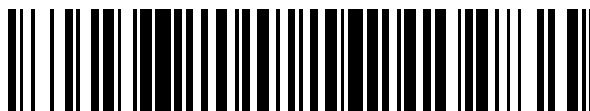


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 143**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2011 PCT/EP2011/051611**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2011 WO11104100**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2011 E 11702207 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **24.07.2019 EP 2539398**

54 Título: **Copolímeros aleatorios de propileno para tubos**

30 Prioridad:

26.02.2010 EP 10154781

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
19.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERGSTRA, MICHIEL;
MALM, BO;
LESKINEN, PAULI;
KOCK, CORNELIA y
SUNDHOLM, TUA**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 526 143 T5

DESCRIPCIÓN

Copolímeros aleatorios de propileno para tubos

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un nuevo copolímero aleatorio de propileno, a su proceso y a tubos realizados a partir de ese copolímero aleatorio de propileno.

10 **[0002]** Los polímeros de propileno tienen muchas características que los hacen adecuados para muchas aplicaciones como, por ejemplo, tubos, tales como tubos de presión, es decir, tubos para agua caliente e industriales, es decir, para el transporte de líquido, por ejemplo, agua, durante el cual el fluido puede estar presurizado. Por otra parte, el fluido transportado puede presentar temperaturas variables, habitualmente dentro del intervalo de temperaturas de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 70 °C. Las buenas propiedades del polipropileno a alta temperatura en comparación con otras poliolefinas se utilizan frecuentemente para aplicaciones de tubos aunque también para aplicaciones de cables. Se usa la totalidad de los tres tipos principales de polímeros de propileno, es decir, homopolímeros, copolímeros aleatorios y copolímeros en bloque (es decir, copolímeros heterofásicos).

15 **[0003]** La solicitud de patente europea EP 1 724 289 A1 se refiere a polímeros de alta fluidez en fusión, de durabilidad mejorada, para aplicaciones de tubos y a un proceso para la preparación de una composición polimérica.

20 **[0004]** La patente US 6.221.974 B1 da a conocer un proceso para la producción de un polipropileno resistente a la deformación por fluencia lenta.

25 **[0005]** En general, los materiales basados en polipropileno que se deben seleccionar para aplicaciones de tubos deberían dar como resultado productos con propiedades equilibradas considerando el rendimiento de pruebas de presión, la resistencia a la temperatura, el rendimiento bajo impacto y la rigidez. No obstante, estas propiedades están interrelacionadas una con otra y se comportan muy frecuentemente de una manera conflictiva, es decir, la mejora de una propiedad específica únicamente se puede alcanzar a costa de otra propiedad.

30 **[0006]** La rigidez se puede mejorar aumentando la cantidad de homopolímero dentro de la composición. Como consecuencia, el material se hace más frágil, dando como resultado así unas propiedades de impacto deficientes. Además, una alta fragilidad viene acompañada habitualmente por una resistencia menor a la propagación lenta de grietas, lo cual tiene un efecto perjudicial sobre la durabilidad. De este modo, se han llevado a cabo muchos esfuerzos para proporcionar tubos que están caracterizados por una rigidez y una resistencia a la temperatura elevadas. No obstante, hasta la fecha, ha resultado imposible mejorar la rigidez y la resistencia a la temperatura sin deteriorar otras propiedades importantes del tubo, como el rendimiento en las pruebas de presión o la resistencia del tubo a los impactos.

40 **[0007]** De este modo, el objetivo de la presente invención es proporcionar un polipropileno que permite la preparación de tubos con una rigidez y una resistencia a la temperatura excelentes manteniendo en un nivel elevado el rendimiento de las pruebas de presión así como la resistencia a los impactos. Por otra parte, la presente invención se refiere a tubos con las propiedades antes mencionadas.

45 **[0008]** El hallazgo de la presente invención es proporcionar un polipropileno que comprende tres fracciones de polipropilenos diferentes, en donde por lo menos una fracción debe ser un copolímero aleatorio de propileno y por lo menos otra fracción debe ser un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno con un bajo contenido de comonomeros, es decir, por debajo del 1,5% en peso.

[0009] Así, la presente invención se refiere a un copolímero aleatorio de propileno (R-PP) que comprende

- 50 (a) un primer polipropileno (PP1) que es un primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1), teniendo dicho primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) un contenido de comonomeros en el intervalo de entre el 2,5 y el 12% en peso y un índice de fluidez MFR_{10} (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, no mayor que 1,5 g/10 min,
- 55 (b) un segundo polipropileno (PP2) que es un primer homopolímero de propileno (H-PP1) o un segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2), teniendo dicho segundo polipropileno (PP2) un contenido de comonomeros no mayor del 5,0% en peso,
- (c) un tercer polipropileno (PP3) que es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2) o un tercer copolímero aleatorio de propileno (R-PP3), teniendo dicho tercer copolímero aleatorio de propileno (R-PP3) un contenido de comonomeros de entre el 0,5 y el 3,5% en peso,

60 en donde además

- (i) el primer polipropileno (PP1) difiere con respecto al segundo polipropileno (PP2) y al tercer polipropileno (PP3) en el índice de fluidez MFR_2 (230°C) y/o en el contenido de comonomeros [% en peso],

(ii) el segundo polipropileno (PP2) difiere con respecto al tercer polipropileno (PP3) en el índice de fluidez MFR₂ (230°C) y/o en el contenido de comonómeros [% en peso],

(iii) el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de entre 0,05 y 10,00 g/10 min, y

(iv) el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tiene un contenido de comonómeros en el intervalo de entre el 1,5 y el 10% en peso.

[0010] Preferentemente, el primer polipropileno (PP1), el segundo polipropileno (PP2) y el tercer polipropileno (PP3) difieren entre sí en el índice de fluidez MFR₂ (230°C). Aún más preferentemente, el primer polipropileno (PP1), el segundo polipropileno (PP2) y el tercer polipropileno (PP3) difieren entre sí en el índice de fluidez MFR₂ (230°C) y el tercer polipropileno (PP3) tiene un contenido de comonómeros menor que el segundo polipropileno (PP2). En una realización especialmente preferida, el primer polipropileno (PP1), el segundo polipropileno (PP2) y el tercer polipropileno (PP3) difieren entre sí en el índice de fluidez MFR₂ (230°C), y el primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) son copolímeros aleatorios de propileno (primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) y segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2)) mientras que el tercer polipropileno (PP3) es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2).

[0011] Preferentemente, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según se define en la presente invención se puede obtener, más preferentemente se obtiene, mediante un proceso de polimerización secuencial, en particular mediante un proceso de polimerización según se define de forma detallada posteriormente.

[0012] Preferentemente, el primer polipropileno (PP1), el segundo polipropileno (PP2) y el tercer polipropileno (PP3) son los únicos componentes poliméricos dentro del copolímero aleatorio de propileno (R-PP).

[0013] Sorprendentemente, se ha observado que dicho copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tiene una rigidez y un rendimiento bajo impactos así como un rendimiento en las pruebas de presión que son satisfactorios. Además, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) se puede extrudir fácilmente y por lo tanto es necesaria menos presión durante la conversión (véanse los ejemplos).

[0014] A continuación se describe de forma más detallada la invención.

[0015] Se pueden lograr resultados especialmente buenos en caso de que las propiedades de los tres polipropilenos presentes en el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) estén armonizadas. Por consiguiente, se valora que el primer polipropileno (PP1) tenga

(a) un índice de fluidez MFR₂ (230°C) inferior en comparación con el segundo polipropileno (PP2) y/o el tercer polipropileno (PP3),

y/o

(b) un contenido de comonómeros [% peso] superior en comparación con el segundo polipropileno (PP2) y/o el tercer polipropileno (PP3).

[0016] Se prefiere especialmente que el primer polipropileno (PP1) tenga el índice de fluidez MFR₂ (230°C) más bajo y/o el contenido de comonómeros [% en peso] más alto de los tres polipropilenos PP1, PP2 y PP3 presentes dentro del copolímero aleatorio de propileno (R-PP).

[0017] Además se ha reconocido que se pueden lograr resultados especialmente buenos en caso de que o bien el segundo polipropileno (PP2) o bien el tercer polipropileno (PP3) sea un homopolímero de propileno. De este modo, en una realización, el segundo polipropileno (PP2) es un primer homopolímero de propileno (H-PP1) y el tercer polipropileno (PP3) es un tercer copolímero aleatorio de propileno (R-PP3). En otra realización, que es especialmente preferida, el segundo polipropileno (PP2) es un segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) y el tercer polipropileno (PP3) es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2).

[0018] Tal como se ha mencionado anteriormente, el primer polipropileno (PP1) viene caracterizado por su peso molecular bastante alto, es decir, por su comportamiento de baja fluidez en fusión. Así, para conseguir que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) sea procesable, es necesaria una fracción que tenga un índice de fluidez bastante alto. Por consiguiente, se valora que o bien el segundo polipropileno (PP2) o bien el tercer polipropileno (PP3) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230°C) por encima de 2,0 g/10 min. En caso de que el tercer polipropileno (PP3) se use como el componente de bajo peso molecular, se prefiere que el mismo tenga un índice de fluidez MFR₂ (230°C) por encima de 2,5 g/10 min, es decir, por encima de 4,0 g/10 min.

[0019] Un requisito obligatorio es que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de entre 0,05 y 10,00 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 0,10 y 5,00 g/10 min, tal como entre 0,20 y 2,00 g/10 min.

[0020] Tal como se ha expresado anteriormente en líneas generales, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) resultará adecuado como material para tubos. Así, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) final debe ajustarse a las normativas de su sector técnico. Para alcanzar los requisitos definidos en las normativas y que, por otro lado, sea procesable, se ha observado que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) debería tener un índice de fluidificación por cizalla SHI (0/50), medido de acuerdo con la ISO 6271-10 (200 °C), de por lo menos 9, más preferentemente de por lo menos 10, aún más preferentemente en el intervalo de entre 9 y 35, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 10 y 30, tal como entre 10 y 15.

[0021] De forma alternativa o adicional, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tiene un índice de polidispersidad (PI) de por lo menos 3,0, más preferentemente de por lo menos 3,5, aún más preferentemente en el intervalo de entre 3,0 y 10,0, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 3,3 y 8,0, por ejemplo entre 3,5 y 7,0.

[0022] Preferentemente, se desea que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) sea térmicamente estable. Por consiguiente, se valora que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tenga una temperatura de fusión de por lo menos 145 °C, más preferentemente de por lo menos 150 °C. En caso de que se deseen temperaturas de fusión especialmente altas, el segundo polipropileno (PP2) o el tercer polipropileno (PP3) debería ser un homopolímero de propileno (H-PP2). Por lo tanto, en caso de que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprenda una fracción que sea un homopolímero de propileno, se pueden alcanzar temperaturas de fusión de por lo menos 150 °C, preferentemente de por lo menos 155 °C, tal como 160 °C. En una realización específica, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tiene una temperatura de fusión por encima de 158 °C y comprende un tercer polipropileno (PP3) que es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2). Este segundo homopolímero de propileno (H-PP2) está caracterizado preferentemente por un índice de fluidez MFR₂ (230°C) por encima de 4,0 g/10 min, más preferentemente por encima de 5,0 g/10 min.

