,5 g/10 min, más preferiblemente +/- 1,0 g/10 min, aún más preferiblemente +/- 0,5 g/10 min. Por tanto, en una realización, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tienen un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) en el intervalo de 0,4 a 7,0 g/10 min.

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

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) viscorreducido tiene preferiblemente un índice de fluidez más alto que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) no viscorreducido.

Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) antes de la viscorreducción tiene preferiblemente un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) en el intervalo de 0,3 a 5,0 g/10 min. Por ejemplo, el índice de fluidez (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) antes de la viscorreducción es de 0,3 a 4,0 g/10 min, como de 0,3 a 3,0 g/10 min.

Además, el índice de fluidez (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) después de la viscorreducción es mayor, es decir, de 0,5 a 20,0 g/10 min. Por ejemplo, el índice de fluidez (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) después de la viscorreducción es de 0,7 a 18,0 g/10 min, como de 1,0 a 15,0 g/10 min.

En una forma de realización de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se ha viscorreducido con una relación de viscorreducción (RV) definida por la ecuación (I)

$$1,5 \leq \frac{MFR_{final} - MFR_{inicial}}{MFR_{inicial}} \leq 30,0 \quad (II)$$

en la que

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

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

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

Al viscorreducir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) con calor o en condiciones más controladas con peróxidos, la distribución de masa molar (DMM) se vuelve más estrecha porque las cadenas moleculares largas se rompen o cortan más fácilmente y la masa molar M, disminuirá, correspondiente a un aumento del MFR<sub>2</sub>. El MFR<sub>2</sub> aumenta con el aumento de la cantidad de peróxido que se usa.

Dicha viscorreducción se puede llevar a cabo de cualquier manera conocida, tal como usando un agente de viscorreducción de peróxido. Los agentes de viscorreducción típicos son 2,5-dimetil-2,5-bis (terc-butil-peroxi) hexano (DHBP) (por ejemplo, vendido bajo los nombres comerciales Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis (terc-butil-peroxi) hexano-3 (DYBP) (por ejemplo, vendido bajo los nombres comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), dicumil-peróxido (DCUP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), peróxido de di-terc-butilo (DTBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Trigonox B y Luperox Di), peróxido de terc-butil-cumilo (BCUP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis (terc-butilperoxi-isopropil) benceno (DIPP) (vendido por ejemplo con los nombres comerciales Perkadox 14S y Luperox DC). Las cantidades adecuadas de peróxido que se emplearán de acuerdo con la presente invención en principio son conocidas por los expertos y pueden calcularse fácilmente sobre la base de la cantidad de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que se someterá a viscorreducción, el valor del MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que se someterá a viscorreducción y el MFR<sub>2</sub> objetivo deseado (230 °C/2,16 kg) del producto a obtener. Por consiguiente, las cantidades típicas de agente de viscorreducción de peróxido son del 0,005 al 0,7 % en peso, más preferiblemente del 0,01 al 0,4 % en peso, basado en la cantidad total de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) empleado.

Habitualmente, la viscorreducción de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en una extrusora, de modo que, en las condiciones adecuadas, se obtiene un aumento del índice de fluidez en estado fundido. Durante la viscorreducción, las cadenas de mayor masa molar del producto de partida se rompen estadísticamente con más frecuencia que las moléculas de menor masa molar, dando como resultado, como se ha indicado anteriormente, una disminución general del peso molecular promedio y un aumento en el índice de fluidez en estado fundido.

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

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

Después de la viscorreducción, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según esta invención está preferiblemente en forma de pellas o gránulos. El presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se usa preferiblemente en forma de pellas o gránulos para la preparación del artículo moldeado por inyección.

La presente invención no solo se dirige al presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sino también a los artículos moldeados por inyección hechos a partir del mismo. Los artículos moldeados por inyección comprenden preferiblemente al menos el 70 % en peso, más preferiblemente al menos el 90 % en peso, aún más preferiblemente al menos el 95 % en peso, aún más preferiblemente consisten en un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) como se define en el presente documento.

Además, la presente invención también se dirige a elementos de envase de pared delgada, como elementos de envase de pared delgada producidos mediante moldeo por inyección, que comprenden al menos el 70 % en peso, más preferiblemente al menos el 90 % en peso, aún más preferiblemente al menos el 95 % en peso, aún más preferiblemente que consiste en un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) como se define en el presente documento.

