

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 117**

51 Int. Cl.:

B29C 49/00 (2006.01)

B65D 1/02 (2006.01)

B29C 49/06 (2006.01)

B29C 49/10 (2006.01)

B29K 23/00 (2006.01)

B29L 31/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2020** **E 20175057 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2024** **EP 3909742**

54 Título: **Artículo moldeado por inyección y soplado con estiramiento**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.12.2024

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.00%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;
POTTER, ELISABETH y
CIGON, META**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 993 117 T3

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

DESCRIPCIÓN

Artículo moldeado por inyección y soplado con estiramiento

5 La presente invención se refiere a un artículo moldeado por inyección y soplado con estiramiento que comprende una composición de copolímero de polipropileno particular, así como a un procedimiento para la preparación de un artículo moldeado por inyección y soplado con estiramiento, particularmente botellas, utilizando dicha composición de copolímero de polipropileno.

10 Los procedimientos de moldeo por inyección y soplado con estiramiento, tanto de una como dos etapas, se utilizan habitualmente en la técnica para la producción de envases constituidos de materiales de polímero termoplástico, particularmente tereftalato de polietileno (PET, por sus siglas en inglés). De hecho, el PET se utiliza especialmente para los procedimientos anteriormente mencionados debido a que permite la operación en un amplio abanico de temperaturas (ventana de procesabilidad), y para obtener productos moldeados que presentan excelentes propiedades mecánicas y alta transparencia.

15 El procedimiento de moldeo por inyección y soplado con estiramiento (ISBM, por sus siglas en inglés) implica producir una preforma mediante moldeo por inyección seguido del estiramiento y soplado de la preforma con el fin de inducir la orientación biaxial en la fase sólida. Se utilizan dos tipos de procedimiento ISBM. En el procedimiento de una sola etapa, se moldea por inyección una preforma, se estira y se moldea antes de dejar que se enfríe. En el procedimiento de dos etapas, se deja que la preforma moldeada por inyección se enfríe antes de recalentarla, estirla y soplarla para formar un contenedor. Los procedimientos ISBM se utilizan para producir envases, tales como botellas y botes, que presentan muy buenas propiedades ópticas.

20 El PET es un polímero relativamente caro y no puede funcionar a temperaturas más altas debido a una reducida resistencia al calor. De esta manera, el experto en la materia está buscando alternativas a PET para las aplicaciones de ISBM.

25 El polipropileno es más económico que el PET y muestra una mejor resistencia térmica que el PET. En algunas aplicaciones, particularmente en el caso de que se requiera una elevada resistencia térmica, por lo tanto, resultaría ventajoso utilizar polipropileno en lugar de PET en los procedimientos ISBM. Sin embargo, hay problemas con el tiempo de ciclo del polipropileno en los procedimientos ISBM, es decir, para cada artículo, el procedimiento de estirado y soplado requiere un tiempo excesivo. Además, los artículos de ISBM basados en PP con frecuencia son bastante opacos. Debido a que con frecuencia se requiere que el contenido del envase sea visible para el consumidor, lo anterior resulta inaceptable.

30 El PP ya se utiliza en muchas aplicaciones de moldeo por inyección, tal como en la fabricación de tapones y cierres, y el envasado de paredes delgadas.

35 Los presentes inventores buscan utilizar determinadas composiciones de copolímero de PP en la fabricación de artículos moldeados por inyección y soplados con estiramiento, y en particular, busca utilizar determinadas composiciones de copolímero de PP debido a sus cortos tiempos de ciclo, eficiencia de producción, consumo reducido de energía y elevada transparencia.

40 Se conocen en la literatura copolímeros de PP similares. El documento n.º WO2014/154610 describe copolímeros de polipropileno para aplicaciones de alto impacto, incluyendo el moldeo por inyección.

45 El documento n.º WO2014/187687 también da a conocer copolímeros aleatorios de PP para aplicaciones de moldeo por inyección.

50 Los documentos n.º WO2019/002345 y n.º WO2019/002346 describen un procedimiento para la preparación de una composición de copolímero de PP producido en un procedimiento de polimerización secuencial. Los copolímeros de PP diana presentan un equilibrio mejorado de flujo, estabilidad y resistencia al impacto con buenas propiedades ópticas y pueden utilizarse en determinados procedimientos de moldeo, p. ej., para la preparación de tapones y cierres. No hay ninguna sugerencia de su aplicación en la tecnología ISBM.

55 Los documentos n.º EP2686382 y n.º EP2898017 dan a conocer una composición de copolímero aleatorio de propileno que comprende copolímero aleatorio de propileno, que comprende:

- 60 (A) entre 60 % y 85 % en peso de un copolímero de propileno y entre 0,1 % y 2 % en peso de unidades derivadas de etileno, y
 (B) entre 15 % y 40 % en peso de un copolímero de propileno y entre 7 % y 17 % en peso de unidades derivadas de etileno, en donde dicha composición presenta un contenido total de etileno de entre 3 % y 4,5 % en peso, un valor de velocidad de flujo de fusión según la norma ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg) de entre 10 y 120 g/10 min, o entre
 65 más de 60 y 150 g/10 min, respectivamente. Los polímeros se utilizan para películas, moldeo por inyección e ISBM.

Los presentes inventores buscan utilizar determinadas composiciones de copolímero de PP en la fabricación de artículos moldeados por inyección y soplados con estiramiento, y en particular, buscan utilizar determinadas composiciones de copolímero de PP debido a sus cortos tiempos de ciclo en la fabricación de preformas, propiedades de rápido enfriamiento de la preforma, eficiencia de producción, consumo reducido de energía y elevada transparencia.

En particular, los presentes inventores han encontrado que las preformas fabricadas utilizando las composiciones de copolímero de PP de la invención pueden enfriarse rápidamente, lo que implica que el tiempo de ciclo para la producción de preformas es más corto. Dichas preformas también pueden utilizarse en la etapa de moldeo por soplado con estiramiento del procedimiento ISBM bajo las mismas condiciones que las preformas que se enfrían más lentamente y los artículos que resultan tienen menos opacidad. Por lo tanto, los presentes inventores consiguen mejoras tanto en procesabilidad como en propiedades ópticas.

Descripción resumida de la invención

La invención proporciona un artículo moldeado por inyección y soplado con estiramiento según la reivindicación 1, en el que el artículo comprende:

- (I) una composición de copolímero de polipropileno que presenta un contenido de etileno de entre 2,0 % y 5,0 % en peso, y una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 90 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 10 K/s, una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 55 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 100 K/s, y una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 40 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 300 K/s, y
- (II) opcionalmente por lo menos un agente de nucleación,

en donde la composición de copolímero de polipropileno comprende: entre 40 % y 59 % en peso de una primera fracción de homopolímero de primera fracción de copolímero de propileno y uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀, en donde dicha primera fracción presenta un contenido de comonómero de entre 0,0 % y 1,8 % en peso, y entre 60 % y 41 % en peso de una segunda fracción de copolímero de propileno.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento según la reivindicación 10 para la formación de un artículo moldeado por inyección y soplado con estiramiento, que comprende:

- (i) extruir una composición de copolímero de polipropileno tal como se ha definido anteriormente en la presente memoria y opcionalmente por lo menos un agente de nucleación, e inyectar el extruido en un molde para formar una preforma,
- (ii) dejar que la preforma se enfríe,
- (iii) recalentar la preforma hasta una temperatura comprendida en el intervalo de entre 90 °C y 160 °C, y
- (iv) estirar y soplar la preforma para formar un artículo.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento según la reivindicación 11 para la formación de un artículo moldeado por inyección y soplado con estiramiento tal como se ha definido anteriormente en la presente memoria, que comprende:

- (i) extruir una composición de copolímero de polipropileno tal como se ha definido anteriormente en la presente memoria y opcionalmente por lo menos un agente de nucleación, e inyectar el extruido en un molde para formar una preforma, y
- (ii) estirar y soplar la preforma para formar un artículo sin dejar que la preforma se enfríe.

La composición de copolímero de polipropileno para la utilización en los artículos de ISBM de la invención es una que puede producirse en etapas secuenciales de polimerización.

