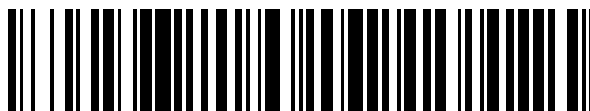


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 896 123**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/14** (2006.01)

**C08L 23/16** (2006.01)

**C08L 23/08** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2017** **PCT/EP2017/061659**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.11.2017** **WO17198639**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2017** **E 17722827 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.10.2021** **EP 3458513**

54 Título: **Copolímeros de propileno blandos y transparentes**

30 Prioridad:

**18.05.2016 EP 16170177**

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

**24.02.2022**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GAHLEITNER, MARKUS;**  
**WANG, JINGBO;**  
**EK, CARL-GUSTAF y**  
**BERNREITNER, KLAUS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 896 123 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Copolímeros de propileno blandos y transparentes

- 5 La presente invención se dirige a una composición de polipropileno (C) que comprende copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y un plastómero (PL) así como un proceso para la preparación de dicha composición de polipropileno y una película obtenida a partir de dicha composición de polipropileno (C).

10 Hay una tendencia creciente en la industria de los envases alimenticios y los envases médicos a utilizar materiales de plástico. Las películas de envases hechas de copolímeros de propileno heterofásico (RAHECO) que comprenden una matriz cristalina y una fase de caucho dispersada dentro de dicha matriz se usan ampliamente en el campo de los envases alimenticios y médicos. Para tales aplicaciones, se requieren materiales de envasado con buenas propiedades ópticas en combinación con ser blandos. Se sabe que la blandura de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede aumentarse aumentando la cantidad global de la fase de caucho, pero siguiendo este enfoque, las propiedades ópticas se deterioran debido a las diferentes densidades de la matriz y la fase de caucho. Las propiedades ópticas, de hecho, pueden mejorarse usando una fase de caucho que tenga una viscosidad intrínseca muy baja, pero esto a su vez conduce a problemas en la producción ya que el polvo resultante es muy pegajoso. El documento EP1211289 desvela composiciones de poliolefina con buena resistencia al impacto y transparencia, que comprenden un copolímero de propileno heterofásico y un polímero de etileno. Sin embargo no dice nada sobre la blandura.

En consecuencia, todavía existe una necesidad en la técnica para proporcionar un sistema heterofásico blando que tenga propiedades ópticas mejoradas.

- 25 Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de polipropileno (C) que comprende un sistema heterofásico con un equilibrio optimizado o mejorado entre las propiedades mecánicas y ópticas.

El hallazgo de la presente invención es proporcionar una composición de polipropileno (C) que comprende un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y un plastómero (PL). En consecuencia, la presente invención se dirige a una composición de polipropileno (C), que comprende

- 30 i) un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en dicha matriz (M), y  
 35 ii) un plastómero (PL) que es un copolímero de etileno y al menos una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{20}$  que tiene una densidad por debajo de  $0,900 \text{ g/cm}^3$ .

En una realización de la presente invención, la composición de polipropileno (C) tiene al menos dos temperaturas de transición vítrea  $Tg(1)$  y  $Tg(2)$ , la primera temperatura de transición vítrea  $Tg(1)$  se refiere a la matriz (M) mientras que la segunda temperatura de transición vítrea  $Tg(2)$  se refiere al copolímero de propileno elastomérico dispersado (E), en donde además la segunda temperatura de transición vítrea cumple la inecuación (I),

$$Tg(2) > 9,0 - 2,0 \times C(XCS) \quad (I)$$

45 en donde  $Tg(2)$  es la segunda temperatura de transición vítrea de la composición de polipropileno (C) y  $C(XCS)$  es el contenido de comonomero [en % en moles] de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno (C).

En una realización adicional de la presente invención, la composición de polipropileno (C) tiene al menos dos temperaturas de transición vítrea  $Tg(1)'$  y  $Tg(2)'$ , en donde la segunda temperatura de transición vítrea cumple la inecuación (II),

$$Tg(2)' > 10,0 - 1,8 \times C(XCS)' \quad (II)$$

55 en donde  $Tg(2)'$  es la segunda temperatura de transición vítrea de la composición de polipropileno (C) y  $C(XCS)'$  es el contenido de propileno [en % en moles] de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno (C).

En otra realización de la presente invención, el índice de fluidez  $MFR_2$  ( $230^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$ ) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de la composición de polipropileno (C) está en el intervalo de 1,0 a 30 g/10 min.