Los elementos de envase de pared delgada, como los elementos de envase de pared delgada producidos mediante moldeo por inyección, tienen preferiblemente un espesor igual o inferior a 2 mm, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 2,0 mm. Dichos elementos de envase de pared delgada se fabrican preferiblemente mediante moldeo por inyección. Además, los elementos de envase de pared delgada se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en tazas, cajas, bandejas, baldes, cubos, cuencos, tapas, solapas, tapones, cubiertas de CD, cubiertas de DVD y similares.

La presente invención también se dirige al uso del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) en la fabricación de artículos moldeados por inyección.

Además, la presente invención se dirige al uso del copolímero de propileno heterofásico como se define en el presente documento para mejorar la tenacidad de un artículo moldeado por inyección. En particular, la mejora se consigue cuando el artículo tiene una resistencia al impacto Charpy como se define en la ecuación (III); más preferiblemente en la ecuación (IIIa), aún más preferiblemente en la ecuación (IIIb),

$$NIS > 60,0 - 23,0 \times Ln(MFR) \quad (III)$$

$$NIS > 63,0 - 23,0 \times Ln(MFR) \quad (IIIa)$$

$$5 \quad NIS > 65,0 - 23,0 \times Ln(MFR) \quad (IIIb)$$

en las que

10 "NIS" es la resistencia al impacto Charpy de acuerdo con la norma ISO179-1eA:2000 a 23 °C [en kJ/m<sup>2</sup>] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y  
"MFR" es el MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) [en g/10 min] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

15 Por ejemplo, la mejora se consigue cuando el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) presenta una resistencia al impacto Charpy de acuerdo con la norma ISO179-1eA:2000 a 23 °C en el intervalo de 5,0 a 90,0 kJ/m<sup>2</sup>, preferiblemente en el intervalo de 10,0 a 90,0 kJ/m<sup>2</sup>.

20 Adicional o alternativamente, la mejora se consigue cuando el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO178 en el intervalo de 300 a 700 MPa. Por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO178 en el intervalo de 330 a 650 MPa o en el intervalo de 350 a 600 MPa.

Por tanto, en una realización, la mejora se consigue cuando el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

25 a) un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO178 en el intervalo de 300 a 700 MPa, preferiblemente en el intervalo de 330 a 650 MPa y más preferiblemente en el intervalo de 350 a 600 MPa,  
y  
b) una resistencia al impacto Charpy como se define en la ecuación (III); más preferiblemente en la ecuación  
30 (IIIa), aún más preferiblemente en la ecuación (IIIb),

$$NIS > 60,0 - 23,0 \times Ln(MFR) \quad (III)$$

$$NIS > 63,0 - 23,0 \times Ln(MFR) \quad (IIIa)$$

$$35 \quad NIS > 65,0 - 23,0 \times Ln(MFR) \quad (IIIb)$$

en las que

40 "NIS" es la resistencia al impacto Charpy de acuerdo con la norma ISO179-1eA:2000 a 23 °C [en kJ/m<sup>2</sup>] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y  
"MFR" es el MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) [en g/10 min] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),

y

45 c) una turbidez de acuerdo con la norma ASTM D 1003-00 medida en una muestra moldeada por inyección de 1 mm de espesor en el intervalo del 78,0 al 100,0 % y más preferiblemente en el intervalo del 80,0 al 100,0 %.

50 El presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se produce preferiblemente en un proceso de múltiples etapas que comprende al menos dos reactores conectados en serie, un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersos en dicha matriz (M).

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

55 Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene mediante un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

60 (a) polimerizar en un primer reactor propileno y etileno y/o α-olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> obteniendo así una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),  
(b) transferir dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) en un segundo reactor,  
(c) polimerizar en dicho segundo reactor en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) propileno y etileno y/o α-olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> obteniendo una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno  
65 (R-PP2) forman la matriz (PP),  
(d) transferir dicha matriz (M) en un tercer reactor,

(e) polimerizar en dicho tercer reactor en presencia de la matriz (M) propileno y etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> obteniendo un copolímero de propileno elastomérico (E), dicha matriz (M) y dicho copolímero de propileno elastomérico (E) forman el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

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

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

El primer reactor es preferiblemente un reactor de suspensión y puede ser cualquier reactor de tanque agitado continuo o discontinuo simple o un reactor de bucle que funcione a granel o en suspensión. A granel significa una  
20 polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60 % (p/p) de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión es preferiblemente un reactor de bucle (a granel).