En una realización adicional, la invención proporciona: obtener una composición de copolímero de polipropileno mediante polimerización secuencial que comprende las etapas siguientes:

- A) polimerizar en un primer reactor, preferentemente un reactor de suspensión, en la presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, monómeros que comprenden propileno y opcionalmente uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀, a fin de obtener una primera fracción de polímero de propileno que presenta un contenido de comonómero comprendido en el intervalo de entre 0,0 % y 1,8 % en peso, y un MFR₂ comprendido en el intervalo de entre 12,0 y 40,0 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg,
- B) polimerizar en un segundo reactor, preferentemente un primer reactor de fase gaseosa, monómeros que comprenden propileno, etileno y opcionalmente uno o más comonómeros seleccionados de alfa-olefinas C₄-C₁₀,

en la presencia de la primera fracción de polímero de propileno, a fin de obtener una segunda fracción de polímero de propileno,

en donde la composición de copolímero de polipropileno que comprende dicha primera y segunda fracción de polímero de propileno presenta un MFR₂ comprendido en el intervalo de entre 12,0 y 60,0 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg, presenta un contenido de etileno comprendido en el intervalo de entre 2,0 % y 5,0 % en peso, y

una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 90 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 10 K/s, una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 55 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 100 K/s, y una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 40 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 300 K/s, y después someter la composición de copolímero de polipropileno, opcionalmente con por lo menos un agente de nucleación, a un procedimiento ISBM tal como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

También resulta preferente que la proporción entre el peso del contenido de comonomero de componente A) y el contenido de comonomero de la composición de copolímero de polipropileno sea de 0,35 o inferior. En una realización, la proporción en peso entre el contenido de etileno del componente A) y el contenido de etileno de la composición de copolímero de polipropileno es de 0,35 o inferior.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para producir un artículo ISBM, que comprende obtener una composición de copolímero de polipropileno mediante polimerización secuencial, que comprende:

(A) polimerizar en un primer reactor, preferentemente un reactor de suspensión, en la presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, monómeros que comprenden propileno y opcionalmente uno o más comonomeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀, a fin de obtener una primera fracción de polímero de propileno que presenta un contenido de comonomero comprendido en el intervalo de entre 0,0 % y 1,8 % en peso, y un MFR₂ comprendido en el intervalo de entre 12,0 y 40,0 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg,

(B) polimerizar en un segundo reactor, preferentemente un primer reactor de fase gaseosa, monómeros que comprenden propileno, etileno y opcionalmente alfa-olefinas C₄-C₁₀, en la presencia de la primera fracción de polímero de propileno, a fin de obtener una segunda fracción de polímero de propileno,

(C) polimerizar en un tercer reactor, preferentemente un segundo reactor de fase gaseosa, monómeros que comprenden propileno, etileno y opcionalmente alfa-olefinas C₄-C₁₀, en la presencia de la segunda fracción de polímero de propileno, a fin de obtener una tercera fracción de polímero de propileno,

en donde la composición de copolímero de polipropileno que comprende dicha primera, segunda y tercera fracción de polímero de propileno presenta un MFR₂ comprendido en el intervalo de entre 12,0 y 60,0 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg, presenta un contenido de etileno comprendido en el intervalo de entre 2,0 % y 5,0 % en peso, y

una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 90 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 10 K/s, una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 55 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 100 K/s, y una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 40 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 300 K/s, y someter la composición de copolímero de polipropileno, opcionalmente con por lo menos un agente de nucleación, a un procedimiento ISBM tal como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

También resulta preferente que la proporción en peso entre el contenido de comonomero del componente A) y el contenido de comonomero de la composición de copolímero de polipropileno sea de 0,35 o inferior.

Preferentemente, un artículo ISBM tal como se define en la presente memoria presenta un MFR₂ comprendido en el intervalo de entre 12,0 y 60,0 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg, y una proporción entre el contenido de comonomero de la primera fracción de homopolímero o copolímero y el contenido de comonomero de la composición de copolímero de polipropileno de 0,35 o inferior. Más preferentemente, un artículo ISBM tal como se define en la presente memoria comprende una composición de copolímero de polipropileno que presenta una primera fracción de homopolímero o copolímero de etileno, una segunda fracción de copolímero de etileno y una tercera fracción de copolímero de etileno.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona la utilización de una composición de copolímero de polipropileno tal como se ha definido anteriormente en la presente memoria, opcionalmente junto con por lo menos un agente de nucleación, para mejorar la óptica de un artículo ISBM producido con la misma.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona la utilización de una composición de copolímero de polipropileno tal como se ha definido anteriormente en la presente memoria, junto con por lo menos un agente de nucleación, para reducir el tiempo de enfriamiento de una preforma producida en un procedimiento ISBM.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un artículo moldeado por inyección y soplado con estiramiento (ISBM) y a un

procedimiento para la preparación de tal artículo. La invención utiliza una composición de copolímero de polipropileno que se convierte en un artículo ISBM. Resulta preferente que la composición de copolímero de PP utilizada en la invención comprenda por lo menos dos componentes, tal como dos o tres componentes. La composición de copolímero de PP de la invención esta basada en un copolímero aleatorio en lugar de un copolímero en bloque. Los procedimientos para la preparación de composiciones de copolímero de PP de la invención se describen en detalle en el documento n.º WO2019/002345. Los protocolos en el mismo pueden seguirse, p. ej., en términos de configuración del reactor, temperaturas, presiones, concentración de monómero y comonómero, concentración de hidrógeno, etc.

En una primera realización, la composición de copolímero de polipropileno utilizada para fabricar los artículos ISBM de la invención puede llevarse a cabo en por lo menos dos etapas de polimerización principales, p. ej., en solo dos etapas. En una segunda realización, la composición de copolímero de polipropileno utilizada para fabricar los artículos ISBM de la invención puede llevarse a cabo en por lo menos tres etapas de polimerización principales, p. ej., en solo tres etapas. Un polímero producido en una etapa de reacción forma una fracción de la composición de copolímero de PP.

En la primera realización, la primera y segunda fracciones de polímero de propileno se producen en un procedimiento de polimerización secuencial. La expresión "procedimiento de polimerización secuencial", en la presente solicitud indica que las fracciones de polímero de propileno producen en un procedimiento que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie. En una realización preferente, la expresión "procedimiento de polimerización secuencial" indica, en la presente solicitud, que la mezcla de reacción del primer reactor, es decir, la primera fracción de polímero de propileno con monómeros no reaccionados, se transfiera, preferentemente de manera directa, al interior de un segundo reactor, donde se obtiene una segunda fracción de polímero de propileno.

De acuerdo con lo anterior, en el procedimiento para preparar la composición de copolímero de PP de utilización en la invención:

- i- la primera fracción de polímero de propileno obtenida en el primer reactor comprende generalmente un primer polímero de propileno que se produce en dicho primer reactor,
- ii- la segunda fracción de polímero de propileno obtenida en el segundo reactor generalmente comprende un segundo polímero de propileno que se produce en dicho segundo reactor.

El material producido después del segundo reactor es la suma de (co)polímeros producidos en el primer reactor y en el segundo reactor.

De acuerdo con lo anterior, el presente procedimiento comprende por lo menos un primer reactor y un segundo reactor. El procedimiento puede incluir por lo menos un reactor de polimerización adicional después del segundo reactor. En una realización específica, el procedimiento según la invención consiste en dos reactores de polimerización, es decir, un primer reactor y un segundo reactor. La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. De esta manera, en el caso de que el procedimiento consista en dos o más reactores de polimerización, dicha definición no excluye la opción de que el procedimiento general comprenda una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "consiste en" es solo una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principales.

En el caso de que el procedimiento global comprenda un reactor de prepolimerización, la expresión "primera fracción de polímero de propileno" se refiere a la suma de (co)polímero producido en el reactor de prepolimerización y (co)polímero producido en el primer reactor.

Cuando el procedimiento global comprende un reactor de prepolimerización, dicha etapa de prepolimerización tiene lugar antes de la polimerización en el primer reactor. La etapa de prepolimerización tiene lugar en un reactor de prepolimerización en el que se lleva a cabo la pre-(co)polimerización de propileno. El reactor de prepolimerización es de menor tamaño que el primer reactor, el segundo reactor y el reactor o reactores de polimerización posteriores, según la invención, respectivamente. El volumen de reacción del reactor de prepolimerización puede ser, por ejemplo, de entre 0,001 % y 10 % del volumen de reacción del primer reactor, tal como el reactor de bucle. En dicho reactor de prepolimerización, la pre-(co)polimerización del propileno se lleva a cabo a granel o en lechada, produciendo un (co)polímero de propileno.

En el primer reactor se alimenta una carga de alimentación de monómero que comprende propileno y opcionalmente uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀. En caso de que la etapa de prepolimerización esté presente en el procedimiento, el (co)polímero de propileno producido en el reactor de prepolimerización, también es alimentado al primer reactor. En el primer reactor, se obtiene una primera fracción de polímero de propileno.