En una realización de la presente invención, la composición de polipropileno (C) tiene

- 65 i) un contenido soluble en xileno en frío en el intervalo del 10,0 al 45,0 % en peso y/o  
 ii) un contenido de propileno en el intervalo del 65,0 al 95,0 % en moles.

En una realización adicional de la presente invención, la composición de polipropileno (C) tiene una temperatura de fusión de al menos 135 °C.

En otra realización de la presente invención, la composición de polipropileno (C) tiene

- i) un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO 178 por debajo de 600 MPa y/o
- ii) una opacidad de acuerdo con la norma ASTM D 1300-00 medida en una película colada de 50 µm por debajo del 3,0 %.

En una realización de la presente invención, la composición de polipropileno (C) tiene una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) del contenido soluble en xileno en frío (XCS) en el intervalo de 0,7 a 2,0 dl/g.

En una realización de la presente invención, la composición de polipropileno (C) comprende del 60 al 99 % en peso del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y del 1 al 40 % en peso del plastómero (PL).

Como se indica anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en dicha matriz (M).

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

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

$$\frac{Co(RPP)}{Co(RPP1)} \geq 0,8 \quad (III),$$

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

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

- a) un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,0 a 25 g/10 min y/o
- b) un contenido soluble en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 10,0 al 40,0 % en peso teniendo un contenido de comonómero por debajo del 50,0 % en moles y/o
- c) un contenido de comonómero en el intervalo del 1,5 al 20,0 % en moles.

En una realización de la presente invención, el comonómero del plastómero (PL) es 1-octeno.

En una realización adicional de la presente invención, el plastómero (PL) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (190 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 por debajo de 50 g/10 min.

La presente invención se dirige además a una película, que comprende la composición de polipropileno (C) de la invención.

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

- a) proporcionar un plastómero (PL) que es un copolímero de etileno y al menos una α-olefina C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>,
- b) polimerizar en un primer reactor (R1) propileno y etileno y/o una α-olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, obteniendo una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),
- c) transferir la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) a un segundo reactor (R2),
- d) polimerizar en dicho segundo reactor (R2) en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) propileno y etileno y/o una α-olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, obteniendo una segunda fracción de copolímero aleatorio (R-PP2), formando dicha primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero aleatorio (R-PP2) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
- e) transferir dicho copolímero de propileno aleatorio (R-PP) a un tercer reactor (R3),
- f) polimerizar en dicho tercer reactor (R3) en presencia del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) propileno y/o una α-olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, obteniendo una tercera fracción de polímero, siendo dicha fracción de polímero el copolímero elastomérico (E), formando dicho copolímero de propileno (R-PP) y dicho copolímero de propileno elastomérico

(E) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),  
g) combinar en fusión el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) obtenido en la etapa f) con el plastómero (PL) de la etapa a).

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

### La composición (C)

10 La composición de polipropileno (C) de la invención se caracteriza especialmente por sus propiedades ópticas y mecánicas específicas.

Por consiguiente, se prefiere que la composición de polipropileno (C) tenga un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO 178 inferior a 600 MPa. Por ejemplo, la composición de polipropileno (C) tiene un módulo de flexión medido de acuerdo con la norma ISO 178 en el intervalo de 200 a 580 MPa o en el intervalo de 300 a 550 MPa.

15 Preferentemente, no solo la composición de polipropileno (C) se caracteriza por dicho módulo de flexión específico, sino también por la película que comprende la composición de polipropileno (C) cuando se mide en las mismas condiciones indicadas anteriormente. En consecuencia, los valores indicados anteriormente de módulo de flexión son igualmente aplicables a la película.

20 Con respecto a las propiedades ópticas, se prefiere que la composición de polipropileno (C) tenga una opacidad de acuerdo con la norma ASTM D 1003-00 medida en una película colada de 50 µm por debajo del 3,0 %, más preferentemente por debajo del 2,5 %, aún más preferentemente por debajo del 1,5 %.

25 La composición de polipropileno (C) de acuerdo con esta invención está caracterizada por un índice de fluidez moderado. En consecuencia, la composición de polipropileno (C) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 30 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 2,5 a 20 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 5,0 a 15 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 7,0 a 12,0 g/10 min.

30 Preferentemente, la composición de polipropileno (C) tiene un contenido soluble en xileno (XCS) en el intervalo del 10,0 al 45,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 12,0 al 35,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 18,0 al 33,0 % en peso.