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

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

Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de "fase gaseosa de bucle", como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, como en los documentos EP 0 887 379, WO92/12182 WO2004/000899, WO2004/111095, WO99/24478, WO99/24479 o en WO00/68315.

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

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

- 45 – la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 110 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C, más preferiblemente entre 68 y 95 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar (2-8 MPa), preferiblemente entre 40 bar a 70 bar (4-7 MPa),
- 50 – se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

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

- 55 – la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar (0,5-5 MPa), preferiblemente entre 15 bar a 35 bar (1,5-3,5 MPa),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

Las condiciones en el tercer reactor son similares a las del segundo reactor.

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

En una realización del proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), el tiempo de residencia en el reactor a granel, por ejemplo, de bucle, está en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo, de 0,15  
65 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, como 0,5

a 4,0 horas.

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

Preferiblemente, el proceso también comprende una prepolimerización con el sistema catalizador, como se describe en detalle a continuación, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donador externo y opcionalmente un cocatalizador.

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 una cantidad menor de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos en ella.

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

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

Preferiblemente, todos los componentes del catalizador se introducen en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se pueden introducir por separado, es posible que solo una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de prepolimerización y la parte restante en las etapas de polimerización posteriores. En dichos casos también es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización que se obtenga en ella una reacción de polimerización suficiente.

Es posible añadir otros componentes también a la etapa de prepolimerización. Por tanto, se puede añadir hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como se conoce en la técnica. Además, se puede utilizar 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 está dentro del conocimiento de la técnica.

Según la invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene mediante un proceso de polimerización de múltiples etapas, como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema catalizador.

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

El catalizador utilizado en la presente invención es un catalizador sólido de Ziegler-Natta (ZN-C), que comprende compuestos de un metal de transición (CT) del Grupo 4 a 6 de la IUPAC, como titanio, un compuesto metálico del Grupo 2 (CM), como magnesio, y un donador interno (DI) que es un compuesto no ftálico, preferiblemente un éster de ácido no ftálico, aún más preferiblemente que es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos como se describe con más detalle a continuación. Por tanto, el catalizador está completamente libre de compuestos ftálicos no deseados. Además, el catalizador sólido está libre de cualquier material de soporte externo, como sílice o  $MgCl_2$ , pero el catalizador es autoportante.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se puede definir adicionalmente por la forma obtenida. Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferiblemente mediante un proceso que comprende las etapas de

a)

a<sub>1</sub>) proporcionar una solución de al menos un alcoxi compuesto metálico del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de un metal del Grupo 2 (CM) y un alcohol (A) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;

o

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

o

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

b) añadir dicha solución de la etapa a) a al menos un compuesto de un metal de transición (CT) del Grupo 4 a 6 y  
 c) obtener las partículas del componente catalizador sólido  
 y añadir un donador de electrones interno (DI) no flúico en cualquier etapa antes de la etapa c).

5

El donador interno (DI) o su precursor se añade preferiblemente a la solución de la etapa a).

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

10

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

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

15

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

20

25

El catalizador preparado por el método de solidificación en emulsión se usa preferiblemente en la presente  
 invención.

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

30

Preferiblemente, el metal del Grupo 2 (CM) es magnesio.

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

35

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

40

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

45

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

50

El alcoxi compuesto de magnesio puede ser un producto de reacción de alcohol o alcoholes, como se ha definido  
 anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado entre dialquil magnesios, alcóxidos de alquil magnesio,  
 dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoxi magnesio y haluros de alquil magnesio. Los grupos alquilo pueden ser un  
 alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> similar o diferente, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>. Los compuestos típicos de alquil-alcoxi magnesio,  
 cuando se utilizan, son butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y  
 octóxido de octil magnesio. Preferiblemente se utilizan los dialquilmagnesios. Los dialquil magnesios más preferidos  
 son butil octil magnesio o butil etil magnesio.

55

También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar además del alcohol (A) y el alcohol (B)  
 también con un alcohol polihídrico (C) de fórmula R<sup>n</sup>(OH)<sub>m</sub> para obtener dichos compuestos de alcóxido de  
 magnesio. Alcoholes polivalentes preferidos, si se usan, son alcoholes, en la que R<sup>n</sup> es un resto hidrocarbonado C<sub>2</sub> a  
 C<sub>10</sub> de cadena lineal, cíclica o ramificada, y m es un número entero de 2 a 6.