La primera fracción de polímero de propileno presenta un contenido de comonómero seleccionado de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀ comprendido en el intervalo de entre 0,0 % y 1,8 % en peso, preferentemente comprendido en el intervalo de entre 0,1 % y 1,0 % en peso, más preferentemente comprendido en el intervalo de entre 0,1 % y 0,8 % en peso, especialmente de entre 0,3 % y 1,5 % en peso, incluso de entre 0,5 % y 1,2 % en peso, respecto a la cantidad

total de monómeros presentes en la primera fracción de polímero de propileno. Por lo tanto, la primera fracción de polímero es preferentemente un copolímero, especialmente un copolímero con etileno como el único comonómero.

En general, la primera fracción de polímero de propileno presenta una velocidad de flujo de fusión (MFR₂) comprendida en el intervalo de entre 12 y 40 g/10 min, preferentemente comprendida en el intervalo de entre 15 y 35 g/10 min, más preferentemente comprendida en el intervalo de entre 15 y 30 g/10min. El MFR₂ se determina según la norma ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg.

En general, la mezcla de reacción del primer reactor se transporta, preferentemente directamente, hasta el interior del segundo reactor. La expresión "directamente transportado" se refiere a un procedimiento en el que la mezcla de reacción del primer reactor se conduce directamente a la siguiente etapa de polimerización, es decir, al segundo reactor. Se alimentan monómeros que comprenden propileno, etileno y opcionalmente alfa-olefinas C₄-C₁₀ al segundo reactor. En el segundo reactor, se obtiene una segunda fracción de polímero de propileno.

La segunda fracción de polímero de propileno contiene etileno y opcionalmente alfa-olefinas C₄-C₁₀. Resulta preferente que la segunda fracción de polímero de propileno presente un contenido de etileno de 6 % en peso o inferior, tal como de entre 1,0 % y 6,0 % en peso.

En el procedimiento, el polímero de propileno producido en el primer reactor, es decir, el primer polímero de propileno, se produce en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 40 % y 59 % en peso, preferentemente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 45 % y 55 % en peso.

En el procedimiento según la invención, el polímero de propileno producido en el segundo reactor, es decir, el segundo polímero de propileno, se produce en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 41 % y 60 % en peso, preferentemente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 45 % y 55 % en peso. La cantidad del primer polímero de propileno y del segundo polímero de propileno son respecto a la suma total de primer polímero de propileno y segundo polímero de propileno

En una realización preferente, el comonómero o comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀ se incorporan en los reactores del procedimiento en diferentes cantidades, resultando en una composición de copolímero de polipropileno que presenta una composición de comonómero bimodal con respecto al contenido de comonómero de cada uno de los polímeros de propileno comprendidos en dicha composición de copolímero de polipropileno, es decir, primer polímero de propileno y segundo polímero de propileno.

En el procedimiento según la invención, el comonómero o comonómeros de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀, preferentemente seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₈, más preferentemente seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₆, todavía más preferentemente el comonómero se selecciona de solo etileno.

La proporción de comonómero es preferentemente inferior a 0,35, preferentemente inferior a 0,30, y especialmente inferior a 0,25. La proporción de comonómero es preferentemente de por lo menos 0,1. Dicha proporción es la proporción entre el contenido de comonómero en la fracción 1/contenido de comonómero final. Un mayor contenido de comonómero en la fracción de fase gaseosa (y, por lo tanto, de polímero final) frente a la primera fracción mejora el comportamiento frente al impacto sin perjudicar la velocidad de cristalización.

Después de la polimerización en la etapa del segundo reactor, el material obtenido en el segundo reactor se recupera mediante procedimientos convencionales conocidos por el experto en la materia. El material recuperado según la invención generalmente se encuentra en forma de partículas.

En una segunda realización, el procedimiento para preparar la composición de copolímero de polipropileno requerida utiliza por lo menos tres reactores principales:

- i- la primera fracción de polímero de propileno obtenida en el primer reactor comprende generalmente un primer polímero de propileno que se produce en dicho primer reactor,
- ii- la segunda fracción de polímero de propileno obtenida en el segundo reactor generalmente comprende un segundo polímero de propileno que se produce en dicho segundo reactor.
- ii- la tercera fracción de polímero de propileno obtenida en el tercer reactor generalmente comprende un tercer polímero de propileno que se produce en dicho tercer reactor.

De acuerdo con lo anterior, el presente procedimiento puede comprender, además, por lo menos un primer reactor, un segundo reactor y un tercer reactor. En una realización específica, el procedimiento según la invención consiste en tres reactores de polimerización, es decir, un primer reactor, un segundo reactor y un tercer reactor. La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. De esta manera, en caso de que el procedimiento consista en dos o más reactores de polimerización, dicha definición no excluye la opción de que el procedimiento general comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "consiste en" es solo una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principales. En el caso de que el procedimiento global según la invención comprenda un reactor de prepolimerización, la expresión

"primera fracción de polímero de propileno" significa la suma de (co)polímero producido en el reactor de prepolimerización y del (co)polímero producido en el primer reactor.

5 Cuando el procedimiento global según la invención comprende un reactor de prepolimerización, dicha etapa de prepolimerización tiene lugar antes de la polimerización en el primer reactor. La etapa de prepolimerización tiene lugar en un reactor de prepolimerización en el que se lleva a cabo la pre-(co)polimerización de propileno. El reactor de prepolimerización es de menor tamaño que el primer reactor, el segundo reactor, el tercer reactor y el reactor o reactores de polimerización posteriores, según la invención, respectivamente. El volumen de reacción del reactor de prepolimerización puede ser, por ejemplo, de entre 0,001 % y 10 % del volumen de reacción del primer reactor, tal como el reactor de bucle. En dicho reactor de prepolimerización, la pre-(co)polimerización del propileno se lleva a cabo a granel o en lechada, produciendo un (co)polímero de propileno.

15 En el primer reactor del procedimiento según la invención, se alimenta una carga de alimentación que comprende propileno y opcionalmente uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀. En caso de que la etapa de prepolimerización esté presente en el procedimiento, el (co)polímero de propileno producido en el reactor de prepolimerización, también es alimentado al primer reactor. En el primer reactor, se obtiene una primera fracción de polímero de propileno.

20 La primera fracción de polímero de propileno presenta un contenido de comonómero seleccionado de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀ comprendido en el intervalo de entre 0,0 % y 1,8 % en peso, preferentemente comprendido en el intervalo de entre 0,1 % y 1,0 % en peso, más preferentemente comprendido en el intervalo de entre 0,1 % y 0,8 % en peso, especialmente de entre 0,3 % y 1,5 % en peso, incluso de entre 0,5 % y 1,2 % en peso.

25 En general, la primera fracción de polímero de propileno presenta una velocidad de flujo de fusión (MFR₂) comprendida en el intervalo de entre 12 y 40 g/10 min, preferentemente comprendida en el intervalo de entre 15 y 35 g/10 min, más preferentemente comprendida en el intervalo de entre 15 y 30 g/10 min. El IF₂ se determina según la norma ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg.

30 La segunda fracción de polímero de propileno contiene etileno y opcionalmente alfa-olefinas C₄-C₁₀. El material producido después del segundo reactor (es decir, la suma de la primera y segunda fracciones de polímero) puede presentar un contenido de comonómero comprendido en el intervalo de entre 0,3 % y 2,0 % en peso, preferentemente comprendido en el intervalo de entre 0,5 % y 1,7 % en peso, más preferentemente comprendido en el intervalo de entre 0,6 % y 1,5 % en peso.

35 Generalmente, el material producido después del segundo reactor (es decir, la suma de la primera y segunda fracción de polímero) puede presentar una velocidad de flujo de fusión (MFR₂) comprendida en el intervalo de entre 11 y 60 g/10 min, preferentemente comprendida en el intervalo de entre 15 y 40 g/10 min, más preferentemente comprendida en el intervalo de entre 17 y 35 g/10min. El IF₂ se determina según la norma ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg.

40 En general, la mezcla de reacción del segundo reactor se transfiere, preferentemente directamente, hasta el interior del tercer reactor. La expresión "directamente transferido" se refiere a un procedimiento en el que la mezcla de reacción del segundo reactor se conduce directamente a la siguiente etapa de polimerización, es decir, al tercer reactor. Se alimentan monómeros que comprenden propileno, etileno y opcionalmente alfa-olefinas C₄-C₁₀ al tercer reactor. En el tercer reactor, se obtiene una tercera fracción de polímero de propileno.