[0023] Además, se valora que el contenido de solubles en xileno del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) sea bastante bajo. Por consiguiente, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tiene preferentemente una fracción de solubles en xileno en frío (XCS), medida de acuerdo con la ISO 6427 (23 °C), no mayor que el 12,0% en peso, más preferentemente no mayor que el 10,0% en peso, aún más preferentemente no mayor que el 8,0% en peso, tal como no mayor que el 6,0% en peso. Así, un intervalo preferido es entre el 1,0 y el 12,0% en peso, más preferentemente entre el 1,0 y el 10,0% en peso, todavía más preferentemente entre el 1,2 y el 6,0 % en peso.

[0024] La técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST) proporciona una posibilidad de determinar la distribución del espesor de las láminas. El método de medición preciso se especifica en la sección de ejemplos (en particular, la definición del espesor de las láminas de cada fracción y su entalpía de fusión). Por ello, cantidades bastante altas (entalpía de fusión [J/g] bastante alta) de fracciones poliméricas que cristalizan a altas temperaturas indican una cantidad bastante alta de láminas gruesas. De este modo, se valora que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprenda por lo menos un 9% en peso, más preferentemente por lo menos un 10% en peso, aún más preferentemente por lo menos un 11% en peso, aún todavía más preferentemente entre un 10 y un 18% en peso, tal como entre un 11 y un 16% en peso, de una fracción cristalina que tenga un espesor de las láminas mayor que 14,09 nm, en donde dicha fracción se determina por la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).

[0025] Resulta incluso más preferente que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprenda

(i) por lo menos un 9% en peso, más preferentemente por lo menos un 10% en peso, aún más preferentemente por lo menos un 11% en peso, aún todavía más preferentemente entre un 10 y un 18% en peso, por ejemplo entre un 11 y un 16% en peso, de una fracción cristalina que tenga un espesor de las láminas mayor que 14,09 nm, y
(ii) por lo menos un 9% en peso, más preferentemente por lo menos un 25% en peso, aún más preferentemente por lo menos un 28% en peso, aún todavía más preferentemente entre un 28 y un 40% en peso, por ejemplo entre un 30 y un 38% en peso, de una fracción cristalina que tenga un espesor de las láminas en el intervalo de entre 9,96 y 14,09 nm,

en donde dicha fracción es determinada por la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).

[0026] El copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según esta invención se define además preferentemente por su distribución de la longitud de las secuencias isotácticas.

[0027] La medición de la distribución de la longitud de las secuencias isotácticas se lleva a cabo en la presente invención usando la técnica del fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) (la descripción exacta se ofrece en la parte experimental), la cual fracciona copolímeros de propileno de acuerdo con las diferencias de solubilidad. Se ha evidenciado claramente, para polímeros de propileno, que la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) fracciona el polímero de propileno según las secuencias cristalizables más largas de la cadena, que se incrementa casi linealmente con la temperatura de elución (P. Ville et al., *Polymer* 42 (2001) (1953-1967). Por lo tanto cuanto mayor sea la temperatura máxima más largas serán las secuencias isotácticas. Los resultados mostraron además que la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) no

fracciona estrictamente el polipropileno de acuerdo con la tacticidad sino según las secuencias cristalizables más largas de la cadena. Por tanto, en la solubilidad de una cadena polimérica de polipropileno influye solamente la concentración y la distribución de defectos estéricos. En cierta medida, la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) es un método apropiado para caracterizar adicionalmente el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) de la invención.

[0028] Por lo tanto, se prefiere que la curva de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tenga un máximo absoluto por encima de 110°C, más preferentemente por encima de 115°C, aún más preferentemente en el intervalo de entre 110 y 125°C, tal como entre 115 y 120 °C.

[0029] En una realización específica, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tiene un perfil de SIST y/o un perfil de TREF según se ha definido anteriormente y, de manera adicional, el tercer polipropileno (PP3) es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2) mientras que el segundo polipropileno (PP2) es un segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2).

[0030] Adicionalmente, se valora que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tenga un contenido de comonómeros en el intervalo de entre el 1,5 y el 10,0% en peso, preferentemente en el intervalo de entre el 2,0 y el 8,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 2,0 y el 4,0% en peso.

[0031] Son comonómeros según esta invención etileno y α -olefinas C₄ a C₂₀. Por consiguiente, la expresión copolímero de propileno según esta invención se entiende como un polipropileno que comprende unidades obtenibles a partir de

(a) propileno

y

(b) etileno y/o α -olefinas C₄ a C₂₀.

[0032] De este modo, un copolímero de propileno según esta invención comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₂₀, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₀, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, los copolímeros de propileno según esta invención comprenden, especialmente están compuestos por, monómeros copolimerizables con propileno de grupo compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, los copolímeros de propileno de esta invención comprenden – además de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, los copolímeros de propileno según esta invención comprenden unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente. Todavía más preferentemente, en todos los copolímeros de propileno, es decir, el primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1), el segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) y el tercer copolímero de propileno (R-PP3), presentes en el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) contienen los mismos comonómeros, tal como etileno.

[0033] Un requisito adicional de la presente invención es que las unidades obtenidas a partir de α -olefinas C₂ a C₂₀ diferentes de propileno dentro de los copolímeros de propileno están distribuidas aleatoriamente. La aleatoriedad indica la cantidad de unidades comonoméricas aisladas, es decir, aquellas que no tienen otras unidades comonoméricas en los elementos vecinos, en comparación con la cantidad total de comonómeros de la cadena polimérica. En una realización preferida, la aleatoriedad de los copolímeros de propileno aleatorios, es decir, la aleatoriedad del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) final aunque también de sus fracciones individuales, a saber el primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1), el segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) y el tercer copolímero de propileno (R-PP3), es por lo menos del 30 %, más preferentemente por lo menos del 50 %, incluso más preferentemente por lo menos del 60 %, y todavía más preferentemente por lo menos del 65 %.

[0034] Preferentemente, los copolímeros aleatorios de propileno son isotácticos. Por consiguiente, se valora que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) aunque también de sus fracciones individuales, a saber el primer polipropileno (PP1), el segundo polipropileno (PP2) y el tercer polipropileno (PP3), tengan una concentración de pentadas bastante alta, es decir, mayor que el 90% molar, más preferentemente mayor que el 92% molar, todavía más preferentemente mayor que el 93% molar y aún más preferentemente mayor que el 95% molar, tal como mayor que el 99% molar.

[0035] El copolímero aleatorio de propileno (R-PP) de la invención queda especificado además por las fracciones individuales que forman parte de dicho copolímero.

[0036] Tal como se ha mencionado anteriormente, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) debe comprender, más preferentemente está compuesto por, tres polipropilenos diferentes. Así, en una realización preferida, el copolímero aleatorio de propileno puede comprender otros aditivos pero no otros polímeros en calidad de PP1, PP2, y PP3. El primer polipropileno (PP1) es el primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1). Un requisito obligatorio de dicho primer polipropileno (PP1) es que el mismo tenga un alto peso molecular. Por consiguiente, el índice de fluidez es bastante bajo. Se prefiere especialmente que el primer polipropileno (PP1) sea la fracción dentro del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) con el índice de fluidez más bajo. Así, se prefiere que el primer polipropileno (PP1) que es

el primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) tenga un índice de fluidez MFR_{10} (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, no mayor que 1,5 g/10 min, más preferentemente no mayor que 1,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 0,05 y 1,5 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre 0,1 y 1,0 g/10 min, tal como entre 0,3 y 1,0 g/10 min.

[0037] De forma alternativa o adicional, el primer polipropileno (PP1) queda definido por un alto peso molecular. Así, se valora que el primer polipropileno (PP1) tenga un peso molecular medio en peso (M_w) medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), de por lo menos 500 kg/mol, más preferentemente de por lo menos 550 kg/mol, aún más preferentemente en el intervalo de entre 500 y 2.000 kg/mol, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 550 y 1.000 kg/mol.

[0038] Adicionalmente, se valora que el primer polipropileno (PP1) que es el primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) tenga un contenido de comonómeros bastante alto. En una realización preferida, el primer polipropileno (PP1) es la fracción polimérica dentro del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) con el contenido de comonómeros más alto. Así, el primer polipropileno tiene un contenido de comonómeros de entre el 2,5 y el 12,0% en peso, más preferentemente entre el 2,5 y el 10,0% en peso, tal como entre el 3,0 y el 8,0% en peso.

[0039] El contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del primer polipropileno (PP1) que es el copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) no superará el 15,0% en peso, tal como no mayor que el 10,0% en peso. Por otro lado, según se ha mencionado en el párrafo anterior, el primer polipropileno (PP1) tiene una cantidad bastante alta de contenido de comonómeros. Como consecuencia de ello, también el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del primer polipropileno (PP1) es comparativamente alto. Por consiguiente, se prefiere que el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del primer polipropileno (PP1) esté en el intervalo de entre el 3,0 y el 15,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 4,0 y el 10% en peso.

[0040] A diferencia del primer polipropileno (PP1), que debe ser un copolímero aleatorio de propileno (R-PP1), el segundo polipropileno (PP2) puede ser o bien un primer homopolímero de propileno (H-PP1) o bien un segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2). Se prefiere especialmente que el segundo polipropileno (PP2) sea un segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2). En cualquier caso, el segundo polipropileno (PP2) difiere con respecto al primer polipropileno (PP1) y al tercer polipropileno (PP3) según se ha indicado anteriormente.

[0041] Además, se valora que el segundo polipropileno (PP2) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 0,04 y 20,00 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 0,4 y 20,00 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre 0,4 y 10,0 g/10 min, tal como entre 0,4 y 5,0 g/10 min.

[0042] En una realización preferida, el segundo polipropileno (PP2) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C) similar al copolímero aleatorio de propileno (R-PP) final. Preferentemente, "similar" significa que el índice de fluidez MFR_2 (230°C) del segundo polipropileno (PP2) difiere con respecto al copolímero aleatorio de propileno (R-PP) final como mucho en $\pm 1,0$ g/10 min, más preferentemente en $\pm 0,5$ g/10 min.