60

Los alcoxi compuestos de magnesio de la etapa a) se seleccionan así del grupo que consiste en dialcóxidos de  
 magnesio, diariloxi magnesios, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil

65

magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio. Además, se puede utilizar una mezcla de dihaluro de magnesio y dialcóxido de magnesio.

5 Los disolventes a emplear para la preparación del presente catalizador pueden seleccionarse entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos de cadena lineal, ramificada y cíclica con 5 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente con 5 a 12 átomos de carbono, o sus mezclas. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Se prefieren en particular hexanos y pentanos.

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

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

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

20 El donador interno (DI) usado en la preparación del catalizador usado en la presente invención se selecciona preferiblemente entre (di)ésteres de ácidos (di)carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y sus mezclas. Los donadores especialmente preferidos son diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular ésteres pertenecientes a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y sus derivados y/o mezclas. Los ejemplos preferidos son, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, lo más preferiblemente citraconatos.

30 En el método de emulsión, el sistema líquido-líquido de dos fases puede formarse simplemente agitando y opcionalmente añadiendo (más) disolvente(s) y aditivos, tales como agente minimizador de turbulencia (AMT) y/o agentes emulsionantes y/o estabilizadores de emulsión, como tensioactivos, que se utilizan de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilización de la emulsión. Preferiblemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Particularmente preferidos son (met)acrilatos  $C_{12}$  a  $C_{20}$  no ramificados tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato y sus mezclas. El agente minimizador de turbulencia (AMT), si se usa, se selecciona preferiblemente entre polímeros de  $\alpha$ -olefina de monómeros de  $\alpha$ -olefina con 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o polidodeceno o sus mezclas. Lo más preferible es el polideceno.

40 El producto sólido en partículas obtenido por el método de precipitación o solidificación en emulsión puede lavarse al menos una vez, preferiblemente al menos dos, lo más preferiblemente al menos tres veces con hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador se puede secar adicionalmente, como por evaporación o arrastre con nitrógeno, o se puede suspender hasta un líquido aceitoso sin ninguna etapa de secado.

45 El catalizador de Ziegler-Natta finalmente obtenido está deseablemente en forma de partículas que generalmente tienen un intervalo de tamaño de partícula promedio de 5 a 200  $\mu m$ , preferiblemente de 10 a 100. Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área específica por debajo de 20  $g/m^2$ , más preferiblemente por debajo de 10  $g/m^2$ . Habitualmente, la cantidad de Ti es del 1 al 6 % en peso, el Mg del 10 al 20 % en peso y el donador del 10 al 40 % en peso de la composición catalizadora.

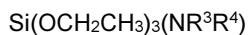
50 La descripción detallada de la preparación de catalizadores se describe en los documentos WO2012/007430, EP2610271, EP 261027 y EP2610272, que se incorporan en el presente documento como referencia.

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

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

60  $R^a_p R^b_q Si(OR^c)_{(4-pq)}$

65 en la que  $R^a$ ,  $R^b$  y  $R^c$  significan un radical hidrocarbonado, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la que p y q son números que oscilan de 0 a 3 con su suma  $p + q$  que es igual o inferior a 3.  $R^a$ ,  $R^b$  y  $R^c$  pueden seleccionarse independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de dichos silanos son (terc-butil) $_2 Si(OCH_3)_2$ , (ciclohexil)(metil) $Si(OCH_3)_2$ , (fenil) $_2 Si(OCH_3)_2$  y (ciclopentil) $_2 Si(OCH_3)_2$ , o de fórmula general



5 en la que R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

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

15 Más preferiblemente, tanto R<sup>1</sup> como R<sup>2</sup> son iguales, aún más preferiblemente, tanto R<sup>3</sup> como R<sup>4</sup> son un grupo etilo.

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

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

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

30 Preferiblemente, la relación entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (DE) [Co/DE] y/o la relación entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] se debe seleccionar cuidadosamente.