35 Preferentemente, el contenido de propileno de la fracción soluble en xileno (XCS) de la composición de polipropileno (C) está en el intervalo de 0,7 a 2,5 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 0,8 a 2,2 dl/g, aún más preferentemente en el intervalo de 0,9 a 2,0 dl/g.

40 Preferentemente, se desea que la composición de polipropileno (C) sea termomecánicamente estable. En consecuencia, se aprecia que la composición de polipropileno (C) tenga una temperatura de fusión de al menos 135 °C, más preferentemente en el intervalo de 135 a 155 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 138 a 150 °C.

45 Normalmente, la composición de polipropileno (C) tiene una temperatura de cristalización bastante baja, es decir, de no más de 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 95 a 110 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 100 a 108 °C.

Como se ha mencionado anteriormente, la composición de polipropileno (C) tiene al menos dos temperaturas de transición vítrea Tg(1)' y Tg(2)' distintas.

50 En consecuencia, es un requisito preferido de la presente invención, que la composición de polipropileno (C) tenga una segunda temperatura de transición vítrea Tg(2)' que cumpla la inecuación (I), más preferentemente la inecuación (Ia),

$$\begin{aligned} Tg(2)' &> 9,0 - 2,0 \times C(XCS)' & (I) \\ Tg(2)' &> 10,0 - 1,8 \times C(XCS)' & (Ia) \end{aligned}$$

en donde

Tg(2)' es la segunda temperatura de transición vítrea de la composición de polipropileno (C), C(XCS)' es el contenido de propileno [en % en moles] de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno (C).

60 Preferentemente la segunda temperatura de transición vítrea Tg(2)' está por debajo de -15 °C, como por debajo de -25 °C, más preferentemente está en el intervalo de -60 a -45 °C, aún más preferentemente en el intervalo de -58 a -48 °C. Es especialmente preferido que la composición de polipropileno (C) tenga una segunda temperatura de transición vítrea Tg(2)' como se menciona en este párrafo y que cumpla la inecuación (I) como se define en la presente invención.

La primera temperatura de transición vítrea  $T_g(1)'$  está preferentemente por encima de la segunda temperatura de transición vítrea  $T_g(2)'$ . Aún más preferentemente la diferencia entre la primera temperatura de transición vítrea  $T_g(1)'$  y la segunda temperatura de transición vítrea  $T_g(2)'$  es al menos 35 °C, más preferentemente al menos 40 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 40 a 50 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 41 a 48 °C.

La composición de polipropileno (C) comprende, aparte de propileno, también comonómeros. Preferentemente la composición de polipropileno (C) comprende, aparte de propileno, etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_8$ . En consecuencia, la expresión "composición de polipropileno" de acuerdo con esta invención se entiende como un polipropileno que comprende, preferentemente que consiste en, unidades derivables de

- (a) propileno
- y
- (b) etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_8$ .

Preferentemente, la composición de polipropileno (C) tiene un contenido de propileno en el intervalo del 65,0 al 95,0 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 70,0 al 90,0 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo del 72,0 al 88,0 % en moles.

La composición de polipropileno (C) de la invención comprende un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y un plastómero (PL). Preferentemente, la composición de polipropileno (C) comprende, más preferentemente consiste en, del 60 al 99 % en peso, más preferentemente del 70 al 97 % en peso, aún más preferentemente del 80 al 96 % en peso del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y del 1 al 40 % en peso, más preferentemente del 3 al 30 % en peso, aún más preferentemente del 4 al 20 % en peso del plastómero (PL).

Preferentemente, la relación en peso entre el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y el plastómero (PL) varía de 50:1 a 2:1, más preferentemente de 30:1 a 3:1, aún más preferentemente de 20:1 a 4:1.

Como se menciona anteriormente, la composición de polipropileno (C) comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en dicha matriz (M).

Preferentemente, la composición de polipropileno (C) comprende, más preferentemente consiste en, del 60 al 90 % en peso de la matriz (M), más preferentemente del 65 al 86 % en peso, aún más preferentemente del 70 al 84 % en peso. En consecuencia, la composición de polipropileno (C) preferentemente comprende del 6 al 25 % en peso del copolímero de propileno elastomérico (E), más preferentemente del 8 al 18 % en peso, aún más preferentemente del 10 al 15 % en peso.

Por lo tanto, se prefiere que la composición de polipropileno (C) comprenda, más preferentemente consista en, del 60 al 90 % en peso de la matriz (M), más preferentemente del 65 al 86 % en peso, aún más preferentemente del 70 al 84 % en peso, del 6 al 25 % en peso del copolímero de propileno elastomérico (E), más preferentemente del 8 al 18 % en peso, aún más preferentemente del 10 al 15 % en peso y del 1 al 40 % en peso, más preferentemente del 3 al 30 % en peso, aún más preferentemente del 4 al 20 % en peso del plastómero (PL).