[0043] Por otro lado, en caso de que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) final se caracterice por una distribución amplia del peso molecular, es decir, por un índice de fluidificación por cizalla SHI (0/50) alto y/o un índice de polidispersidad (PI) alto, se prefiere que el segundo polipropileno (PP2) tenga un índice de fluidez bastante alto, es decir, un índice de fluidez MFR_2 (230°C) claramente por encima del índice de fluidez MFR_2 (230°C) del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) final. Por consiguiente, en caso de que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tenga

(a) un índice de fluidificación por cizalla SHI (0/50), medido de acuerdo con la ISO 6271-10 (200 °C), de por lo menos 15, más preferentemente de por lo menos 20, aún más preferentemente en el intervalo de entre 15 y 35, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 20 y 30,

y/o
(b) un índice de polidispersidad (PI) de por lo menos 4,0, más preferentemente de por lo menos 5,0, aún más preferentemente en el intervalo de entre 4,0 y 12,0, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 5,0 y 10,0, tal como entre 5,5 y 9,0,

se prefiere que el segundo polipropileno (PP2) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de por lo menos 1,00 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 1,00 y 20,00 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 10,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 5,0 g/10 min.

[0044] Además, se valora que el segundo polipropileno (PP2) tenga preferentemente un peso molecular medio en peso (M_w) inferior en comparación con el primer polipropileno (PP1). De este modo, se valora que el segundo polipropileno (PP2) tenga un peso molecular medio en peso (M_w), medido por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), en el intervalo de entre 150 y 550 kg/mol, más preferentemente en el intervalo de entre 150 y 400 kg/mol.

- 5 **[0045]** El segundo polipropileno (PP2) puede ser un primer homopolímero de propileno (H-PP1) o un segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2). Preferentemente, el contenido comonomérico del segundo polipropileno (PP2) es menor que en el primer polipropileno (PP1). Por consiguiente, el contenido de comonomeros del segundo polipropileno (PP2) es de hasta el 5,0% en peso.
- 10 **[0046]** La expresión homopolímero de propileno, según se usa en la totalidad de la presente invención, se refiere a un polipropileno que está compuesto sustancialmente, por ejemplo, por más de un 99,5% en peso, todavía más preferentemente por al menos un 99,7% en peso, por ejemplo por al menos un 99,8% en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida, en el homopolímero de propileno son detectables solamente unidades de propileno. El contenido de comonomeros se puede determinar con espectroscopia infrarroja de FT, según se describe posteriormente en la sección de ejemplos.
- 15 **[0047]** En el caso de que el segundo polipropileno (PP2) sea un segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) – realización que es especialmente preferida – se valora que el contenido de comonomeros esté en el intervalo de entre el 0,5 y el 5,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 1,0 y el 4,0% en peso.
- 20 **[0048]** El copolímero aleatorio de propileno (R-PP) de la presente invención se puede especificar además por la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2). Por consiguiente, se prefiere que la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) tenga un contenido de comonomeros en el intervalo de entre e, 0,5 y el 5,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 2,0 y el 4,5.
- 25 **[0049]** En función del uso final específico del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) final, la distribución del peso molecular de la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) se adapta en consecuencia. Así, la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) tiene preferentemente
- 30 (a) un índice de fluidificación por cizalla SHI (0/50), medido de acuerdo con la ISO 6271-10 (200 °C), en el intervalo de entre 10 y 35, más preferentemente en el intervalo de entre 20 y 25, y/o
- (b) un índice de polidispersidad (PI) en el intervalo de entre 3,5 y 7,0, más preferentemente en el intervalo de 4,0 y 6,5.
- 35 **[0050]** Además, se valora que el contenido de comonomeros de la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) esté en el intervalo de entre el 2,0 y el 10,0% en peso, más preferentemente que esté en el intervalo de entre el 2,5 y el 6,5% en peso.
- 40 **[0051]** Preferentemente, la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 0,05 y 3,00 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 0,10 y 1,00 g/10 min.
- 45 **[0052]** En la medida en la que, preferentemente, en el segundo polipropileno (PP2) el contenido de comonomeros es inferior en comparación con el primer polipropileno (PP1), también el contenido total de solubles en xileno en frío (XCS) de la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) es preferentemente menor que el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del primer polipropileno (PP1). Por consiguiente, se valora que la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) tenga un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) no mayor que el 8,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 2,0 y el 8,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 3,0 y el 6,0% en peso.
- 50 **[0053]** Finalmente, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) se especifica por el tercer polipropileno (PP3). El tercer polipropileno (PP3) tiene preferentemente el contenido de comonomeros más bajo de los tres polipropilenos (PP1), (PP2) y (PP3). Por consiguiente, el tercer polipropileno (PP3) tiene un contenido de comonomeros no mayor que el 4,0% en peso, preferentemente no mayor que el 3,0% en peso, aún más preferentemente no mayor que el 2,0% en peso, aún todavía más preferentemente no mayor que el 1,5% en peso.
- 55 **[0054]** Así, en una realización, el tercer polipropileno (PP3) es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2) y, en otra realización, el tercer polipropileno (PP3) es un tercer copolímero aleatorio de propileno (R-PP3) con un contenido de comonomeros de entre el 0,5 y el 3,5% en peso, más preferentemente con un contenido de comonomeros en el intervalo de entre el 0,5 y el 3,0% en peso, aún más preferentemente con un contenido de comonomeros en el intervalo de entre el 0,5 y el 2,0% en peso, tal como con un contenido de comonomeros en el intervalo de entre el 0,5 y el 1,5% en peso. No obstante, se prefiere especialmente que el tercer polipropileno (PP3) sea un segundo homopolímero de propileno (H-PP2).
- 60 **[0055]** El índice de fluidez MFR₂ (230°C) del tercer polipropileno (PP3) se puede hacer variar en un amplio intervalo en función del índice de fluidez MFR₂ (230°C) deseado para el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) final. Por

consiguiente, el índice de fluidez MFR_2 (230°C) del tercer polipropileno (PP3) está preferentemente en el intervalo de entre 0,0001 y 10,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 0,0002 y 10,0 g/10 min.

[0056] En la medida en la que el índice de fluidez MFR_2 (230°C) del tercer polipropileno (PP3) puede variar en un amplio intervalo, se cumple lo mismo para el peso molecular medio en peso (Mw). Por consiguiente, el tercer polipropileno (PP3) tiene preferentemente un peso molecular medio en peso (Mw), medido por cromatografía de permeación en gel (GPC), en el intervalo de entre 300 y 50.000 kg/mol, más preferentemente en el intervalo de entre 300 y 10.000 kg/mol.

[0057] Un hallazgo particular es que, con un tercer polipropileno (PP3) que tiene un peso molecular bastante alto, se puede obtener un copolímero aleatorio de propileno (R-PP) con un punto de fusión bastante bajo. Por otro lado, en caso de que el tercer polipropileno (PP3) tenga un peso molecular bastante bajo, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) final se caracteriza por un punto de fusión bastante alto. Sin ceñirse a los términos teóricos, podría ser que el tercer polipropileno (PP3) con un índice de fluidez MFR_2 (230°C) bajo esté muy bien dispersado en el primer polipropileno (PP1). No obstante, puesto que el primer polipropileno (PP1) es un primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1), en la temperatura de fusión del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) final influye principalmente el primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1). Por otro lado, en caso de que el tercer polipropileno (PP3) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230°C) alto, el primer polipropileno (PP1) y el tercer polipropileno (PP3) no se mezclan perfectamente y, por lo tanto, en la temperatura de fusión del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) final influye también perceptiblemente el tercer polipropileno (PP3) de fusión bastante alta. Así, se valora que, en una realización, es decir, en caso de que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tenga preferentemente una temperatura de fusión de por lo menos 150°C, más preferentemente de por lo menos 155°C, tal como de por lo menos 160°C, el tercer polipropileno (PP3) que es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2) tenga preferentemente

(a) un índice de fluidez MFR_2 (230°C) por encima de 2,5 g/10 min, más preferentemente por encima de 4,0 g/10 min, aún más preferentemente por encima de 5,0 g/10 min

y/o

(b) un peso molecular medio en peso (Mw), medido por cromatografía de permeación en gel (GPC), de como mucho 500 kg/mol, más preferentemente de como mucho 450 kg/mol, aún más preferentemente de como mucho 400 kg/mol.

[0058] En otra realización, es decir, en caso de que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tenga preferentemente una temperatura de fusión no mayor que 160°C, más preferentemente no mayor que 158°C, el tercer polipropileno (PP3) que es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2) tiene preferentemente

(a) un índice de fluidez MFR_2 (130°C) por debajo de 1,0 g/10 min, más preferentemente por debajo de 0,5 g/10 min, aún más preferentemente por debajo de 0,1 g/10 min, todavía más preferentemente por debajo de 0,01 g/10 min,

y/o

(b) un peso molecular medio en peso (Mw), medido por cromatografía de permeación en gel (GPC), de por lo menos 550 kg/mol, más preferentemente de por lo menos 1.000 kg/mol, aún más preferentemente de por lo menos 2.000 kg/mol, todavía más preferentemente de por lo menos 5.000 kg/mol.

[0059] Se pueden lograr resultados particulares buenos en caso de que los polipropilenos (PP1), (PP2), y (PP3) estén presentes en cantidades específicas dentro del copolímero aleatorio de propileno (R-PP). Así, se valora que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprenda

(a) entre un 15 y un 35% en peso, más preferentemente entre un 18 y un 30% en peso, del primer polipropileno (PP1),

(b) entre un 55 y un 75% en peso, más preferentemente entre un 58 y un 68% en peso, del segundo polipropileno (PP2), y

(c) entre un 5 y un 25% en peso, más preferentemente entre un 8 y un 21% en peso, del tercer polipropileno (PP3), preferentemente con la condición de que la cantidad del primer polipropileno (PP1) sea superior en comparación con la cantidad del tercer polipropileno (PP3) dentro del copolímero aleatorio de propileno (R-PP).

[0060] Las cantidades proporcionadas en el párrafo anterior se refieren al copolímero aleatorio de propileno (R-PP) total, más preferentemente a la suma total de los polipropilenos (PP1), (PP2) y (PP3).

[0061] Las relaciones en peso de los polipropilenos (PP1), (PP2) y (PP3) presentes en el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) proporcionadas anteriormente son también aplicables a las realizaciones preferidas que se mencionan posteriormente.

[0062] Teniendo en mente la información antes mencionada, la presente invención va dirigida en particular a las siguientes realizaciones específicas.

[0063] En una realización específica, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprende

(a) un primer polipropileno (PP1) que es un primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1), teniendo dicho primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1)

(α) un índice de fluidez MFR_{10} (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, no mayor que 1,5 g/10 min, más preferentemente no mayor que 1,0 g/10 min

y

(β) un contenido de comonomeros en el intervalo de entre el 2,5 y el 12,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 3,0 y el 8,0% en peso,

(b) un segundo polipropileno (PP2) que es un segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2), teniendo opcionalmente dicho segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) un índice de fluidez (MFR_2) (230°C) de entre 1,0 y 10,0 g/10 min, tal como entre 1,5 y 8,0 g/10 min,

(c) un tercer polipropileno (PP3) que es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2), en donde además

(i) opcionalmente el primer polipropileno (PP1) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C) superior en comparación con el tercer polipropileno (PP3), preferentemente el segundo homopolímero de propileno (H-PP2) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C) de por debajo de 0,1 g/10 min, más preferentemente por debajo de 0,01 g/10 min, todavía más preferentemente por debajo de 0,005 g/10 min,

y

(ii) el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de entre 0,05 y 10,00 g/10 min,

y opcionalmente

(α) un índice de fluidificación por cizalla SHI (0/50), medido de acuerdo con la ISO 6271-10 (200 °C), de por lo menos 15, más preferentemente de por lo menos 20, aún más preferentemente en el intervalo de entre 15 y 35, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 20 y 30,

y/o

(β) un índice de polidispersidad (PI) de por lo menos 4,0, más preferentemente de por lo menos 5,0, aún más preferentemente en el intervalo de entre 4,0 y 10,0, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 5,0 y 8,0, tal como entre 5,5 y 7,0.