En consecuencia,

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

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

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

## Ejemplos

### 45 1. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención así como a los ejemplos siguientes a menos que se defina lo contrario. **Cálculo** del contenido de comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

$$50 \quad \frac{C(PP) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2) \quad (I)$$

en la que

55 w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),  
 w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),  
 C(PP1) es el contenido de comonomero [en % molar] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),  
 C(PP) es el contenido de comonomero [en % molar] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),  
 60 C(PP2) es el contenido de comonomero calculado [en % molar] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

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

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

en la que

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

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

15

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

en la que

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

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

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

30

en la que

- 35 w(PP) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), es decir, polímero producido en el primer y segundo reactor (R1 + R2),  
 w(E) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, polímero producido en el tercer y cuarto reactor (R3 + R4)  
 C(PP) es el contenido de comonómero [en % molar] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), es decir, el contenido de comonómero [en % en peso] del polímero producido en el primer y segundo reactor (R1 + R2),  
 40 C(RAHECO) es el contenido de comonómero [en % molar] del copolímero de propileno, es decir, es el contenido de comonómero [en % molar] del polímero obtenido después de la polimerización en el cuarto reactor (R4),  
 C(E) es el contenido de comonómero calculado [en % molar] de copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, del polímero producido en el tercer y cuarto reactor (R3 + R4).  
 45

El MFR<sub>2</sub> (230 °C) se mide de acuerdo con la norma ISO1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

#### Quantificación de microestructura por espectroscopía de RMN

50

Se utilizó espectroscopía de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para cuantificar el contenido de comonómero y la distribución de la secuencia de comonómero de los polímeros. Los espectros de RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} cuantitativa se registraron en solución utilizando un espectrómetro Bruker Avance III 400 NMR que opera a 400,15 y 100,62 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando un cabezal de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizado para <sup>13</sup>C a 125 °C utilizando gas nitrógeno para todos los sistemas neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d<sub>2</sub> (TCE-d<sub>2</sub>) junto con acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac)<sub>3</sub>) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque de calor, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo girar a 10  
 60

Hz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta resolución y necesaria para la cuantificación cuantitativamente precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación convencional de un solo pulso sin NOE, utilizando un ángulo de punta optimizado, un retardo de reciclaje de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6 k) transiciones por espectro. Los espectros de RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} cuantitativa se procesaron, se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas pertinentes a partir de las integrales utilizando programas de ordenador patentados. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm utilizando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió referencias comparables incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno (Cheng, HN, Macromolecules 17 (1984), 1950).

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

La fracción de comonomero se cuantificó utilizando el método de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) mediante la integración de múltiples señales en toda la región espectral en los espectros de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}. Se eligió este método por su naturaleza robusta y su capacidad para dar cuenta de la presencia de defectos de la región cuando sea necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en toda la gama de contenidos de comonomeros encontrados.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

en la que

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

La **viscosidad intrínseca** se mide de acuerdo con la norma DIN ISO1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).

- 5 Los **solubles en xileno (XCS, % en peso)**: El contenido de solubles en xileno en frío (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con la norma ISO16152; primera edición; 2005-07-01. La parte que permanece insoluble es la fracción de xileno insoluble en frío (XCI).

- 10 **Temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) y calor de fusión (H<sub>f</sub>), temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) y calor de cristalización (H<sub>c</sub>)**: medidos con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. La DSC se lleva a cabo de acuerdo con la norma ISO11357-3:1999 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210 °C. La temperatura de cristalización y el **calor de cristalización (H<sub>c</sub>)** se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el **calor de fusión (H<sub>f</sub>)** se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

- 15 La **temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub>** se determina mediante análisis mecánico dinámico de acuerdo con la norma ISO6721-7. Las mediciones se realizan en modo torsión sobre muestras moldeadas por compresión (40 x 10 x 1 mm<sup>3</sup>) entre -100 °C y + 150 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

- 20 **La transparencia, la turbidez y la claridad** se determinaron de acuerdo con la norma ASTM D1003-00 en placas de 60 x 60 x 1 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección de acuerdo con la norma EN ISO1873-2 utilizando una temperatura de fusión de 200 °C.

**Módulo de flexión**: El módulo de flexión se determinó en 3 puntos de flexión de acuerdo con la norma ISO178 en barras de prueba de 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección a 23 °C de acuerdo con la norma EN ISO1873-2.

- 25 **La resistencia al impacto Charpy** se determina de acuerdo con la norma ISO179 1eA a 23 °C y a -20 °C utilizando barras de prueba de 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección de acuerdo con la norma EN ISO1873-2.