45 La tercera fracción de copolímero de propileno comprende etileno y opcionalmente alfa-olefinas C₄-C₁₀.

50 En el procedimiento, el polímero de propileno producido en el primer reactor, es decir, el primer polímero de propileno se produce generalmente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 20 % y 55 % en peso, preferentemente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 25 % y 55 % en peso, más preferentemente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 30 % y 50 % en peso.

55 En el procedimiento, el polímero de propileno producido en el segundo reactor, es decir, el segundo polímero de propileno se produce generalmente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 30 % y 70 % en peso, preferentemente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 35 % y 70 % en peso, más preferentemente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 35 % y 55 % en peso.

60 En el procedimiento, el polímero de propileno producido en el tercer reactor, es decir, el tercer polímero de propileno se produce generalmente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 6 % y 20 % en peso, preferentemente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 7 % y 15 % en peso, más preferentemente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre 8 % y 15 % en peso. La cantidad del primer polímero de propileno, del segundo polímero de propileno y del tercer polímero de propileno son respecto a la suma total de primer polímero de propileno, segundo polímero de propileno y tercer polímero de propileno comprendida en el material.

65 Por lo tanto, idealmente hay entre 20 % y 55 % en peso de la primera fracción de polímero de propileno, entre 30 % y

70 % en peso de la segunda fracción de polímero de propileno y entre 6 % y 20 % en peso de la tercera fracción de polímero de propileno.

En una realización preferente, el comonómero o comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀ se incorporan en los reactores del procedimiento en diferentes cantidades, resultando en una composición de copolímero de polipropileno que presenta una composición de comonómero trimodal con respecto al contenido de comonómero de cada uno de los polímeros de propileno comprendidos en dicha composición, es decir, primer polímero de propileno, segundo polímero de propileno y tercer polímero de propileno.

En el procedimiento según la invención, el comonómero se selecciona preferentemente de solo etileno.

La proporción de comonómero es idealmente inferior a 0,35, preferentemente inferior a 0,3, y especialmente inferior a 0,25. La proporción de comonómero es preferentemente de por lo menos 0,1. Dicha proporción es el contenido de comonómero en la fracción 1/contenido de comonómero final. Un mayor contenido de comonómero en la fracción de fase gaseosa frente a la primera fracción mejora el comportamiento frente al impacto sin perjudicar la velocidad de cristalización.

Después de la polimerización en la etapa del tercer reactor, el polímero obtenido en el tercer reactor se recupera mediante procedimientos convencionales conocidos por el experto en la materia. El polímero recuperado según la invención generalmente se encuentra en forma de partículas.

Catalizador

Generalmente, se utiliza un catalizador de polimerización para preparar la composición de copolímero de polipropileno requerida. El catalizador de polimerización es preferentemente un catalizador de Ziegler-Natta. En general, el catalizador de Ziegler Natta de polimerización comprende uno o más compuestos de un metal de transición (MT) del grupo 4 al 6 como se define en la versión 2013 de la IUPAC, como el titanio, además de un compuesto metálico del grupo 2, como un compuesto de magnesio, y un donante interno (DI).

El documento n.º WO2019/002345 contiene una exposición completa de los catalizadores utilizados en la presente invención.

Composición de copolímero de polipropileno

Según la presente invención, el material producido después del segundo reactor (es decir, la suma de la primera y segunda fracción de polímero) o el material producido después del tercer reactor (es decir, la suma de la primera a tercera fracciones de polímero) puede recuperarse a partir del procedimiento de polimerización. Puede extraerse, opcionalmente en la presencia de por lo menos un agente de nucleación, con el fin de producir la composición de copolímero de polipropileno requerida para la fabricación del artículo ISBM.

Entre los ejemplos de aditivos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, estabilizantes, tales como antioxidantes (por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos, fosfitos/fosfonitos, antioxidantes que contienen azufre, secuestrantes de radicales alquilo, aminas aromáticas, estabilizadores de aminas impedidas, o mezclas de los mismos), desactivadores de metales (por ejemplo, Irganox[®] MD 1024), o estabilizantes UV (por ejemplo, estabilizante de luz de aminas impedidas). Otros aditivos típicos son modificadores, tales como agentes antiestáticos o antivaho (por ejemplo, aminas y amidas etoxiladas o ésteres de glicerol), secuestrantes de ácidos (por ejemplo, estearato de Ca), agentes espumantes, agentes adherentes (por ejemplo, poliisobuteno), lubricantes y resinas (por ejemplo, ceras de ionómero, ceras de copolímero de polietileno y etileno, ceras de Fischer Tropsch, ceras de tipo montana, compuestos basados en flúor, o ceras de parafina), así como agentes antideslizantes y antibloqueo (por ejemplo, erucamida, oleamida, talco, sílice natural y sílice sintética o zeolitas) y mezclas de los mismos.

Generalmente, la cantidad total de aditivos introducidos en el extrusor durante el procedimiento según la presente invención no es superior a 5,0 % en peso, preferentemente no superior a 2,0 % en peso, más preferentemente no superior a 1,5 % en peso. La cantidad de aditivos es respecto a la cantidad total de composición de copolímero de polipropileno introducida en el extrusor.

La composición de polímero puede combinarse, convenientemente extraerse, con una cantidad de agente de nucleación, preferentemente en el intervalo de entre 0,01 % y 1,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de entre 0,03 % y 0,9 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre 0,05 % y 0,8 % en peso. La cantidad del agente o agentes de nucleación es respecto al peso total de la composición de copolímero de PP según la invención. Los artículos ISBM de la invención generalmente comprenden por lo menos 95 % en peso de la composición de copolímero de PP, tal como por lo menos 98 % en peso de la composición de copolímero de PP.

El agente de nucleación generalmente se selecciona del grupo que consiste en: sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, p. ej., benzoato sódico o terc-butilbenzoato de aluminio, debencilidén-sorbitol (p. ej., 1,3: 2,4 dibencilidén-sorbitol) y derivados de dibencilidén-sorbitol sustituidos con alquilo C₁-C₈, tal como metildibencilidén-

sorbitol, etildibencilidén-sorbitol o dimetildibencilidén-sorbitol (p. ej., 1,3: 2,4-di(metilbencilidén)sorbitol) o derivados sustituidos del nonitol, tales como 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilén]-nonitol, sales de diésteres de ácido fosfórico, p. ej., 2,2'-metilén-bis(4,6,-di-terc-butilfenil)fosfato sódico o aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilén-bis(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato], polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

Preferentemente, el agente de nucleación es un dibencilidén-sorbitol (p. ej., 1,3 : 2,4 dibencilidén-sorbitol) y un derivado de dibencilidén-sorbitol sustituidos con alquilo C₁-C₈, tal como metildibencilidén-sorbitol, etildibencilidén-sorbitol o dimetildibencilidén-sorbitol (p. ej., 1,3: 2,4 di(metilbencilidén)sorbitol), o un derivado de nonitol sustituido, tal como 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilén]-nonitol, Lo más preferentemente, el agente de nucleación es polímero de vinilcicloalcano.

En el extremo del extrusor, se obtiene una composición de copolímero de polipropileno fundida. La composición de copolímero de polipropileno fundida a continuación podría pasarse a través de una matriz en la zona de matriz opcional del extrusor. Al pasar la composición de polipropileno fundida de la invención por la matriz, generalmente se enfría adicionalmente y se peletiza.

El peletizador es generalmente un peletizador de hebra o un peletizador subacuático.

En cualquier realización, la composición de copolímero de polipropileno obtenible, preferentemente obtenida, mediante el procedimiento según la invención generalmente presenta un comonomero únicamente, el etileno.

En cualquier realización, la composición de copolímero de polipropileno utilizada en la invención preferentemente comprende tres fracciones, es decir, preparada en primer, segundo y tercer reactor.

En cualquier realización, la composición de copolímero de polipropileno utilizada en la invención generalmente presenta un contenido de etileno comprendido en el intervalo de entre 2,0 % y 5,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de entre 2,0 % y 4,5 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre 2,0 % y 4,0 % en peso. Las cantidades más preferentes son 2,0 % a 3,4 % en peso, o 2,0 % a 3,0 % en peso. El contenido de etileno es respecto a la cantidad total de monómeros presentes en la composición de copolímero de polipropileno.

En cualquier realización, la composición de copolímero de propileno presenta una velocidad de flujo de fusión (MFR₂) comprendida en el intervalo de entre 12 y 60 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 12 y 35 g/10 min, especialmente en el intervalo de entre 12 y 20 g/10 min. El MFR₂ se determina según la norma ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg. La combinación de entre 2,0 % y 3,4 % en peso de etileno y un MFR₂ de entre 12 y 20 g/10 min resulta especialmente preferente.