La composición de polipropileno (C) de la presente invención puede incluir aditivos (AD). En consecuencia, se prefiere que la composición de polipropileno (C) comprenda, más preferente consista en, del 60 al 99 % en peso, más preferentemente del 70 al 97 % en peso, aún más preferentemente del 80 al 95 % en peso del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), del 1 al 40 % en peso, más preferentemente del 3 al 40 % en peso, aún más preferentemente del 5 al 20 % en peso del plastómero (PL) y del 1 al 5 % en peso, más preferentemente del 3 al 4 % en peso de aditivos (AD). Los aditivos (AD) se describen con más detalle a continuación.

Preferentemente la composición de polipropileno (C) de la invención no comprende (a) polímero o polímeros adicionales diferentes del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y el plastómero (PL), en una cantidad que exceda el 10 % en peso, preferentemente en una cantidad que exceda el 7 % en peso, más preferentemente en una cantidad que exceda el 5 % en peso, basándose en el peso de la composición de polipropileno (C).

En lo siguiente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y el plastómero (PL) se describen con más detalle.

#### **El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)**

La composición de polipropileno (C) de la invención comprende un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) en donde está dispersada un copolímero de propileno elastomérico (E). Así, la matriz (M) contiene inclusiones dispersadas (finamente) que no son parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). El término inclusión indica que la matriz (M) y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). La presencia de segundas fases

o las llamadas inclusiones son, por ejemplo, visibles por microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente, en DMTA puede identificarse la presencia de una estructura multifase por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

5 Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende como componentes de polímero solo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede contener aditivos adicionales pero  
10 ningún otro polímero en una cantidad superior al 5,0 % en peso, más preferentemente superior a 3,0 % en peso, como superior a 1,0 % en peso, basado en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total. Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno que es un producto de una reacción secundaria obtenido mediante la preparación del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, se aprecia en particular que el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contiene solo el copolímero de propileno  
15 aleatorio (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (E) y opcionalmente polietileno en cantidades como se menciona en este párrafo.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) aplicado de acuerdo con esta invención se caracteriza por un índice de fluidez moderado. En consecuencia, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) en el intervalo de 2,0 a 25,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 2,5 a 12,0  
20 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 3,0 a 10,0 g/10 min.

Preferentemente, se desea que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sea termomecánicamente estable. Por consiguiente, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de fusión de al menos 135 °C, más preferentemente en el intervalo de 135 a 160 °C, aún más preferentemente en el intervalo  
25 de 137 a 155 °C.

Normalmente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de cristalización bastante baja, es decir, de no más de 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 95 a 110 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 100 a 108 °C.  
30

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende además de propileno también comonómeros. Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende aparte de propileno etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>. Por consiguiente, la expresión "copolímero de propileno" de acuerdo con esta invención se entiende como un polipropileno que comprende, preferentemente que consiste en, unidades derivables de  
35

(a) propileno

y

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

40 Por lo tanto, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tal como la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), así como el copolímero de propileno elastomérico (E), comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta  
45 invención comprende, especialmente consiste en monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de esta invención comprende, aparte del propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente. Aún más preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), es decir, la  
50 primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), así como el copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contienen los mismos comonómeros, como etileno.

En consecuencia, el copolímero de propileno elastomérico (E) es preferentemente un caucho de etileno propileno (EPR), mientras que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de etileno.  
55

Además, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene preferentemente un contenido de comonómero total moderado, preferentemente contenido de etileno, que contribuye a la blandura del material. Por lo tanto, se prefiere que el contenido de comonómero del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) esté en el intervalo del 1,5 al 20,0 % en moles, preferentemente en el intervalo del 4,0 al 15,0 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 6,0 al 13,0 % en moles.  
60

La fracción soluble en xileno en frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está en el intervalo del 10,0 al 40,0 % en peso, preferentemente en el intervalo del 12,0 al 35,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 16,0 al 30,0 % en peso, aún más preferentemente en  
65

el intervalo del 18,0 al 25,0 % en peso.

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

Además, se prefiere que el contenido de comonomero, es decir, el contenido de etileno, de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) esté por debajo del 50,0 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 20,0 al 48,0 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo del 25,0 al 46,0 % en moles, todavía más preferentemente en el intervalo del 30,0 al 45,0 % en moles. Los comonomeros presentes en la fracción soluble en xileno en frío (XCS) son los definidos anteriormente para el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E), respectivamente. En una realización preferida, el comonomero es solo etileno.