[0064] En una segunda realización específica, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) comprende

(a) un primer polipropileno (PP1) que es un primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1), teniendo dicho primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1)

(α) un índice de fluidez MFR_{10} (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, no mayor que 1,5 g/10 min, más preferentemente no mayor que 1,0 g/10 min

y

(β) un contenido de comonomeros en el intervalo de entre el 2,5 y el 12,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 3,0 y el 8,0% en peso,

(b) un segundo polipropileno (PP2) que es un segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2), teniendo dicho segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2)

(α) un contenido de comonomeros en el intervalo de entre el 0,5 y el 5,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 1,0 y el 4,0% en peso, preferentemente el contenido de comonomeros del segundo polipropileno (PP2) es inferior al contenido de comonomeros del primer polipropileno (PP1),

y

(β) opcionalmente un índice de fluidez MFR_2 (230°C) que difiere como mucho con respecto al copolímero aleatorio de propileno (R-PP) final en +/- 1,0 g/10 min, más preferentemente en +/- 0,5 g/10 min, y/o un índice de fluidez MFR_2 (230°C) en el intervalo de entre 0,1 y 2,0 g/10 min,

(c) un tercer polipropileno (PP3) que es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2) preferentemente con un índice de fluidez MFR_2 (230°C) en el intervalo de entre 1,0 y 10,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre más de 2,0 y 8,0 g/10 min,

en donde además

(i) el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de entre 0,05 y 5,00 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 0,1 y 2,0 g/10 min, tal como en el intervalo de entre 0,2 y 1,0 g/10 min, y opcionalmente

(α) un índice de fluidificación por cizalla SHI (0/50), medido de acuerdo con la ISO 6271-10 (200°C), en el intervalo de entre 9 y 20, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 10 y 18, y/o
(β) un índice de polidispersidad (PI) en el intervalo de entre 2,5 y 6,0, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 3,0 y 4,8.

[0065] El copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según se define en la presente invención puede contener hasta un 10% en peso de aditivos, como agentes nucleantes y antioxidantes, así como agentes de deslizamiento.

[0066] La presente invención va dirigida también al uso de copolímero aleatorio de propileno (R-PP) para un tubo, tal como un tubo de presión, o para piezas de un tubo, como un tubo de presión, y para la fabricación de tubos.

[0067] Además, la presente invención va dirigida también a tubos y/o accesorios de tubos, en particular tubos de presión, que comprenden, preferentemente que comprenden por lo menos un 75% en peso de, más preferentemente que comprenden por lo menos un 90% en peso de, tal como por lo menos un 95% en peso de, con la mayor preferencia que están compuestos por, un copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según se define en la presente invención.

[0068] El término "tubo" tal como se usa en la presente pretende abarcar artículos huecos que tienen una longitud mayor que el diámetro. Por otra parte, el término "tubo" abarcará también piezas complementarias como accesorios de conexión, válvulas y toda pieza que sea necesaria comúnmente para, por ejemplo, un sistema de tuberías de agua caliente.

[0069] Los tubos según la invención abarcan también tubos monocapa y multicapa, donde por ejemplo una o más de las capas es una capa metálica y que puede incluir una capa adhesiva. No obstante, se prefiere que el tubo sea un tubo monocapa.

[0070] El copolímero aleatorio de propileno (R-PP) usado para tubos de acuerdo con la invención puede contener materiales auxiliares habituales, por ejemplo, hasta un 10% en peso de sustancias de carga y/o entre un 0,01 y un 2,5% en peso de estabilizadores y/o entre un 0,01 y 1% en peso de medios auxiliares de procesamiento y/o entre un 0,1 y un 1% en peso de agentes antiestáticos y/o entre un 0,2 y un 3% en peso de pigmentos y/o agentes de refuerzo, por ejemplo, fibras de vidrio, sobre la base, en todos los casos, del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) usado (el % en peso ofrecido en este párrafo se refiere a la cantidad total del tubo y/o una capa de tubo que comprende dicho copolímero aleatorio de propileno (R-PP)). No obstante, en relación con esto debe indicarse que cualquiera de estos materiales auxiliares que sirven como agentes α-nucleantes altamente activos, tales como ciertos pigmentos, preferentemente no se utilizan según la invención. El copolímero aleatorio de propileno (R-PP) puede comprender en particular agentes β-nucleantes.

[0071] El copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según se ha definido anteriormente se produce preferentemente mediante un proceso de polimerización secuencial que se define más adelante.

[0072] Por consiguiente, la presente invención va dirigida a un proceso de polimerización secuencial para producir un copolímero aleatorio de propileno (R-PP), en donde dicho proceso comprende las etapas de

(a) polimerizar propileno y por lo menos un etileno y/o una α-olefina C4 a C20 en un primer reactor (R1) obteniendo un polipropileno (PP1) que es un copolímero aleatorio de propileno (R-PP1), teniendo dicho polipropileno (PP1) un índice de fluidez MFR_{10} (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, no mayor que 1,5 g/10 min,

(b) transferir el primer polipropileno (PP1) en un segundo reactor (R2),

(c) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicho primer polipropileno (PP1) propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o una α-olefina C4 a C20 obteniendo así un segundo polipropileno (PP2), formando dicho primer polipropileno (PP1) y dicho segundo polipropileno (PP2) una mezcla (íntima) y siendo dicho segundo polipropileno (PP2) un primer homopolímero de propileno (H-PP1) o un segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2),

(d) transferir la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) en un tercer reactor (R3), y

(e) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia de la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o una α-olefina C4 a C20 obteniendo así un tercer polipropileno (PP3), siendo dicho tercer polipropileno (PP3) un segundo homopolímero de propileno (H-PP2) o un tercer copolímero aleatorio de propileno (R-PP3) y formando el primer polipropileno (PP1), el segundo polipropileno (PP2) y el tercer polipropileno (PP3) una mezcla (íntima).

[0073] Preferentemente, entre el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) los monómeros se someten a *flashing out*.

[0074] Preferentemente, la mezcla de la etapa (e) es el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según se define en la presente invención. Para realizaciones preferidas del primer polipropileno (PP1), el segundo polipropileno (PP2), y el tercer polipropileno (PP3), se hace referencia a las definiciones ofrecidas anteriormente.

[0075] La expresión “proceso de polimerización secuencial” indica que el polipropileno se produce en por lo menos tres reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2) y un tercer reactor (R3). La expresión “reactor de polimerización” indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en el caso de que el proceso esté compuesto por tres reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso total comprenda, por ejemplo, una etapa de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. La expresión “estar compuesto por” es solamente una formulación cerrada teniendo en cuenta los reactores de polimerización principal.

[0076] El primer reactor (R1) es preferentemente un reactor de suspensión (*slurry*) (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque agitado por lotes, sencillo o continuo o un reactor de bucle que funcione en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que está compuesto por al menos un 60% (peso/peso) de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (en masa) (LR).

[0077] El segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualesquiera reactores mezclados mecánicamente o de lecho fluido. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades del gas de por lo menos 0,2 m/s. De este modo, se valora que el reactor de fase gaseosa sea un reactor de tipo de lecho fluidificado, preferentemente con un agitador mecánico.

[0078] De este modo, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso se usan por lo menos tres, preferentemente tres, reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) conectados en serie. Si fuera necesario, antes del reactor de suspensión (SR), se coloca un reactor de pre-polimerización.

[0079] Un proceso preferido de múltiples etapas es un proceso de “bucle-fase gaseosa”, tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®), descrito, por ejemplo, en la bibliografía de las patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 ó en el documento WO 00/68315.

[0080] Otro proceso adecuado de suspensión-fase gaseosa es el proceso Spheripol® de Basell.

[0081] Preferentemente, en el presente proceso para producir el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), de la etapa (a) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 40 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, de 68 a 90 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 20 bares a 80 bares, preferentemente entre 40 bares y 70 bares,
- se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí.

[0082] Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir a la etapa (c), por lo cual las condiciones de la etapa (c) son preferentemente las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 5 bares a 50 bares, preferentemente entre 15 bares y 35 bares,
- se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí.

[0083] La condición en el tercer reactor (R3), preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR), es similar al segundo reactor (R2).

[0084] El tiempo de residencia puede variar en las zonas de los tres reactores.

[0085] En una realización del proceso para producir el polipropileno, el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo, de bucle, está en el intervalo de entre 0,2 y 4 horas, por ejemplo, entre 0,3 y 1,5 horas, y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa estará generalmente entre 0,2 y 6,0 horas, por ejemplo entre 0,5 y 4,0 horas.

5 [0086] Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida, en condiciones supercríticas, en el primer reactor (R1), es decir, en el reactor de suspensión (SR), por ejemplo en el reactor de bucle (LR), y/o en modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

10 [0087] Preferentemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema de catalizador, según se describe de forma detallada posteriormente, que comprende un procatalizador Ziegler-Natta, un dador externo y opcionalmente un cocatalizador.

15 [0088] En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como una polimerización de 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 la misma.

[0089] La reacción de prepolimerización se efectúa típicamente a una temperatura de entre 0 y 50°C, preferentemente de 10 a 45°C, y más preferentemente de 15 a 40°C.

20 [0090] La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Así, la presión puede estar entre 20 y 100 bares, por ejemplo entre 30 y 70 bares.

25 [0091] Los componentes del catalizador se introducen todos ellos preferentemente en la etapa de prepolimerización. No obstante, cuando el componente del catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se pueden alimentar por separado, es posible que solamente una parte del cocatalizador se introduzca en la fase de prepolimerización y la parte restante en fases posteriores de la polimerización. Además, en tales casos, es necesario introducir una cantidad tan alta de cocatalizador en la fase de prepolimerización de manera que en la misma se obtenga una reacción de polimerización suficiente.

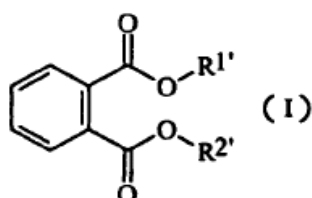
30 [0092] En la fase de prepolimerización también es posible adicionar otros componentes. Así, se puede adicionar hidrógeno en la fase de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero tal como es sabido en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

35 [0093] El control preciso de las condiciones de prepolimerización y de los parámetros de reacción se sitúa dentro de los conocimientos de la técnica.