En cualquier realización, la composición de copolímero de polipropileno presenta una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 90 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 10 K/s,

En cualquier realización, la composición de copolímero de polipropileno presenta una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 55 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 100 K/s,

En cualquier realización, la composición de copolímero de polipropileno presenta una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 40 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 300 K/s,

La composición de copolímero de polipropileno preferentemente presenta una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 94 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 10 K/s,

En cualquier realización, la composición de copolímero de polipropileno preferentemente presenta una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 75 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 100 K/s,

En cualquier realización, la composición de copolímero de polipropileno preferentemente presenta una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 55 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 300 K/s,

En cualquier realización, la composición de copolímero de polipropileno preferentemente presenta una temperatura de cristalización (T_c) de entre 90 °C y 140 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 10 K/s, una temperatura de cristalización (T_c) de entre 55 °C y 100 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 100 K/s, y una temperatura de cristalización (T_c) de entre 40 °C y 80 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 300 K/s.

En cualquier realización, la composición de copolímero de polipropileno preferentemente presenta una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 95 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 10 K/s, una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 75 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 100 K/s, y una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 55 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 300 K/s.

En cualquier realización, la composición de copolímero de polipropileno preferentemente presenta una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 50 °C al someterla a una tasa de enfriamiento comprendida en el intervalo de entre 100 y 600 K/s,

5 En cualquier realización y a cualquier tasa de enfriamiento, la composición de copolímero de polipropileno preferentemente presenta una temperatura de cristalización (T_c) inferior a 140 °C.

Procedimiento ISBM

10 La composición de copolímero de PP seguidamente se utiliza para preparar artículos ISBM. El moldeo por inyección y soplado con estiramiento es un procedimiento conocido que implica determinadas etapas. En primer lugar, se moldea por inyección una preforma. La composición de copolímero de polipropileno se calienta para fundir la composición a fin de formar un fundido de polímero fluido que se introduce mediante inyección en el molde. El molde de inyección presenta una cavidad y un émbolo correspondiente que se acopla formando la preforma con la forma deseada, p. ej.,
15 una que presente una porción de cuello roscado y una porción de cuerpo de botella. A continuación, puede sacarse la preforma del molde, enfriarse y almacenarse hasta que esté lista para conformar un artículo o la preforma puede estirarse y soplarse inmediatamente.

20 Se ha encontrado que las preformas de la invención muestran velocidades de enfriamiento rápidas. El enfriamiento de la preforma requiere menos de 10 s, tal como entre 7 y 9 s. El tiempo de enfriamiento es el tiempo requerido para que la preforma se enfríe a 30 °C. El enfriamiento puede llevarse a cabo utilizando una etapa de enfriamiento rápido. Tras el enfriamiento, la preforma puede almacenarse antes de recalentarse para la segunda parte del procedimiento ISBM.

25 Una vez la preforma alcanza la temperatura deseada, la preforma opcionalmente recalentada a continuación está lista para el moldeo por soplado con estiramiento. La preforma se introduce en un molde conformado convenientemente y se inyecta un gas, tal como aire o nitrógeno, en el volumen interno de la preforma a través de una boquilla medida que un émbolo de empuje fuerza a que la composición de copolímero de polipropileno se expanda hacia afuera, llenando
30 el molde. Esta es la etapa de estiramiento y soplado del procedimiento. Durante esta etapa, el material adquiere orientación biaxial, lo que mejora las propiedades físicas y ópticas del artículo, así como mejora las propiedades de barrera.

35 Las temperaturas de estiramiento utilizadas normalmente son de entre 90 °C y 160 °C, p. ej., de 130 °C. Las velocidades de estiramiento pueden estar comprendidas entre 20 y 60 m/min tanto en dirección transversal (DT) como en la dirección de la máquina (DM).

40 El control de la temperatura del polímero durante la etapa de estiramiento biaxial es importante. Si la temperatura es excesivamente alta, el polímero estirado incluirá zonas de polímero fundido, lo que reducirá la orientación molecular, y mostrará variación en el grosor de la muestra. Si la temperatura es excesivamente baja, no resultará posible estirar biaxialmente el polímero sin que éste falle.

45 Es importante que los diferentes componentes se mezclen íntimamente antes del ISBM, ya que de lo contrario existirá un riesgo de heterogeneidades. De esta manera, resulta especialmente preferente mezclar a fondo los componentes que van a moldearse, por ejemplo utilizando un extrusor de doble husillo, preferentemente un extrusor de contrarrotación, antes de la extrusión.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la formación de un artículo moldeado por inyección y soplado con estiramiento, que comprende:

- 50 (i) extruir una composición de copolímero de polipropileno tal como se ha definido anteriormente en la presente memoria y opcionalmente por lo menos un agente de nucleación, e inyectar el extruido en un molde para formar una preforma,
 (ii) enfriar la preforma hasta una temperatura de 30 °C o inferior en menos de 10 s,
 (iii) recalentar la preforma hasta una temperatura comprendida en el intervalo de entre 90 °C y 160 °C, y
 55 (iv) estirar y soplar la preforma para formar un artículo.

60 La presente invención proporciona un método de producción de envases de polipropileno, tales como botellas, y otros artículos de polipropileno mediante el procedimiento ISBM. Los artículos preferentes son botellas, p. ej., de 100 ml a 10 l en volumen, p. ej., de 300 ml a 500 ml.

65 Los artículos producidos mediante un procedimiento ISBM son fácilmente distinguibles de los producidos mediante otros procedimientos de moldeo, tales como el moldeo por soplado o inyección, y el experto podrá determinar si un artículo se ha producido mediante un procedimiento ISBM. Por ejemplo, un artículo ISBM no presenta líneas de soldadura, tal como las presentes en un artículo moldeado por extrusión y soplado. Un artículo ISBM presentará un punto de entrada en el fondo del artículo. Un artículo ISBM difiere de uno producido mediante moldeo por inyección

en la zona del cuello, donde el pin de soplado entra en el artículo ISBM. Por lo tanto, el experto podrá distinguir fácilmente los artículos ISBM de otros artículos moldeados.

Estos artículos ISBM pueden incorporar capas de barrera. Para determinadas aplicaciones, por ejemplo, puede resultar necesario incorporar una capa de barrera, es decir, una capa que es impermeable al agua y oxígeno, en la estructura. Lo anterior se puede conseguir utilizando técnicas convencionales de laminación. Se conocen capas de barreras adecuadas y entre ellas se incluyen las capas de poliamida, alcohol etilvinílico y de Al metalizado. La formación de artículos multicapa utilizando un procedimiento ISBM es conocida de la técnica. Sin embargo, preferentemente se añade a la capa de propileno un adhesivo utilizado para unir la capa de barrera a la capa de propileno que contiene el material de la invención. Entre los adhesivos adecuados se incluyen polímeros modificados con anhídrido.

Los artículos preparados según la presente invención preferentemente son envases huecos y botellas que pueden utilizarse en diversas aplicaciones alimentarias y no alimentarias. Las aplicaciones alimentarias comprenden el almacenamiento de agua, zumos, aceite, bebidas saborizadas sin gas y carbonatadas, bebidas isotónicas, productos secos y leche fresca. Las aplicaciones no alimentarias comprenden el almacenamiento de productos cosméticos y farmacéuticos, detergente para vajillas o para ropa, y productos secos.

Las botellas y envases huecos preparados según la presente invención presentan excelentes propiedades ópticas. Lo anterior se muestra en las figuras 1 y 2, que comparan la transparencia de botellas producidas utilizando ISBM.

La opacidad de las botellas de ISBM de la invención puede ser de 20 % o inferior.

Una característica particular de la invención es que la composición de copolímero de polipropileno presenta una temperatura de cristalización elevada (T_c) en un intervalo de tasas de enfriamiento. Dichas velocidades rápidas de enfriamiento conducen a tiempos de ciclo cortos. Aunque los tiempos de ciclo dependerán del artículo en cuestión, se contemplan tiempos de ciclo inferiores a 15 s para la fabricación de preformas. La expresión tiempo de ciclo se refiere al tiempo en la primera etapa del procedimiento ISBM desde la inyección de la composición de copolímero de polipropileno en el molde para la preforma y el enfriamiento de la preforma hasta la extracción del molde de manera que la máquina esté lista para iniciar la inyección de composición para el siguiente artículo. En particular, aunque los tiempos de enfriamiento dependerán del artículo en cuestión, los tiempos de enfriamiento de la preforma son cortos, tal como inferiores a 10 s o inferiores, p. ej., de entre 7,0 y 9 s.