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

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

Como se mencionó anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se caracteriza por un contenido moderado de comonomero. En consecuencia, el contenido de comonomero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) está en el intervalo del 4,4 al 7,3 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 4,8 al 6,5 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo del 5,0 al 6,0 % en moles.

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

El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende preferentemente al menos dos fracciones de polímero, como dos o tres fracciones de polímero, todas ellas son copolímeros de propileno. Aún más preferido, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende, preferentemente consiste en, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

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

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende preferentemente del 60 al 95 % en peso, más preferentemente del 60 al 90 % en peso, aún más preferentemente del 60,0 al 87,0 % en peso del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

Además, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende preferentemente del 5 al 40 % en peso, más preferentemente del 10 al 40 % en peso, aún más preferentemente del 13,0 al 40,0 % en peso del copolímero de propileno elastomérico (E), basado en el total peso del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

Por lo tanto, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende preferentemente, más preferentemente consiste en, del 60 al 95 % en peso, más preferentemente del 60 al 90 % en peso, aún más preferentemente del 60,0 al 87,0 % en peso del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y del 5 al 40 % en peso, más preferentemente del 10 al 40 % en peso, aún más preferentemente del 13,0 al 40,0 % en peso del copolímero de propileno elastomérico (E), basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

En consecuencia, un componente adicional del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es el copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en la matriz (M). Con respecto a los comonomeros utilizados en el copolímero de propileno elastomérico (E), se hace referencia a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende monómeros

copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_8$ , en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_6$ , por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, especialmente consiste en monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, aparte del propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. Por lo tanto, en una realización especialmente preferida, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

El contenido de comonómero del copolímero de propileno elastomérico (E) preferentemente está en el intervalo del 30,0 al 55,0 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 33,0 al 52,0 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo del 35,0 al 50,0 % en moles.

Como se ha mencionado anteriormente las estructuras multifase pueden identificarse por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas. La primera temperatura de transición vítrea ( $T_g(1)$ ) más alta representa la matriz mientras que la segunda temperatura de transición vítrea ( $T_g(2)$ ) más baja refleja el copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

En consecuencia, es un requisito preferido de la presente invención, que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una segunda temperatura de transición vítrea  $T_g(2)$  que cumpla la inecuación (II), más preferentemente la inecuación (IIa),

$$\begin{aligned} T_g(2) &> 9,0 - 2,0 \times C(XCS) & (II) \\ T_g(2) &> 10,0 - 1,8 \times C(XCS) & (IIa) \end{aligned}$$

en donde

$T_g(2)$  es la segunda temperatura de transición vítrea de la composición de propileno heterofásico (RAHECO);  $C(XCS)$  es el contenido de monómero [en % en moles] de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

Preferentemente la segunda temperatura de transición vítrea  $T_g(2)$  está por debajo de  $-20^\circ\text{C}$ , como por debajo de  $-35^\circ\text{C}$ , más preferentemente está en el intervalo de  $-65$  a  $-45^\circ\text{C}$ , aún más preferentemente en el intervalo de  $-62$  a  $-48^\circ\text{C}$ . Es especialmente preferido que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una segunda temperatura de transición vítrea  $T_g(2)$  como se menciona en este párrafo y que cumpla la inecuación (I) como se define en la presente invención.

Se aprecia además que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención tenga adicionalmente una primera temperatura de transición vítrea  $T_g(1)$  (que representa la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)) en el intervalo de  $-12$  a  $+2^\circ\text{C}$ , más preferentemente en el intervalo de  $-10$  a  $+2^\circ\text{C}$ .

En consecuencia la primera temperatura de transición vítrea  $T_g(1)$  está preferentemente por encima de la segunda temperatura de transición vítrea  $T_g(2)$ . Aún más preferentemente la diferencia entre la primera temperatura de transición vítrea  $T_g(1)$  y la segunda temperatura de transición vítrea  $T_g(2)$  es al menos  $40^\circ\text{C}$ , más preferentemente al menos  $45^\circ\text{C}$ , aún más preferentemente en el intervalo de  $40$  a  $60^\circ\text{C}$ , aún más preferentemente en el intervalo de  $45$  a  $56^\circ\text{C}$ .