40 [0094] Según la invención, el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) se obtiene mediante un proceso de polimerización de múltiples etapas, según se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador que comprende, como componente (i), un procatalizador Ziegler-Natta el cual contiene un producto de trans-esterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

[0095] El procatalizador usado según la invención se prepara

- 45 a) haciendo reaccionar un aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión, de $MgCl_2$ y un alcohol C_1 - C_2 con $TiCl_4$
b) haciendo reaccionar el producto de la etapa a) con un dialquiltalato de fórmula (I)



en donde R^1 y R^2 son independientemente por lo menos un alquilo C_5

60 en condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol C_1 a C_2 y dicho dialquiltalato de fórmula (I) para formar el dador interno

c) lavando el producto de la etapa b) o

d) opcionalmente haciendo reaccionar el producto de la etapa c) con $TiCl_4$ adicional.

[0096] El procatalizador se produce según se define, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566.

[0097] En primer lugar, se forma un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol C_1-C_2 de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es 1 a 6. Como alcohol se usa preferentemente etanol.

[0098] El aducto, que en primer lugar se funde y a continuación se cristaliza por pulverización o se solidifica en emulsión, se usa como portador del catalizador.

[0099] En la siguiente etapa, el aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión, de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo, preferentemente etilo y n es de 1 a 6, se hace entrar en contacto con $TiCl_4$ para formar un portador titanizado, seguido por las etapas de

- adicionar a dicho portador titanizado

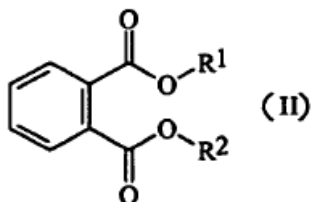
(i) un dialquiltalato de fórmula (I), siendo R^1 y R^2 independientemente por lo menos un C_5 -alquilo, por ejemplo por lo menos un C_8 -alquilo, o preferentemente

(ii) un dialquiltalato de fórmula (I), siendo R^1 y R^2 iguales y siendo por lo menos un C_5 -alquilo, por ejemplo, por lo menos un C_8 -alquilo,

o más preferentemente

(iii) un dialquiltalato de fórmula (I) seleccionado del grupo compuesto por propilhexiltalato (PrHP), dioctiltalato (DOP), di-iso-deciltalato (DIDP), y ditrideciltalato (DTDP), aún más preferentemente el dialquiltalato de fórmula (I) es un dioctiltalato (DOP), por ejemplo di-iso-octiltalato o dietilhexiltalato, en particular dietilhexiltalato, para formar un primer producto,

- someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, a una temperatura por encima de 100 °C, preferentemente entre 100 y 150 °C, más preferentemente entre 130 y 150 °C, de tal manera que dicho metanol o etanol se transesterifique con dichos grupos éster de dicho dialquiltalato de fórmula (I) para formar preferentemente por lo menos un 80 % molar, más preferentemente un 90 % molar, de la forma más preferente un 95 % molar, de un dialquiltalato de fórmula (II)



siendo R^1 y R^2 metilo o etilo, preferentemente etilo,
siendo el dialquiltalato de fórmula (II) el dador interno y

- recuperar dicho producto de transesterificación como la composición de procatalizador (componente (i)).

[0100] El aducto de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, en una realización preferida se funde y a continuación la masa fundida se inyecta preferentemente por medio de un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, con lo cual el aducto se cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, según se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

[0101] Este aducto cristalizado se usa preferentemente como portador del catalizador y se hace reaccionar en el procatalizador útil en la presente invención según se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

[0102] Cuando el residuo de catalizador se elimina mediante extracción, se obtiene un aducto del portador titanizado y el dador interno, en el cual ha cambiado el grupo que deriva del alcohol de éster.

[0103] En caso de que en el portador quede suficiente titanio, el mismo actuará como elemento activo del procatalizador.

[0104] Si no, la titanización se repite después del tratamiento anterior con el fin de garantizar una suficiente concentración, y por lo tanto actividad, de titanio.

[0105] Preferentemente, el procatalizador usado según la invención contiene un 2,5 % en peso de titanio como mucho, preferentemente un 2,2 % en peso como mucho y más preferentemente un 2,0 % en peso como mucho. El contenido de su dador está preferentemente entre un 4 y un 12 % en peso, y, más preferentemente entre un 6 y un 10 % en peso.

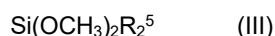
5 [0106] Más preferentemente, el procatalizador usado según la invención se ha producido usando etanol en calidad de alcohol, y dioctilftalato (DOP) en calidad de dialquiltalato de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto dador interno.

10 [0107] Todavía más preferentemente, el catalizador usado según la invención es el catalizador BC-1 de Borealis (preparado de acuerdo con el documento WO 92/19653 según se da a conocer en el documento WO 99/24479; especialmente con el uso de dioctilftalato en calidad del dialquiltalato de fórmula (I) según el documento WO 92/19658) o el catalizador Polytrack 8502, disponible comercialmente en Grace.

15 [0108] Para la producción del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según la invención, el sistema de catalizador usado comprende preferentemente, además del procatalizador Ziegler-Natta especial, un cocatalizador organometálico en calidad de componente (ii).

[0109] Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador de entre el grupo compuesto por trialkilaluminio, por ejemplo trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

20 [0110] El componente (iii) del sistema de catalizador usado es un dador externo representado por la fórmula (III)



25 en donde R^5 representa un grupo alquilo ramificado que tiene entre 3 y 12 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo ramificado que tiene entre 3 y 6 átomos de carbono, o un ciclo-alquilo que tiene entre 4 y 12 átomos de carbono, preferentemente un ciclo-alquilo que tiene entre 5 y 8 átomos de carbono.

30 [0111] En particular se prefiere que R^5 se seleccione del grupo compuesto por iso-propilo, isobutilo, iso-pentilo, tert.-butilo, tert.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

[0112] Más preferentemente, el dador externo se selecciona del grupo compuesto por dietilaminotrietoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$, dicitopentil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclo-pentil})_2]$, diisopropil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ y mezclas de los mismos.

35 [0113] Los aditivos según se ha mencionado anteriormente se adicionan después al copolímero aleatorio de propileno (R-PP), que se recogen del reactor final de la serie de reactores. Preferentemente, estos aditivos se mezclan en la composición antes o durante el proceso de extrusión en un proceso de composición de una etapa. Alternativamente, se puede formular una mezcla maestra, en donde el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) se mezcla primero con solamente algunos de los aditivos.

40 [0114] Para el mezclado, se puede usar un aparato convencional de composición o mezclador, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una co-amasadora Buss o una extrusora de doble husillo. Los materiales poliméricos recuperados de la extrusora están habitualmente en forma de pellets. A continuación, estos pellets se procesan preferentemente de manera adicional, por ejemplo, mediante moldeado por inyección para generar artículos, como tubos, del copolímero aleatorio de propileno (R-PP) de la invención.

45 [0115] El copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según la invención se puede peletizar y componer usando cualquiera de la variedad de métodos de composición y mezclado bien conocidos y usados comúnmente en la técnica de composición de resinas.

50 [0116] En lo sucesivo, se ilustra la presente invención de manera adicional por medio ejemplos.

Ejemplos

55 A. Métodos de medición

[0117] Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como en los siguientes ejemplos a no ser que se defina lo contrario. Cálculo del índice de fluidez MFR_2 (230°C) del segundo polipropileno (PP2):

$$\text{MFR}(\text{PP2}) = 10^{\left[\frac{\log(\text{MFR}(\text{R2})) - w(\text{PP1}) \times \log(\text{MFR}(\text{PP1}))}{w(\text{PP2})} \right]} \quad (\text{I})$$

en donde

- 5 $w(PP1)$ es la fracción en peso del primer polipropileno (PP1), es decir, el producto del primer reactor (R1),
 $w(PP2)$ es la fracción en peso del segundo polipropileno (PP2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),
 $MFR(PP1)$ es el índice de fluidez MFR_2 (230°C) [en g/10 min], medido de acuerdo con la ISO 1133, del primer polipropileno (PP1), es decir, del producto del primer reactor (R1),
 $MFR(R2)$ es el índice de fluidez MFR_2 (230°C) [en g/10 min]], medido de acuerdo con la ISO 1133, del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2),
 $MFR(PP2)$ es el índice de fluidez MFR_2 (230°C) calculado [en g/10 min] del segundo polipropileno (PP2).

15 **[0118]** Cálculo del índice de fluidez MFR_2 (230°C) del tercer polipropileno (PP3):

$$MFR(PP3) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(R3)) - w(R2) \times \log(MFR(R3))}{w(PP3)} \right]} \quad (II)$$

en donde

- 20 $w(R2)$ es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2),
 $w(PP3)$ es la fracción en peso del tercer polipropileno (PP3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
 $MFR(R2)$ es el índice de fluidez MFR_2 (230°C) [en g/10 min] medido de acuerdo con la ISO 1133 del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2),
 $MFR(R3)$ es el índice de fluidez MFR_2 (230°C) [en g/10 min], medido de acuerdo con la ISO 1133, del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla del primer polipropileno (PP1), el segundo polipropileno (PP2), y el tercer polipropileno (PP3),
 $MFR(PP3)$ es el índice de fluidez MFR_2 (230°C) [en g/10 min], calculado del tercer polipropileno (PP3).

[0119] Cálculo del contenido de comonómeros del segundo polipropileno (PP2):

$$\frac{C(R2) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2) \quad (III)$$

en donde

- 40 $w(PP1)$ es la fracción en peso del primer polipropileno (PP1), es decir, el producto del primer reactor (R1),
 $w(PP2)$ es la fracción en peso del segundo polipropileno (PP2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),
 $C(PP1)$ es el contenido de comonómeros [en % en peso], medido mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), del primer polipropileno (PP1), es decir, del producto del primer reactor (R1),
 $C(R2)$ es el contenido de comonómeros [en % en peso], medido mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2),
 $C(PP2)$ es el contenido de comonómeros [en % en peso] calculado del segundo polipropileno (PP2).

[0120] Cálculo del contenido de comonómeros del tercer polipropileno (PP3):

$$\frac{C(R3) - w(R2) \times C(R2)}{w(PP3)} = C(PP3) \quad (IV)$$

en donde

- 55 $w(R2)$ es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2),
 $w(PP3)$ es la fracción en peso del tercer polipropileno (PP3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
 $C(R2)$ es el contenido de comonómeros [en % en peso], medido mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), del producto del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2),

- C(R3) es el contenido de comonómeros [en % en peso], medido mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla del primer polipropileno (PP1), el segundo polipropileno (PP2) y el tercer polipropileno (PP3),
- C(PP3) es el contenido de comonómeros [en % en peso] calculado del tercer polipropileno (PP3).