La invención se describirá con más detalle en referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Métodos de medición

a) *Velocidad de flujo de fusión*

La velocidad de flujo de fusión (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se expresa en g/10min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR₂ de polipropileno se determina a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg.

Análisis de calorimetría de barrido diferencial (CBD)

La temperatura de cristalización se miden con un dispositivo de calorimetría diferencial de barrido (CBD), instrumento TA Q2000, según la norma ISO 11357/3 en muestras de 5 a 10 mg, bajo 50 ml/min de atmósfera de nitrógeno. Las temperaturas de cristalización se obtuvieron en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min entre 30 °C y 225 °C. Las temperaturas de cristalización se tomaron de los picos de los endotermos y exotermos en la etapa de enfriamiento y en la segunda etapa de calentamiento, respectivamente.

Calorimetría de barrido rápido (CBR)

Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido de tipo compensación de potencia Flash DSC1 de Mettler Toledo para analizar de forma isotérmica y no isotérmica el comportamiento de cristalización en un intervalo de velocidades de enfriamiento de 10° a 10³ K s⁻¹. El instrumento se acopló a un enfriador Huber TC45, para permitir el enfriamiento hasta aproximadamente -100 °C. La preparación de las muestras incluye el corte de secciones delgadas de entre 10 y 15 μm de grosor desde la superficie de los pellets. Se calentaron los especímenes a 200 °C, se mantuvieron a dicha temperatura durante 0,1 s y se enfriaron a diferentes tasas de enfriamiento hasta -33 °C, que es inferior a la temperatura de transición vítrea de la fracción amorfa móvil de iPP. El horno del instrumento se purgó con gas nitrógeno seco a un caudal de 30 ml/min. Los sensores se sometieron al denominado procedimiento de acondicionado, que incluye varias operaciones de calentamiento y enfriamiento.

Después, se llevó a cabo una corrección de temperatura del sensor. Antes de cargar la muestra, se extendió una capa delgada de aceite de silicona sobre la zona calefactora del sensor de muestra para mejorar el contacto térmico entre el sensor y la muestra. Los sensores fueron desarrollados por Xensor Integration (Países Bajos). Cada sensor está soportado por una placa base cerámica para la fácil manipulación. La superficie total del chip es de 5,0x3,3 mm²; contiene dos membranas separadas de nitruro/óxido de silicio con una superficie de 1,7x1,7 mm² y un grosor de 2,1 mm cada una, estando circundadas por un marco de silicio de 300 µm de grosor, que actúa como sumidero de calor. En el presente trabajo no se llevaron a cabo calibraciones adicionales. Se proporciona información adicional a la técnica como tal en:

E. Iervolino, A. van Herwaarden, F. van Herwaarden, E. van de Kerkhof, P. van Grinsven, A. Leenaers, V. Mathot, P. Sarro. Temperature calibration and electrical characterization of the differential scanning calorimeter chip UFS1 for the Mettler-Toledo Flash DSC 1. *Thermochim. Acta* 522, 53-59 (2011). V. Mathot, M. Pyda, T. Pijpers, G. Poel, E. van de Kerkhof, S. van Herwaarden, F. van Herwaarden, A. Leenaers. The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings of polymers. *Thermochim. Acta* 552, 36-45 (2011).

M. van Drongelen, T. Meijer-Vissers, D. Cavallo, G. Portale, G. Vanden Poel, R. Androsch R. Microfocus wide-angle X-ray scattering of polymers crystallized in a fast scanning chip calorimeter. *Thermochim Acta* 563, 33-37 (2013).

Opacidad

Se determinó la opacidad según la norma ASTM D1003 en las botellas ISBM producidas en los ejemplos, posteriormente. Las placas para determinar la opacidad se recortaron de la parte intermedia de la parte cilíndrica de las botellas ISBM. Las dimensiones de las placas eran 60x60x0,7 mm

Contenido de comonomero

Poli(propileno-co-etileno) - contenido de etileno mediante espectroscopía de IR

Se utilizó espectroscopía de infrarrojos (IR) cuantitativa para cuantificar el contenido de etileno de los copolímeros de poli(etileno-co-propeno) mediante la calibración a un método primario.

La calibración se vio facilitada por el uso de un conjunto de patrones internos de calibración no comerciales de contenido de etileno conocidos y determinados mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C en estado de solución cuantitativa. El procedimiento de calibración se llevó a cabo de manera convencional bien documentada en la literatura. El conjunto de calibración consistió en 38 patrones de calibración con contenidos de etileno comprendidos entre 0,2 % y 75,0 % de peso producidos a escala piloto o a escala completa bajo una variedad de condiciones. El conjunto de calibración fue seleccionado para reflejar la variedad típica de copolímeros encontrados mediante el método final de espectroscopía de IR cuantitativa.

Se registraron espectros de IR cuantitativos en el estado sólido utilizando un espectrómetro Bruker Vertex 70 FTIR. Se registraron espectros en películas cuadradas de 25x25 mm de grosor de 300 µm preparadas mediante moldeo por compresión a 180-210 °C y a 4 a 6 MPa. Para muestras con contenido de etileno muy alto (>50 % molar) se utilizaron películas de 100 µm de grosor. Se utilizó la espectroscopía de FTIR de transmisión estándar con un intervalo espectral de 5000-500 cm⁻¹, una apertura de 6 mm, una resolución espectral de 2 cm⁻¹, 16 exploraciones de fondo, 16 exploraciones de espectro, un factor de relleno cero del interferograma de 64 y apodización de 3 términos de Blackman-Harris. El análisis cuantitativo se llevó a cabo utilizando la superficie total de las deformaciones de balanceo de CH₂ a 730 y 720 cm⁻¹ (A_Q) correspondientes a unidades estructurales (CH₂)₂ (método de integración G, límites 762 y 694 cm⁻¹). La banda cuantitativa se normalizó respecto a la superficie de la banda CH a 4323 cm⁻¹ (A_R) correspondiente a las unidades estructurales CH (método de integración de G, límites 4650, 4007 cm⁻¹). El contenido de etileno en unidades de porcentaje de peso se predijo seguidamente a partir de la absorción normalizada (A_Q/A_R) utilizando una curva de calibración cuadrática. La curva de calibración ha sido construida previamente por regresión de mínimos cuadrados ordinarios (OLS, por sus siglas en inglés) de las absorciones normalizadas y los contenidos de comonomeros primarios medidos en el conjunto de calibración.

Contenido de poli(propileno-co-etileno) - etileno para la calibración utilizando espectroscopía de RMN de ¹³C

Los espectros cuantitativos de RMN ¹³C{¹H} se registraron en el estado de solución utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Avance III 400 que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando una sonda de temperatura optimizada para ¹³C de 10 mm extendida a 125 °C, utilizando gas nitrógeno para todos los sistemas neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d₂ (TCE-d₂) junto con acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac)₃), dando como resultado una solución 65 nM de agente de relajación en solvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polymer Testing* 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente un horno rotatorio durante por lo menos 1 hora. Al insertarlo en el imán, se hizo girar

el tubo a 10 Hz. Se seleccionó esta configuración principalmente por la alta resolución y resultaba cuantitativamente necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó una excitación estándar de un solo pulso sin NOE, utilizando un ángulo de inclinación optimizado, un tiempo de retraso de reciclado de 1 s y un esquema de desacoplamiento bi-nivel WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225, Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirió un total de 6144 (6k) transitorios por espectro. Se procesaron espectros cuantitativos de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos fueron referenciados indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del solvente. Este enfoque permitió una referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., macromoléculas 17 (1984), 1950) y la fracción de comonomero calculada como la fracción de etileno en el polímero con respecto a todo el monómero en el polímero: $f_E = (E/(P+E))$. La fracción de comonomero se cuantificó utilizando el método de Wang et. Al. (Wang, W-J., Zhu, S., macromoléculas 33 (2000), 1157) a través de la integración de señales múltiples en toda la región espectral en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Se seleccionó este método por su naturaleza robusta y capacidad para considerar la presencia de regiodefectos en caso necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en toda la gama de contenidos de comonomeros encontrados. La incorporación en porcentaje molar de comonomero se calculó a partir de la fracción molar: $E [\% \text{ molar}] = 100 * f_E$. La incorporación de comonomero en porcentaje molar se calculó a partir de la fracción molar: $E [\% \text{ en peso}] = 100 * (f_E * 28,06) / (f_E * 28,06 + ((1-f_E) * 42,08))$.