## 2. Ejemplos

- 30 El catalizador utilizado en los procesos de polimerización para los copolímeros de propileno heterofásicos (RAHECO) de los ejemplos inventivos (EI) se preparó como sigue:

### Productos químicos usados:

- 35 Solución al 20 % en tolueno de butiletil magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), proporcionada por Chemtura  
2-etilhexanol, proporcionado por Amphochem  
3-butoxi-2-propanol — (DOWANOL™ PnB), proporcionado por Dow  
citraconato de bis (2-etilhexilo), proporcionado por SynphaBase  
TiCl<sub>4</sub>, proporcionado por Millenium Chemicals  
40 Tolueno, proporcionado por Aspokem  
Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik  
Heptano, proporcionado por Chevron

### Preparación de un alcoxi compuesto de magnesio

- 45 Se preparó una solución de alcóxido de Mg añadiendo, con agitación (70 rpm), a 11 kg de una solución al 20 % en peso en tolueno de butiletil magnesio (Mg(Bu)(Et)), una mezcla de 4,7 kg de 2-etilhexanol y 1,2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 45 °C. Una vez completada la adición, se continuó mezclando (70 rpm) la mezcla de reacción a 60 °C durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 2,3 kg del donador citraconato de bis (2-etilhexilo) a la solución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. Se continuó mezclando durante 15 minutos con agitación (70 rpm).

### Preparación del componente catalizador sólido

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

- 65 El catalizador así obtenido se utilizó junto con trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentil dimetoxisilano

(Donador D) como donador.

La relación de aluminio a donador, la relación de aluminio a titanio y las condiciones de polimerización se indican en la Tabla 1.

5 El ejemplo comparativo 1 es el Borsoft SA233CF de calidad comercial producido por Borealis que es un copolímero heterofásico aleatorio de etileno-propileno. El ejemplo comparativo 2 es el Borsoft SC820CF de calidad comercial producido por Borealis que es un copolímero heterofásico aleatorio de etileno-propileno.

10

**Tabla 1:** Condiciones de polimerización

		EI 1	EI 4	EI 7
Prepolimerización				
TEAL/Ti	[mol/mol]	280	280	220
TEAL/donador	[mol/mol]	7,5	7,5	6,1
Temperatura	[°C]	30	30	20
Alimentación C2	[kg/h]	0,33	0,33	0,33
Tiempo res.	[h]	0,36	0,36	0,37
Bucle				
Temperatura	[°C]	70	70	70
Reparto	[%]	37	36	17
Relación H2/C3	[mol/kmol]	0,23	0,23	0,7
Relación C2/C3	[mol/kmol]	4,31	4,1	5,3
MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	0,68	0,61	4,4
XCS	[% en peso]	6,2	6,0	6,3
Contenido C2	[% molar]	3,6	3,4	4,0
GPR 1				
Temperatura	[°C]	80	80	80
Presión	[kPa]	2200	2200	2000
Reparto	[%]	47	47	63
Relación H2/C3	[mol/kmol]	36	120	151
Relación C2/C3	[mol/kmol]	576	573	494
MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	0,65	0,72	4,6
XCS	[% en peso]	7,3	9,3	9,0
Contenido C2	[% molar]	6,6	8,6	6,9
GPR 2				
Temperatura	[°C]	70	70	75
Presión	[kPa]	1600	1600	2500
Reparto	[%]	16	17	20
Relación C2/C3	[mol/kmol]	36	120	151
Relación H2/C2	[mol/kmol]	576	573	494
MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	0,54	0,66	2,8
XCS	[% en peso]	22,0	22,4	27,1
Contenido C2	[% molar]	17,3	16,0	17,7
C2	Etileno			
Relación H2/C3	Relación hidrógeno/propileno			
Relación C2/C3	Relación etileno/propileno			
1/2/3 GPR	reactor de fase gaseosa 1/2/3			
Bucle	Reactor de bucle			