5

[0121] Cálculo del contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo polipropileno (PP2):

$$\frac{XS(R2) - w(PP1) \cdot XS(PP1)}{w(PP2)} = XS(PP2) \text{ (V)}$$

10 en donde

- w(PP1) es la fracción en peso del primer polipropileno (PP1), es decir, el producto del primer reactor (R1),
- w(PP2) es la fracción en peso del segundo polipropileno (PP2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),
- 15 XS(PP1) es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] según se determina a 23 °C de acuerdo con la ISO 6427, del primer polipropileno (PP1), es decir, del producto del primer reactor (R1),
- XS(R2) es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso], medido mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2),
- 20 XS(PP2) es el contenido calculado de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] del segundo polipropileno (PP2).

[0122] Cálculo del contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del tercer polipropileno (PP3):

$$\frac{XS(R3) - w(R2) \cdot XS(R2)}{w(PP3)} = XS(PP3) \text{ (VI)}$$

25

en donde

- w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2),
- 30 w(PP3) es la fracción en peso del tercer polipropileno (PP3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
- XS(R2) es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso], según se determina a 23 °C de acuerdo con la ISO 6427, del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2),
- 35 XS(R3) es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso], medido mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla del primer polipropileno (PP1), el segundo polipropileno (PP2), y el tercer polipropileno (PP3),
- XS(PP3) es el contenido calculado de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso], del tercer polipropileno (PP3).

40 **[0123]** Cálculo del peso molecular medio en peso (Mw) del segundo polipropileno (PP2) y el tercer polipropileno (PP3).

[0124] El peso molecular medio en peso (Mw) del segundo polipropileno (PP2) se calcula a partir de la distribución del peso molecular obtenida mediante resta de la distribución del peso molecular del primer polipropileno (PP1) con respecto a la distribución del peso molecular de la mezcla R2, determinándose ambas mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) según se describe posteriormente. El peso molecular medio en peso (Mw) del tercer polipropileno (PP3) se calcula a partir de la distribución del peso molecular obtenida mediante resta de la distribución del peso molecular de la mezcla R2 con respecto a la distribución del peso molecular de la mezcla R3, determinándose ambas mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) según se describe posteriormente. Se supone una regla de mezcla ponderada lineal para las dos restas mencionadas.

50

Mediciones de espectroscopia por NMR:

[0125] Se registraron los espectros de ¹³C-NMR de polipropilenos en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130 °C, a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d₆ (90/10 peso/peso). Para el análisis de pentadas, la asignación se realiza de acuerdo con los métodos descritos en la bibliografía: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō, y T. Asakura, *Polymer* 29 138-43 (1988), y Chujo R, et al, *Polymer* 35 339 (1994).

55

[0126] La medición de NMR se usó para determinar la concentración de pentadas mmmm de una manera bien conocida en la técnica.

60

Temperatura de fusión y grado de cristalinidad

[0127] Se midieron la temperatura de fusión T_m , la temperatura de cristalización T_{cr} , y el grado de cristalinidad con calorimetría diferencial de barrido (DSC), Mettler TA820, sobre muestras de entre 5 y 10 mg, típicamente de $8 \pm 0,5$ mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 30°C y 225°C . Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos endotérmicos y exotérmicos. El grado de cristalinidad se calculó mediante comparación con el calor de fusión de un polipropileno perfectamente cristalino, es decir, 209 J/g .

Aleatoriedad

[0128] En las mediciones de FTIR, se moldearon por compresión, a 225°C , películas de un grosor de 250 μm y las mismas se analizaron en un instrumento de FTIR Perkin-Elmer System 2000. El área del pico de etileno (760 a 700 cm^{-1}) se usó como medida del contenido de etileno total. La banda de absorción para la estructura -P-E-P- (una unidad de etileno entre unidades de propileno) se produce a 733 cm^{-1} . Esta banda caracteriza el contenido de etileno aleatorio. Para secuencias de etileno más largas (más de dos unidades), se produce una banda de absorción a 720 cm^{-1} . En general, para los copolímeros aleatorios se observa un hombro correspondiente a series de etileno más largas. La calibración para el contenido total de etileno basado en el área y el contenido de etileno aleatorio (PEP) basado en la altura de los picos a 733 cm^{-1} se realizó por ^{13}C -NMR. (*Thermochimica Acta*, 66 (1990) 53-68).

[0129] El peso molecular medio en número (M_n), el peso molecular medio en peso (M_w) y la distribución de pesos moleculares (MWD) se determinan mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

El peso molecular medio en peso M_w y la distribución de pesos moleculares ($MWD = M_w/M_n$ en donde M_n es el peso molecular medio en número y M_w es el peso molecular medio en peso) se miden con un método basado en la ISO 16014-1:2003 y la ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector de índices de refracción y viscosímetro en línea, con 3 x columnas de gel de TSK (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L de 2,6-Di tert butil-4-metilfenol) como disolvente a 145°C y a un caudal constante de 1 mL/min. Se inyectaron 216,5 μL de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando una calibración relativa con 19 patrones estrechos de poliestireno (PS) de MWD en el intervalo de entre 0,5 kg/mol y 11 500 kg/mol y un conjunto de patrones amplios de polipropileno bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo entre 5 y 10 mg de polímero en 10 mL (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniéndolos durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento GPC.

[0130] **Reología:** se llevaron a cabo mediciones reológicas dinámicas con un Rheometrics RDA-II QC sobre muestras moldeadas por compresión, bajo una atmósfera de nitrógeno, a 200°C , usando una geometría de placas paralelas de 25 mm de diámetro. Los experimentos de cizalla oscilatoria se realizaron dentro del intervalo viscoelástico lineal de deformación a frecuencias de entre 0,01 y 500 rad/s. (ISO6721-1)

[0131] Los valores del módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdidas (G''), módulo complejo (G^*) y viscosidad compleja (η^*) se obtuvieron en función de la frecuencia (ω).

[0132] La viscosidad de cizallamiento Cero (η_0) se calculó usando la fluidez compleja definida como el inverso de la viscosidad compleja. Así, su parte real e imaginaria se definen mediante

$$f'(\omega) = \eta'(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

y

$$f''(\omega) = \eta''(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

[0133] A partir de las siguientes ecuaciones

$$\eta' = G'' / \omega \quad \text{y} \quad \eta'' = G' / \omega$$

$$f'(\omega) = G''(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

$$f''(\omega) = G'(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

[0134] Se calcula el índice de polidispersidad, PI , $= 10^5/G_c$, a partir del punto de cruce de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$, para los cuales se cumple $G'(\omega_c) = G''(\omega_c) = G_c$.

[0135] Los índices de fluidificación por cizalla (SHI), que están en correlación con MWD y son independientes del MW, se calcularon según Heino^{1,2)} (más abajo).

5 **[0136]** El SHI se calcula dividiendo la Viscosidad de Cizallamiento Cero por un valor de viscosidad complejo, obtenido a un cierto valor de esfuerzo de cizalla constante, G^* . La abreviatura, SHI (0/50), es la relación entre la viscosidad de cizallamiento cero y la viscosidad con el esfuerzo de cizalla de 50.000 Pa.

10 1) *Rheological characterization of polyethylene fractions*. Heino, E.L.; Lehtinen, A; Tanner, J.; Seppälä, J. Neste Oy, Porvoo, Finlandia. *Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol.*, 11° (1992), 1 360-362

2) *The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene*. Heino, Eeva-Leena. Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, 1995

Índice de fluidez (MFR₂ y MFR₁₀)

15 **[0137]** Los índices de fluidez se midieron con una carga de 2,16 kg (MFR₂) y de 10 kg (MFR₁₀), respectivamente, a 230 °C. El índice de fluidez es aquella cantidad de polímero en gramos que extruye el aparato de ensayo normalizado a la ISO 1133, en 10 minutos, a una temperatura de 230 °C bajo una carga de 2,16 kg y 10 kg, respectivamente.

20 Contenido de comonómeros

[0138] El contenido de comonómeros del copolímero se determinó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), cuantitativa, calibrada con resultados obtenidos a partir de una espectroscopia de ¹³C NMR, cuantitativa.

25 **[0139]** Unas películas delgadas se comprimieron a un espesor de entre 300 y 500 µm a 190 °C y se registraron espectros en modo de transmisión. Los ajustes relevantes de los instrumentos incluyen una ventana espectral de entre 5.000 y 400 números de onda (cm⁻¹), una resolución de 2,0 cm⁻¹ y 8 barridos.

30 **[0140]** El contenido de buteno de un copolímero de propileno-buteno se determinó usando los máximos de picos corregidos según la línea basal, de una banda cuantitativa a 767 cm⁻¹, con la línea basal definida entre 780 y 750 cm⁻¹.

35 **[0141]** El contenido de hexeno de un copolímero de propileno-hexeno se determinó usando los máximos de picos corregidos según la línea basal, de una banda cuantitativa a 727 cm⁻¹, con la línea basal definida entre 758,5 y 703,0 cm⁻¹.

40 **[0142]** El contenido de comonómeros C se determinó usando un método de espesor pelicular que hace uso de la intensidad de la banda cuantitativa I(q) y el espesor de la película T comprimida, usando la siguiente relación: $[I(q) / T]m + c = C$, en donde m y c son los coeficientes determinados a partir de la curva de calibración construida usando el contenido de comonómeros obtenido a partir de la espectroscopia de ¹³C NMR.

Fracción de solubles en xileno en frío (XCS % en peso)

45 **[0143]** La fracción de solubles en xileno en frío (XCS) se determina a 23 °C de acuerdo con la ISO 6427.

Técnica de Segregación Isotérmica por Pasos (SIST)

50 **[0144]** La cristalización isotérmica para el análisis de SIST se efectuó en un DSC Mettler TA820 sobre muestras de 3±0,5 mg a temperaturas decrecientes entre 200°C y 105°C.

- 55 (i) Las muestras se fundieron a 225 °C durante 5 minutos,
 (ii) a continuación se enfriaron con 80 °C/minuto a 145 °C
 (iii) se mantuvieron durante 2 horas a 145 °C,
 (iv) a continuación se enfriaron con 80 °C/minuto a 135 °C
 (v) se mantuvieron durante 2 horas a 135 °C,
 (vi) a continuación se enfriaron con 80 °C/minuto a 125 °C
 (vii) se mantuvieron durante 2 horas a 125 °C,
 (viii) a continuación se enfriaron con 80 °C/minuto a 115 °C
 (ix) se mantuvieron durante 2 horas a 115 °C,
 60 (x) a continuación se enfriaron con 80 °C/minuto a 105 °C
 (xi) se mantuvieron durante 2 horas a 105 °C.