Ejemplo de la invención

Preparación de catalizador

Para la preparación del catalizador se añadieron 3,4 litros de 2-etilhexanol y 810 ml de monobutil-éter de propilenglicol (en una proporción molar de 4/1) a un reactor de 20,0 l. A continuación, se añadieron lentamente 7,8 litros de una solución al 20,0 % en tolueno de BEM (butiletilmagnesio) proporcionada por Crompton GmbH a la mezcla de alcohol bien agitada. Durante la adición, la temperatura se mantuvo a 10,0 °C. Después de la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60,0 °C y se continuó mezclando a esta temperatura durante 30 minutos. Finalmente, después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, el alcóxido de Mg obtenido se transfirió a un recipiente de almacenamiento.

Se mezclaron 21,2 g alcóxido de Mg preparados anteriormente con 4,0 ml de citraconato de bis(2-etilhexilo) durante 5 min. Después de mezclar el complejo de Mg obtenido, se utilizó inmediatamente en la preparación del componente catalizador.

Se introdujeron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de 300 ml dotado de un agitador mecánico a 25,0 °C. Se ajustó la velocidad de mezcla a 170 rpm. Se añadieron 26,0 g de complejo de Mg preparados anteriormente en 30 minutos manteniendo la temperatura a 25,0 °C. Se añadieron 3,0 ml de Viscoplex[®] 1-254 y 1,0 ml de una solución de tolueno con 2 mg de Necadd 447[™]. A continuación, se añadieron 24,0 ml de heptano para formar una emulsión. La mezcla se continuó durante 30 minutos a 25,0 °C, seguido de la elevación de la temperatura del reactor a 90,0 °C en 30 minutos. La mezcla de reacción se sometió a agitación durante 30 minutos adicionales a 90,0 °C. Después se detuvo la agitación y se dejó que la mezcla de reacción sedimentase durante 15 minutos a 90,0 °C. El material sólido se lavó 5 veces: los lavados se prepararon a 80,0 °C bajo agitación durante 30 min a 170 rpm. Después de detener la agitación, se dejó que la mezcla de reacción sedimentase durante 20 a 30 minutos, seguido del sifonado.

Lavado 1: se realizó con una mezcla de 100 ml de tolueno y 1 ml de donante

Lavado 2: se realizó con una mezcla de 30 ml de TiCl_4 y 1 ml de donante

Lavado 3: se realizó con 100 ml de tolueno.

Lavado 4: se realizó con 60 ml de heptano.

Lavado 5: se realizó con 60 ml de heptano bajo 10 minutos de agitación.

Después se detuvo la agitación y se dejó que la mezcla de reacción sedimentase durante 10 minutos, reduciendo simultáneamente la temperatura a 70 °C con el posterior sifonado, seguido del borboteo con N_2 durante 20 minutos para producir unos polvos sensibles al aire.

Se produjo el ejemplo inventivo (EI) en una planta piloto con un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle de suspensión y dos reactores de fase gaseosa. En el procedimiento se utilizaron: el componente catalizador sólido descrito anteriormente junto con trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentil-dimetoxisilano (donante D) como donante externo.

Las condiciones del procedimiento de polimerización y las propiedades de las fracciones de polímero de propileno se indican en la Tabla 1.

La composición de copolímero de polipropileno seguidamente se extruyó con un agente de nucleación en un extrusor

de doble husillo contrarrotatorio tipo Coperion ZSK 40 (diámetro de husillo: 40 mm, relación L/D: 38). Las temperaturas en el extrusor estaban comprendidas en el intervalo de entre 190 °C y 230 °C. En cada uno de los ejemplos de la invención, se añadieron al extrusor a modo de aditivos, 0,05 % en peso de Irganox 1010 (pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, CAS n.º 6683-19-8, comercialmente disponible de BASF AG, Alemania), 0,05 % en peso de Irgafos 168 (Tris (2,4-di-t-butilfenil)fosfito, CAS n.º 31570-04-4, disponible comercialmente de BASF AG, Alemania), 0,10 % en peso de estearato de calcio (CAS n.º 1592-23-0, comercialmente disponible con el nombre comercial Ceasy FL de Baerlocher GmbH, Alemania) y 0,06 % en peso de monoestearato de glicerol (CAS n.º 97593-29-8, comercialmente disponible con 90 % de pureza bajo el nombre comercial Grindsted PS 426 de Danisco A/S, Dinamarca), 0,17 % en peso de Millad 3988 (CAS n.º 135861-56-2, Milliken). Se añadieron 0,3 ppm de polivinilciclohexano (PVCH) mediante una mezcla maestra de nucleación.

Dicha mezcla maestra de nucleación era un homopolímero de PP, MFR 20, y comprendía aprox. 15 ppm de PVCH como agente de nucleación polimérico.

Tras la etapa de extrusión y después de la solidificación de las hebras en un baño de agua, la composición de polipropileno resultante se peletizó en un peletizador de hebras.

Tabla 1. Condiciones del procedimiento de polimerización y propiedades de las fracciones de polímero de propileno

Reactor de prepolimerización		EI1
Temperatura	[°C]	30
Alimentación de catalizador	[g/h]	4,4
TEAL/propileno	[g/t de propileno]	170
Tiempo de residencia	[min]	20
Reactor de bucle (primera fracción de polímero de propileno)		
Temperatura	[°C]	70
Presión	[kPa]	5400
División	[%]	53
relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	6,7
relación C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	4,1
IF ₂	[g/10 min]	22
Contenido de C ₂ después del reactor de bucle	[% en peso]	0,8
Primer reactor de fase gaseosa		
Temperatura	[°C]	80
Presión	[kPa]	1820
División	[%]	47
relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	65
relación C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	40
IF ₂	[g/10 min]	20
Contenido de C ₂ después del reactor de la 1ª fase gaseosa	[% en peso]	3,8
*La división se refiere a la cantidad de polímero de propileno producido en cada reactor específico		

Tabla 2. Temperaturas de cristalización a tasas de enfriamiento rápidas

	EC2	EI
Tasa de enfriamiento [K/s]		
K/s	T _c	T _c
0,05	124	
0,16	120	127
0,5	116	
1	102	116
2	97	113
3	94	112
4	91	110
5	90	108
6	89	108
7	88	106
8	86	106
9	85	105
10	84	104

(continuación)

	EC2	EI
20	81	99
30	75	96
40	72	93
50	70	91
60	65	89
70	59	87
80	58	85
90	55	84
100	54	83
200	52	72
300		63
400		58
500		57
600		53

Se compararon sus propiedades con las de EC1, un copolímero aleatorio de propileno que presenta un MFR₂ de aprox. 22 g/10 min. Contenía aprox. 3 % en peso de etileno y 3000 ppm de 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-((4-propilfenil)metilén)nonitol, y

EC2 es un copolímero aleatorio de propileno que presenta un MFR₂ de aprox. 13 g/10 min. Contenía aprox. 3,5 % en peso de etileno y 1700 ppm de 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbencilidén)sorbitol en forma de agente de nucleación.

Las preformas de 4 mm se moldearon por inyección en un aparato Battenfeld smart power 90, los parámetros de proceso optimizados se muestran en la Tabla 3 La preforma presentaba un diámetro de 38,5 mm, longitud de 144,9 mm y un grosor de pared de 3,2 mm. La calidad de la preforma se evaluó visualmente y estaba libre de defectos superficiales, deformaciones o curvados.

Tabla 3. Fabricación de la preforma (inyección)

		EC1	EC2	EI1
Temperatura de la boquilla	°C	240	240	240
Zona 1	°C	240	240	240
Zona 2	°C	230	230	230
Zona 3	°C	220	220	220
Temperatura del molde	°C	30	30	30
Temperatura del fundido	°C	230	230	230
Presión dinámica	bar	60	60	60
Presión de mantenimiento	bar	700	700	700
Tiempo de mantenimiento	s	25	25	25
Tiempo de enfriamiento	s	10	10	8
Fuerza de sujeción	kN	900	900	900

Tal como puede observarse, EI1 presenta el tiempo de enfriamiento de la preforma más corto El tiempo de enfriamiento del EI era 20 % inferior al del EC1 o EC2. Ambos EC presentaban el mismo tiempo de enfriamiento. La calidad de la preforma era la misma para todos los ejemplos.