Tabla 2: Propiedades

		E11	E12	E13	E14	E15	E16	E18	EC1	EC2
MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	0,54	3,94	12,7	0,66	3,75	12,9	12,36	0,5	4,6
RV	[-]	0	6	23	0	5	19	3	0	0
C2 (total)	[% molar]	17,3	17,3	17,3	16,0	16,0	16,0	17,7	14,6	12,0
XCS	[% en peso]	22,0	21,5	21,2	22,4	22,0	21,8	26,6	21,8	19,4
C2 (XCS)	[% molar]	45,7	45,5	45,4	39,1	38,5	38,2	42,1	40,6	39,1
Vi (XCS)	[dl/g]	4,1	3,8	3,1	3,0	2,8	2,0	2,6	2,7	1,6
Tc	[°C]	106	106	106	105,6	105,6	105,6	102,9	95,8	103,2
Tm	[°C]	144,8	144,8	144,8	144,1	144,1	144,1	142,5	139,5	141,3
Tg (2)	[°C]	-55,0	-55,4	-55,0	-54,7	-54,8	-54,5	-54,7	-54,0	-54,1
Tg (1)	[°C]	-4,3	-5,1	-4,8	-6,1	-6,4	-7,1	-3,7	-4,0	-4,1
NIS a 23 °C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	86,9	35,5	16,9	82,4	42,5	20,6	13,78	72	11,4
NIS a -20 °C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	6,0	5,3	4,7	3,2	3,6	3,6	3,83	2	1,1
MF	[MPa]	545	524	511	458	452	447	495	514	576
Turbidez	[%]	100	97	97	93	85	86	93	75	60
RV	Relación de viscorreducción									
C2	Etileno									
Tg(1)	temperatura de transición vítrea de la matriz (M)									
Tg(2)	temperatura de transición vítrea del copolímero de propileno elastomérico (E)									
MF	Módulo de flexión									

Tabla 3: Contenido relativo de secuencias de etileno aisladas a bloqueadas I(E) de la fracción XCI

		E1 1	E1 4	E1 7	EC 1
I(E) <sup>1)</sup>	[%]	56,9	57,6	57,6	66,7
fEEE	[% molar]	1,67	1,53	1,63	1,05
fEEP	[% molar]	1,22	1,07	0,98	0,85
fPEP	[% molar]	3,81	3,53	3,54	3,8
<sup>1)</sup> $I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \quad (I)$					

- 5 Los copolímeros de propileno heterofásicos de la invención (RAHECO) E12 y E13 (basados en E11), E15 y E16 (basados en E14), y E17 (basado en el producto del tercer reactor de la Tabla 1) se han viscorreducido mediante el uso de una extrusora de doble tornillo en co-rotación a 200-230 °C y usando una cantidad apropiada de (terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox 101, distribuido por Akzo Nobel, Países Bajos) para lograr el MFR<sub>2</sub> objetivo como se menciona en la Tabla 1. Todos los productos se estabilizaron con el 0,2 % en peso de Irganox B225
- 10 (mezcla 1:1 de Irganox 1010 (tetraquis (3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxitoluil)-propionato de pentaeritritilo y tris (2,4-di-terc-butilfenil) fosfato fosfito) de BASF AG, Alemania) y el 0,1 % en peso de estearato de calcio.

15 Como puede deducirse de la Tabla 1, los ejemplos de la invención muestran un equilibrio optimizado o mejorado entre rigidez y tenacidad. Además, la Fig. 1 muestra que los ejemplos de la invención presentan una tenacidad mejorada en función de la procesabilidad.

## REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en dicha matriz (M), en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

- a) un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO1133 en el intervalo de 0,3 a 20,0 g/10 min,  
 b) un contenido de xileno soluble en frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO16152 (25 °C) en el intervalo del 16,0 al 50,0 % en peso,  
 c) un contenido de comonomero en el intervalo del 11,5 al 21,0 % molar, y en donde además el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una resistencia al impacto Charpy como se define en la ecuación (III)

$$NIS > 60 - 23,0 \times Ln(MFR) \quad (III)$$

en la que

"NIS" es la resistencia al impacto Charpy de acuerdo con la norma ISO179-1eA:2000 a 23 °C [en kJ/m<sup>2</sup>] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y  
 "MFR" es el  $MFR_2$  (230 °C/2,16 kg) [en g/10 min] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),

en donde además

d) la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un contenido relativo de secuencias de etileno aisladas a bloqueadas I(E) en el intervalo del 50,0 al 65,0 %, en donde el contenido de I(E) está definido por la ecuación (I)

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

en la que

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

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

3. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de xileno soluble en frío (XCS) tiene

- i) un contenido de comonomero en el intervalo del 36,5 al 50,0 % molar, y/o  
 ii) una viscosidad intrínseca (VI) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO1628/1, (en Decalina a 135 °C) en el intervalo de 2,0 a 4,5 dl/g.

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

- i) antes de la viscorreducción, un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO1133 en el intervalo de 3,0 a 8,0 g/10 min, y/o  
 ii) un contenido de comonomero en el intervalo del 4,4 al 9,0 % molar.

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

6. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende del 60,0 al 90,0 % en peso basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y del 10,0 al 40,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), del copolímero de propileno elastomérico (E).

7. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se ha viscorreducido.

8. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se ha viscorreducido con una relación de viscorreducción (RV) como se define en la ecuación (II)

$$1,5 \leq \frac{MFR_{final} - MFR_{inicial}}{MFR_{inicial}} \leq 30,0 \quad (II)$$

en la que

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

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

9. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se ha polimerizado en presencia de

a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos de un metal de transición (CT) de los Grupos 4 a 6 de la IUPAC, un compuesto metálico (CM) del Grupo 2 y un donador interno (DI), en donde dicho donador interno (DI) es un compuesto no ftálico;

b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y

c) opcionalmente un donador externo (DE).

10. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con la reivindicación 9, en el que

a) el donador interno (DI) se selecciona entre malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y sus derivados y/o mezclas opcionalmente sustituidos, preferiblemente el donador interno (DI) es citraconato;

b) la relación molar de cocatalizador (Co) a donador externo (DE) [Co/DE] es de 5 a 45.

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

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

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

(b) transferir dicha primera fracción de copolímero de propileno (PP1) en un segundo reactor,

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

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

(e) polimerizar en dicho tercer reactor en presencia de la matriz (M) propileno y etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> obteniendo un copolímero de propileno elastomérico (E), dicha matriz (M) y dicho copolímero de propileno elastomérico (E) forman el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

13. El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO178 en el intervalo de 300 a 700 MPa.

14. El artículo moldeado por inyección que comprende un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13.

15. Un envase de pared delgada, preferiblemente un envase de pared delgada fabricado mediante moldeo por inyección, que comprende un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13.

- 5 16. Uso de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para mejorar la tenacidad de un artículo moldeado por inyección, en donde la mejora se consigue cuando el artículo tiene una resistencia al impacto Charpy como se define en la ecuación (III)

$$NIS > 60 - 23,0 \times Ln(MFR) \quad (III)$$

10 en la que

“NIS” es la resistencia al impacto Charpy de acuerdo con la norma ISO179-1eA:2000 a 23 °C [en kJ/m<sup>2</sup>] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y

15 “MFR” es el MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) [en g/10 min] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

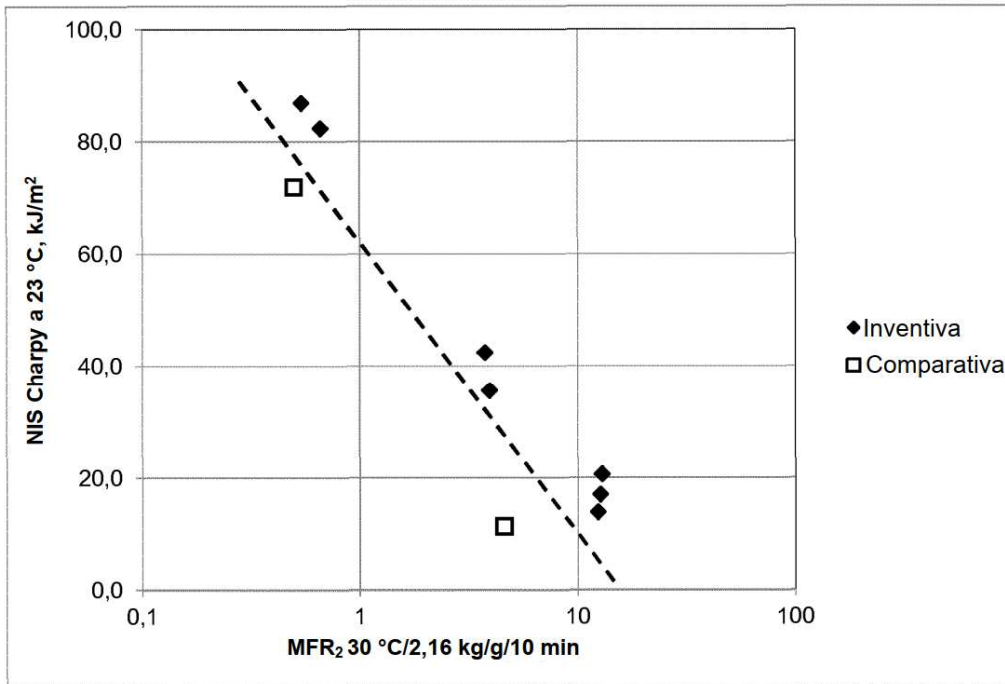


Fig. 1