[0145] Después de la última etapa, la muestra se enfrió con 80 °C/min hasta -10 °C y se obtuvo la curva de fusión calentando la muestra enfriada a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 200°C. Todas las mediciones se

llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno. La entalpía de fusión se registra en función de la temperatura y se evalúa a través de la medición de la entalpía de fusión de fracciones que se funden en intervalos de temperatura de entre 50 y 60 °C; entre 60 y 70 °C; entre 70 y 80 °C; entre 80 y 90 °C; entre 90 y 100 °C; entre 100 y 110 °C; entre 110 y 120 °C; entre 120 y 130 °C; entre 130 y 140 °C; entre 140 y 150 °C; entre 150 y 160 °C; entre 160 y 170 °C; entre 170 y 180 °C; entre 180 y 190 °C; entre 190 y 200 °C.

[0146] La curva de fusión del material cristalizado de esta manera se puede usar para calcular la distribución del espesor de las láminas de acuerdo con la ecuación de Thomson-Gibbs (Ec. 1).

$$T_m = T_0 \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_0 L} \right) \quad (1)$$

donde $T_0=457\text{K}$, $\Delta H_0=134 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, $\sigma = 49,6 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ y L es el espesor de las láminas.

Fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF):

[0147] La distribución de la composición química se determinó mediante Fraccionamiento por Elución con Aumento de la Temperatura, analítico, (a-TREF) según se describe en *Temperature rising elution fractionation of linear polyolefins*; Polymer 1995, 36 (8), 1639-1654, de J.B.P. Soares, A.E. Hamielec, y *Fractionation*, en: *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Nueva York, págs. 75 a 131, Vol. 10, 2001, de Soares, J.B.P. La separación del polímero en el a-TREF se produce de acuerdo con la cristalinidad. Los perfiles de TREF se generaron usando un instrumento CRYSTAF-TREF 200+ fabricado por PolymerChar S.A. (Valencia, España). El procedimiento experimental, según se describe en *Optimization of run parameters of temperature-rising elution fractionation with the aid of a factorial design experiment*; Polymer Testing 2006, 25 (7), 896-903, de N. Aust, M. Gahleitner, K. Reichelt, B. Raninger, fue el siguiente:

En la etapa de disolución, la muestra polimérica se disolvió en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, 2 a 4 mg/mL, estabilizado con 300 mg/L de 2,6-Di tert butil-4-metil-fenol) en uno de los recipientes a una concentración de 4 mg/mL a 160 °C durante por lo menos 90 minutos. A continuación, la muestra se cargó en la columna de TREF (7,8 mm de diámetro interno, 15 cm de longitud, rellena con granalla de acero inoxidable como soporte inerte), y se mantuvo a 110 °C durante 30 minutos para su estabilización. La muestra polimérica se cristalizó y precipitó sobre el soporte dentro de la columna de TREF mediante una reducción lenta de la temperatura a 30 °C bajo una velocidad de enfriamiento constante (0,1 °C/minuto). La temperatura de la columna se mantuvo a 30 °C durante 25 minutos para su estabilización, antes de que se iniciase la etapa de elución. En la etapa de elución, un disolvente (TCB) fluyó a través de la columna con un caudal constante de 0,5 mL/minuto mientras la temperatura en la columna se mantenía primero durante 10 minutos a 30 °C para medir la fracción soluble restante, seguido por un incremento lento de la temperatura a 130 °C a una velocidad de calentamiento constante (0,5 °C/minuto). La concentración del polímero en elución se midió durante la etapa de elución completa con un detector de infrarrojos (midiendo la absorción de C-H a una longitud de onda de 3,5 micras) y se registró junto con la temperatura en el horno de la columna en función del tiempo.

[0148] La señal de la concentración se representó en función de la temperatura de elución (perfil de TREF). Por comodidad, bajo condiciones isotérmicas (30 °C, 10 minutos), la fracción soluble medida se adicionó a esta representación convirtiendo el tiempo en temperatura con el uso de la velocidad de calentamiento constante de 0,5 °C/minuto. En el software de cálculo de TREF (de Polymer Char, versión 07a) la representación de la concentración (perfil de TREF) se normalizó incluyendo la fracción soluble.

[0149] El modo de tracción se mide de acuerdo con la ISO 527-2 (velocidad del travesaño = 50 mm/min; 23 °C) usando muestras moldeadas por inyección según se describe en la EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, grosor de 4 mm).

[0150] La resistencia al impacto con entalla charpy se determina de acuerdo con la ISO 179/1 eA a 23 °C y a 0 °C usando muestras de ensayo moldeadas por inyección según se describe en la EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

[0151] El rendimiento de la prueba de presión se mide de acuerdo con la ISO 1167. En esta prueba, una muestra se expone a una tensión circunferencial (con aro) constante a 16 MPa a una temperatura elevada de 20 °C en agua-en-agua. Se registra el tiempo en horas hasta la rotura. Las pruebas se llevaron a cabo sobre tubos producidos en un equipo convencional de extrusión de tubos, presentando los tubos un diámetro de 32 mm y un grosor de la pared de 3 mm.

B. Ejemplos

[0152]

Tabla 1: Parámetros del proceso

	Parámetro	unidad	E1	E2	E3
			R/R/H	R/R/R	R/R/H
prepoli	temperatura	[°C]	30	30	30
	presión	[kPa]	5.300	5.300	5.300
	relación Al/dador	[mol/mol]	10	10	10
	tiempo de residencia	[h]	0,3	0,3	0,3
1 ^{er} reactor	temperatura	[°C]	68	68	68
	presión	[kPa]	5.300	5.300	5.300
	tiempo de residencia	[h]	0,3	0,4	0,4
	suministro de etileno	[kg/h]	1,7	1,6	1,5
	relación H2/C3	[mol/mol]	0,04	0,05	0,05
	relación C2/C3	[mol/mol]	6	7	7
	distribución	[% peso]	25	20	26
	XCS	[% peso]	8	10	8
2 ^o reactor	temperatura	[°C]	80	80	80
	presión	[kPa]	1.900	1.900	1.900
	tiempo de residencia	[h]	2	2,25	2,5
	suministro de etileno	[kg/h]	2,6	2,3	2,8
	relación H2/C3	[mol/mol]	31	6,6	6,6
	relación C2/C3	[mol/mol]	22	23	26
	distribución	[% peso]	67	60	60
	XCS	[% peso]	4,5	4,9	5,1
3 ^{er} reactor	temperatura	[°C]	90	85	85
	presión	[kPa]	2.700	2.700	2.700
	tiempo de residencia	[h]	1,8	2,7	3,1
	suministro de etileno	[kg/h]	0,2	1,9	0,1
	relación C2/C3	[mol/mol]	0	24	0
	relación H2/C2	[mol/mol]	0	233	0
	distribución	[% peso]	8	20	13
	XCS	[% peso]	4	4,4	3,6

Tabla 2: Propiedades de los copolímeros aleatorios de propileno

		E1	E2	E3	CE 1
		R/R/H	R/R/R	R/R/H	
Bucle					
Distribución bucle/GPR1/GPR2	[% peso]	25	20	26	
distribución bucle/GPR	[% peso]	27,1	25	29,9	
MFR ₂ (PP1)	[g/10 min]	0,044	0,043	0,052	
MFR ₁₀ (PP1)	[g/10 min]	0,71	0,69	0,83	
XCS (PP1)	[% peso]	8,2	9,6	7,7	
contenido de C2 (PP1)	[% peso]	3,77	4,26	4,2	
GPR1					
Bucle/GPR1/GPR2	[% peso]	67	60	61	
MFR ₂ (PP1 + PP2)	[g/10 min]	0,66	0,28	0,3	
MFR ₂ (PP2)	[g/10 min]	2,3	0,56	0,7	
XCS (PP1 + PP2)	[% peso]	4,5		5,1	
C2 (PP1 + PP2)	[% peso]	3,08	3,4	3,54	
C2 (PP2)	[% peso]	2,8	3,1	3,2	
SHI 0/50 (PP1 + PP2)	[-]	22,2		12,9	
PI (PP1 + PP2)	[-]	5,2		4,1	
GPR2					
Bucle/GPR1/GPR2	[% peso]	8	20	13	
MFR ₂ (PP1 + PP2 + PP3)	[g/10 min]	0,35	0,48	0,43	
MFR ₂ (PP3)	[g/10 min]	0,002	6	7	
XCS (PP1 + PP2 + PP3)	[% peso]	4,1	5,4	3,8	
C2 (PP1 + PP2 + PP3)	[% peso]	2,6	3,4	2,3	

		E1	E2	E3	CE 1
		R/R/H	R/R/R	R/R/H	
C2 (PP3)	[% peso]	0	3,4	0	
Pellet					
MFR ₂	[g/10 min]	0,34	0,45	0,44	0,23
T _m	[°C]	154	146,7	160,7	144
T _{cr}	[°C]	116,7	108,5	119,9	105
M _w	[kg/mol]	524	420	421	447
M _w /M _n	[-]	6,9	4,7	4,5	4,6
SHI 0/50	[-]	27,6	10,5	10,5	9,3
PI	[-]	6,18	3,7	3,8	3,6
Módulo de tracción	[MPa]	1.160	940	1.190	900
Charpy con entalla a RT	[kJ/m ²]	13,8	16,5	16,8	4,3
Charpy con entalla a 0 °C	[kJ/m ²]	4,4	6,1	4,2	3,5
Prueba de presión (16 MPa/20 °C)	[h]	2.048	41	4.358	10

Tabla 3: resultados de TREF

		E1	E2	E3	CE 1
T (máximo abs.)	[°C]	117	102	118	104
cantidad eluída entre 25 y 80 °C	[% peso]	10	4	8	12
cantidad eluída entre 80 y 90 °C	[% peso]	4	5	3	7
cantidad eluída entre 90 y 100 °C	[% peso]	12	34	7	25
cantidad eluída entre 100 y 110 °C	[% peso]	32	57	19	56
cantidad eluída a T > 110 °C	[% peso]	42	0	63	0

Tabla 4: resultados de SIST

		E1	E2	E3	CE 1
Intervalo de T	Intervalo de Lc	Fracción	Fracción	Fracción	Fracción
[°C]	[nm]	[% peso]	[% peso]	[% peso]	[% peso]
50 – 60	2,52 – 2,73	0,1	0,2	0,0	0,1
60 – 70	2,74 – 2,97	0,2	0,7	0,1	0,5
70 – 80	2,98 – 3,25	0,6	1,3	0,4	1,0
80 – 90	3,26 – 3,60	1,0	2,1	0,8	1,6
90 – 100	3,61 – 4,03	1,3	2,6	1,1	2,0
100 – 110	4,04 – 4,57	1,1	2,4	0,9	1,7
110 – 120	4,58 – 5,28	3,5	5,4	3,4	4,6
120 – 130	5,29 – 6,26	7,0	10,3	7,1	9,4
130 – 140	6,27 – 7,69	12,2	23,5	12,5	24,7
140 – 150	7,70 – 9,95	21,3	25,8	22,3	11,1
150 – 160	9,96 – 14,09	31,8	11,1	33,0	22,5
> 160	> 14,09	14,1	0,2	11,8	0,1