Se almacenó la preforma a temperatura ambiente durante varios días y después se produjeron las botellas ISBM. Se prepararon las botellas utilizando un aparato de moldeo por soplado con estiramiento fabricado por PET Technologies, aplicando parámetros de procesamiento idénticos para todas las muestras.

La botella final presentaba un diámetro de 90 mm, una longitud de 228 mm y un grosor de pared de 0,7 mm. La Tabla 4 enumera los parámetros clave para el procedimiento ISBM. La Tabla 5 proporciona las propiedades de la botella.

Tabla 4. (moldeo por soplado con estiramiento)

Temperatura de la herramienta	°C	145
Frecuencia de ciclo	Hz	40
Tiempo de ciclo	s	600
Presión de soplado	bar	36
Tiempo de soplado	s	6,98

(continuación)

Tiempo de despresurización	s	0,4
Tiempo/retardo de estiramiento	s	0

Tabla 5

		EC1	EC2	EI1
Grosor de pared	mm	0,7	0,7	0,7
Opacidad	%	10,3	16,1	8,7

Todas las preformas muestran un buen comportamiento de procesamiento. Además, EI1 presenta una mejor óptica (menor opacidad) que EC1 y EC2. El material de la invención muestra ventajas en la producción de la preforma, ya que presenta tiempos de ciclo más cortos.

Al convertir dichas preformas en botellas ISBM, las botellas producidas presentan mejor opacidad sin necesidad de ajustar los parámetros del ISBM. Lo anterior permite la sustitución y uso convenientes del nuevo material.

REIVINDICACIONES

1. Artículo moldeado por inyección y soplado con estiramiento (ISBM), que comprende:
- 5 (I) una composición de copolímero de polipropileno que presenta un contenido de etileno de entre 2,0 % y 5,0 % en peso, y
- una temperatura de cristalización (Tc) de por lo menos 90 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 10 K/s,
- 10 una temperatura de cristalización (Tc) de por lo menos 55 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 100 K/s, y
- una temperatura de cristalización (Tc) de por lo menos 40 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 300 K/s, y
- 15 (II) opcionalmente por lo menos un agente de nucleación,
- en donde la composición de copolímero de polipropileno comprende:
- entre 40 % y 59 % en peso de una primera fracción de homopolímero o primera fracción de copolímero de propileno y uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀, en donde dicha primera fracción presenta un contenido de comonómero de entre 0,0 % y 1,8 % en peso, y
- 20 entre 60 % y 41 % en peso de una segunda fracción de copolímero de propileno.
2. Artículo ISBM según se reivindica en la reivindicación 1, en el que la composición de copolímero de polipropileno presenta un MFR₂ comprendido en el intervalo de entre 12,0 y 60,0 g/10 min medido según la norma ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.
3. Artículo ISBM según se reivindica en la reivindicación 2, en el que la proporción entre el contenido de comonómero de la primera fracción de homopolímero o copolímero y el contenido de comonómero de la composición de copolímero de polipropileno es de 0,35 o inferior.
- 30 4. Artículo ISBM según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en el que la composición de copolímero de polipropileno comprende una primera fracción de homopolímero o copolímero, una segunda fracción de copolímero de propileno y una tercera fracción de copolímero de propileno.
- 35 5. Artículo ISBM según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en el que la composición de copolímero de polipropileno presenta un contenido de etileno comprendido en el intervalo de entre 2,0 % y 3,4 % en peso, o de entre 2,0 % y 3,0 % en peso, respecto a la cantidad total de monómeros presente en la composición de copolímero de polipropileno.
- 40 6. Artículo ISBM según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en el que la composición de copolímero de polipropileno comprende un MFR₂ comprendido en el intervalo de entre 12 y 35 g/10 min.
- 45 7. Artículo ISBM según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en el que la composición de copolímero de polipropileno comprende entre 2,0 % y 3,4 % en peso de etileno y un MFR₂ de entre 12 y 20 g/10 min.
8. Artículo ISBM según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, que comprende un agente de nucleación.
- 50 9. Artículo ISBM según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, que comprende un agente de nucleación a base de polivinilciclohexano.
10. Procedimiento para la formación de un artículo moldeado por inyección y soplado con estiramiento según se reivindica en las reivindicaciones 1 a 7, que comprende:
- 55 (i) extruir una composición de copolímero de polipropileno según se define en las reivindicaciones 1 a 7, y opcionalmente por lo menos un agente de nucleación, p ej., según se define en la reivindicación 9, e inyectar el extruido en un molde para formar una preforma,
- 60 (ii) dejar que la preforma se enfríe,
- (iii) recalentar la preforma hasta una temperatura comprendida en el intervalo de entre 90 °C y 160 °C, y
- (iv) estirar y soplar la preforma para formar un artículo.
- 65 11. Procedimiento para la formación de un artículo moldeado por inyección y soplado con estiramiento según se reivindica en las reivindicaciones 1 a 7, que comprende:

- (i) extruir una composición de copolímero de polipropileno según se define en las reivindicaciones 1 a 7, y opcionalmente por lo menos un agente de nucleación, p ej., según se define en la reivindicación 9, e inyectar el extruido en un molde para formar una preforma, y
 (ii) estirar y soplar la preforma para formar un artículo sin dejar que la preforma se enfríe.

12. Procedimiento según se reivindica en la reivindicación 10 u 11, en el que la composición de copolímero de polipropileno se prepara mediante polimerización secuencial que comprende las etapas:

A) polimerizar en un primer reactor en la presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, monómeros que comprenden propileno y opcionalmente uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀, a fin de obtener una primera fracción de polímero de propileno que presenta un contenido de comonómero comprendido en el intervalo de entre 0,0 % y 1,8 % en peso, y un MFR₂ comprendido en el intervalo de entre 12,0 y 40,0 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg,

B) polimerizar en un segundo reactor, monómeros que comprenden propileno, etileno y opcionalmente uno o más comonómeros seleccionados de alfa-olefinas C₄-C₁₀, en la presencia de la primera fracción de polímero de propileno, a fin de obtener una segunda fracción de polímero de propileno,

en el que la composición de copolímero de polipropileno comprende entre 40 % y 59 % en peso de dicha primera fracción de polímero de propileno y entre 41 % y 60 % en peso de dicha segunda fracción de polímero de propileno y presenta un MFR₂ comprendido en el intervalo de entre 12,0 y 60,0 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg, presenta un contenido de etileno comprendido en el intervalo de entre 2,0 % y 5,0 % en peso, y

una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 90 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 10 K/s,

una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 55 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 100 K/s, y

una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 40 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 300 K/s.

13. Procedimiento según se reivindica en la reivindicación 10 u 11, en el que la composición de copolímero de polipropileno se prepara mediante polimerización secuencial que comprende las etapas:

(A) polimerizar en un primer reactor, en la presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, monómeros que comprenden propileno y opcionalmente uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas C₄-C₁₀, a fin de obtener una primera fracción de polímero de propileno que presenta un contenido de comonómero comprendido en el intervalo de entre 0,0 % y 1,8 % en peso, y un MFR₂ comprendido en el intervalo de entre 12,0 y 40,0 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg,

(B) polimerizar en un segundo reactor, monómeros que comprenden propileno, etileno y opcionalmente alfa-olefinas C₄-C₁₀, en la presencia de la primera fracción de polímero de propileno, a fin de obtener una segunda fracción de polímero de propileno,

(C) polimerizar en un tercer reactor, preferentemente un segundo reactor de fase gaseosa, monómeros que comprenden propileno, etileno y opcionalmente alfa-olefinas C₄-C₁₀, en la presencia de la segunda fracción de polímero de propileno, a fin de obtener una tercera fracción de polímero de propileno,

en donde la composición de copolímero de polipropileno que comprende dicha primera, segunda y tercera fracción de polímero de propileno presenta un MFR₂ comprendido en el intervalo de entre 12,0 y 60,0 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg, presenta un contenido de etileno comprendido en el intervalo de entre 2,0 % y 5,0 % en peso, y

una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 90 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 10 K/s,

una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 55 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 100 K/s, y

una temperatura de cristalización (T_c) de por lo menos 40 °C al someterla a una tasa de enfriamiento de 300 K/s.

14. Procedimiento según se reivindica en la reivindicación 10, 12 o 13, en el que la preforma se enfría en la etapa (ii) hasta una temperatura inferior a 30 °C en menos de 10 s.

15. Utilización de una composición de copolímero de polipropileno según se define en la reivindicación 1 a 7, opcionalmente junto con un agente de nucleación, para mejorar la óptica de un artículo ISBM preparado con la misma para reducir el tiempo de enfriamiento de una preforma producida en un procedimiento ISBM.