REIVINDICACIONES

1. Copolímero aleatorio de propileno (R-PP) que comprende
 - (a) entre un 15 y un 35% en peso de un primer polipropileno (PP1) que es un primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1), teniendo dicho primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) un contenido de comonómeros en el intervalo de entre el 2,5 y el 12% en peso y un índice de fluidez MFR_{10} (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, no mayor que 1,5 g/10 min,
 - (b) entre un 55 y un 75% en peso de un segundo polipropileno (PP2) que es un primer homopolímero de propileno (H-PP1) o un segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2), teniendo dicho segundo polipropileno (PP2) un contenido de comonómeros no mayor que el 5,0% en peso, y
 - (c) entre un 5 y un 25% en peso de un tercer polipropileno (PP3) que es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2) o un tercer copolímero aleatorio de propileno (R-PP3), teniendo dicho tercer copolímero aleatorio de propileno (R-PP3) un contenido de comonómeros de entre el 0,5 y el 3,5% en peso,
 en donde además
 - (i) el primer polipropileno (PP1) difiere con respecto al segundo polipropileno (PP2) y al tercer polipropileno (PP3) en el índice de fluidez MFR_2 (230°C) y/o en el contenido de comonómeros [% en peso],
 - (ii) el segundo polipropileno (PP2) difiere con respecto al tercer polipropileno (PP3) en el índice de fluidez MFR_2 (230°C) y/o en el contenido de comonómeros [% en peso],
 - (iii) el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de entre 0,05 y 10,00 g/10 min, y
 - (iv) el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tiene un contenido de comonómeros en el intervalo de entre el 1,5 y el 10% en peso.
2. Copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según la reivindicación 1, en el que el primer polipropileno (PP1) que es el primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) tiene
 - (a) un índice de fluidez MFR_2 (230°C) inferior en comparación con el segundo polipropileno (PP2) y/o el tercer polipropileno (PP3),
 - y/o
 - (b) un contenido de comonómeros [% en peso] superior en comparación con el segundo polipropileno (PP2) y/o el tercer polipropileno (PP3).
3. Copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según la reivindicación 1 ó 2, en el que
 - (a) el segundo polipropileno (PP2) es un primer homopolímero de propileno (H-PP1) y el tercer polipropileno (PP3) es un tercer copolímero aleatorio de propileno (R-PP3),
 - o
 - (b) el segundo polipropileno (PP2) es un segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2) y el tercer polipropileno (PP3) es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2).
4. Copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que o bien el segundo polipropileno (PP2) o bien el tercer polipropileno (PP3) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C) por encima de 2,0 g/10 min.
5. Copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tiene
 - (a) un índice de fluidificación por cizalla SHI (0/50), medido según la ISO 6271-10 (200 °C), de por lo menos 10
 - y/o
 - (b) una temperatura de fusión de por lo menos 145 °C, determinada por DSC.
6. Copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP) tiene
 - (a) un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) no mayor de un 10,0 % en peso,
 - y/o
 - (b) por lo menos un 9% en peso de una fracción cristalina que tiene un espesor de las láminas mayor de 14,09 nm, en donde dicha fracción se determina mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST)
 - y/o

(c) una curva de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) con un máximo absoluto por encima de 110 °C.

- 5 7. Copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer polipropileno (PP1) que es el primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1) tiene
 - (a) un peso molecular medio en peso (Mw), medido por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), de por lo menos 500 kg/mol,
y/o
 - 10 (b) un índice de fluidez MFR₁₀ (230°C), medido según la ISO 1133, en el intervalo de entre 0,3 y 1,0 g/10 min,
y/o
 - (c) un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) no mayor de un 10,0% en peso.
- 15 8. Copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo polipropileno (PP2) tiene
 - (a) un peso molecular medio en peso (Mw), medido por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), en el intervalo de entre 150 y 550 kg/mol,
y/o
 - 20 (b) un índice de fluidez MFR₂ (230°C) en el intervalo de entre 0,4 y 5,0 g/10 min.
- 25 9. Copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) tiene
 - (a) un contenido de comonómeros en el intervalo de entre el 0,5 y el 5,0% en peso,
y/o
 - (b) un índice de fluidificación por cizalla SHI (0/50), medido según la ISO 6271-10 (200°C), en el intervalo de entre 10 y 35,
y/o
 - 30 (c) un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido según la ISO 1133, en el intervalo de entre 0,05 y 1,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 0,05 y 1,0 g/10 min.
- 35 10. Copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) tiene un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) no mayor de un 8,0% en peso.
- 40 11. Copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tercer polipropileno (PP3) tiene
 - (a) un contenido de comonómeros no mayor de un 4,0% en peso,
y/o
 - (b) un peso molecular medio en peso (Mw), medido por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), en el intervalo de entre 300 y 50.000 kg/mol,
y/o
 - 45 (c) un índice de fluidez MFR₂ (230°C), en el intervalo de entre 0,001 y 10,0 g/10 min.
- 50 12. Copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero aleatorio de propileno (R-PP), el primer copolímero aleatorio de propileno (R-PP1), el segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2), y el tercer copolímero aleatorio de propileno (R-PP3) comprenden unidades obtenibles a partir de
 - (a) propileno
y
 - 55 (b) etileno y/o una α -olefina C4 a C20.
- 60 13. Copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad del primer polipropileno (PP1) es superior en comparación con la cantidad del tercer polipropileno (PP3) dentro del copolímero aleatorio de propileno.
14. Proceso para la preparación de un copolímero aleatorio de propileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13 en un proceso de polimerización secuencial, en donde dicho proceso comprende las etapas de
 - (a) polimerizar propileno y por lo menos un etileno y/o una α -olefina C4 a C20 en un primer reactor (R1) obteniendo un polipropileno (PP1) que es un copolímero aleatorio de propileno (R-PP1), teniendo dicho

polipropileno (PP1) un índice de fluidez MFR₁₀ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, no mayor de 1,5 g/10 min,

(b) transferir el primer polipropileno (PP1) en un segundo reactor (R2),

(c) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicho primer polipropileno (PP1) propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o una α -olefina C4 a C20 obteniendo, así, un segundo polipropileno (PP2), formando dicho primer polipropileno (PP1) y dicho segundo polipropileno (PP2) una mezcla (íntima) y siendo dicho segundo polipropileno (PP2) un primer homopolímero de propileno (H-PP1) o un segundo copolímero aleatorio de propileno (R-PP2),

(d) transferir la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) en un tercer reactor (R3), y

(e) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia de la mezcla del primer polipropileno (PP1) y el segundo polipropileno (PP2) propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o una α -olefina C4 a C20 obteniendo, así, un tercer polipropileno (PP3), siendo dicho tercer polipropileno (PP3) un segundo homopolímero de propileno (H-PP2) o un tercer copolímero aleatorio de propileno (R-PP3) y formando el primer polipropileno (PP1), el segundo polipropileno (PP2) y el tercer polipropileno (PP3) una mezcla (íntima).

15. Uso de un copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13 en tubos.

16. Tubos que comprenden un copolímero aleatorio de propileno (R-PP) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13.

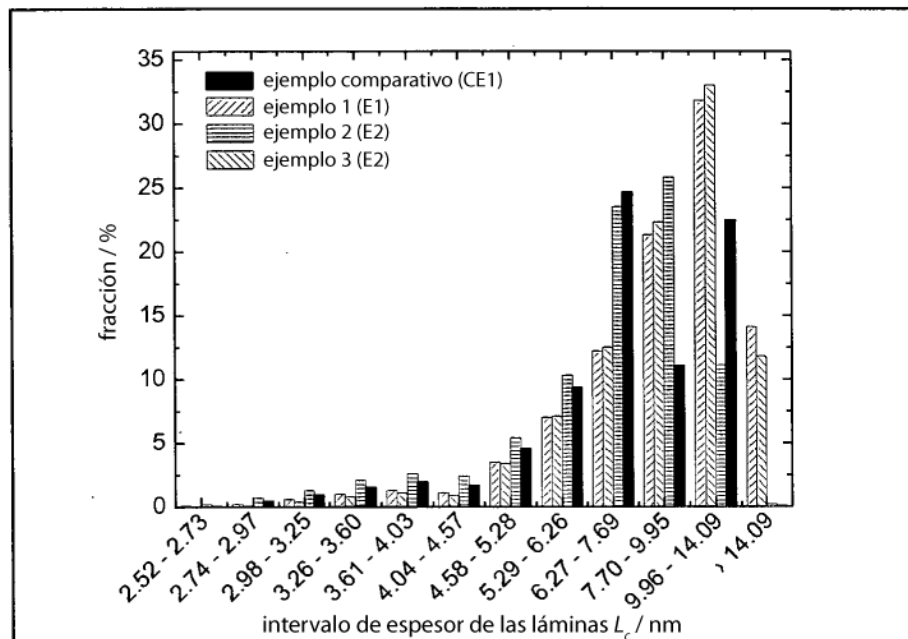


Figura 1: SIST

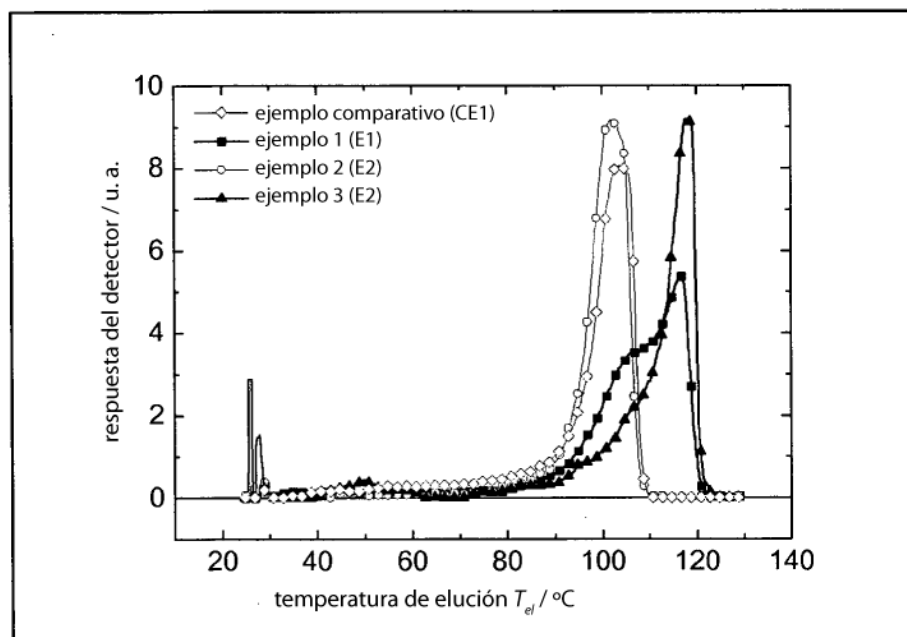


Figura 2: TREF