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

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

$$\frac{Co(RPP)}{Co(RPP1)} \geq 0,8 \quad (III),$$

$$\frac{Co(RPP)}{Co(RPP1)} \geq 1,0 \quad (IIIa),$$

$$\frac{Co(RPP)}{Co(RPP1)} \geq 1,4 \quad (IIIb),$$



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

- 5 Preferentemente, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) difieren en el contenido de comonomero.

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

10

$$\frac{Co(pobre)}{Co(rico)} \leq 0,80 \quad (IV),$$

$$0,11 \leq \frac{Co(pobre)}{Co(rico)} \leq 0,67 \quad (IVa),$$

$$0,25 \leq \frac{Co(pobre)}{Co(rico)} \leq 0,57 \quad (IVb),$$

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

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

- 25 Por consiguiente, se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tenga un contenido de comonomero en el intervalo del 0,8 al 6,0 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 1,5 al 4,5 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo del 2,2 al 4,1 % en moles y/o que la segunda fracción de copolímero de propileno tenga un contenido de comonomero en el intervalo del 6,2 al 17,0 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 6,5 al 11,5 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo del 7,0 al 8,8 % en moles, basado en las fracciones totales (R-PP1) y (R-PP2), respectivamente.

- 30 El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con la invención tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 15,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 6,0 a 12,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 7,0 a 9,0 g/10 min.

- 35 Se prefiere además que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tengan prácticamente el mismo índice de fluidez. En consecuencia, se prefiere que la diferencia entre el índice de fluidez del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) [MFR(Pre-R-PP) – MFR(Pre-R-PP1)] esté por debajo de +/- 2,5 g/10 min, más preferentemente +/- 2,0 g/10 min, aún más preferentemente +/- 1,5 g/10 min. Por lo tanto, en una realización la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tienen un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 15,0 g/10 min.

- 45 El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) como se define en la presente invención puede contener hasta el 5,0 % en peso de aditivos, como agentes de nucleación y antioxidantes, así como agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo. Preferentemente el contenido de aditivos (sin agentes de α-nucleación) está por debajo del 3,0 % en peso, como por debajo del 1,0 % en peso.

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

50

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

55

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

- (a) polimerizar en un primer reactor propileno y etileno y/o  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_8$ , obteniendo de esta manera una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),
- (b) transferir dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) en un segundo reactor,
- (c) polimerizar en dicho segundo reactor en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) propileno y etileno y/o  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_8$ , obteniendo una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), formando dicha primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) la matriz (PP),
- (d) transferir dicha matriz (M) en un tercer reactor,
- (e) polimerizar en dicho tercer reactor en presencia de la matriz (M) propileno y etileno y/o  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_8$ , obteniendo un copolímero de propileno elastomérico (E), formando dicha matriz (M) y dicho copolímero de propileno elastomérico (E) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

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

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

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

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

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

Un proceso multietapa preferido es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo en la bibliografía de patentes, como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315.

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

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

- la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, más preferentemente entre 65 °C y 95 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferentemente entre 40 bar a 70 bar,
- se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

Posteriormente, la mezcla de reacción del primer reactor se transfiere al segundo reactor, es decir, el reactor de fase gaseosa, donde las condiciones son 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 bar a 50 bar, preferentemente entre 15 bar a 35 bar,
- se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

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

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

5 En una realización del proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo el bucle está en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo de 0,15 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa generalmente será de 0,2 a 6,0 horas, como de 0,5 a 4,0 horas.

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

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

20 En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una pequeña cantidad de otros reactivos y, opcionalmente, componentes inertes disueltos en la misma.

La reacción de prepolimerización se realiza normalmente a una temperatura de 10 a 60 °C, preferentemente de 15 a 50 °C, y más preferentemente de 18 a 45 °C.

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

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

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

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

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

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

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

- (a) un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del grupo 4 al 6 de la IUPAC, un compuesto metálico del Grupo 2 (MC) y un donador interno (ID);
- 55 (b) opcionalmente un cocatalizador (Co) y
- (c) opcionalmente un donador externo (ED).

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

65 El catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse adicionalmente por la forma en que se obtiene. En consecuencia,

el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferentemente mediante un proceso que comprende las etapas de

a)

- 5 a<sub>1</sub>) proporcionar una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 (MC) y un alcohol (A), comprendiendo además el resto hidroxilo al menos un resto éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;  
o  
10 a<sub>2</sub>) una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax') que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 (MC) y una mezcla de alcohol del alcohol (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;  
o  
a<sub>3</sub>) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto alcoxi del Grupo 2 (Ax) y un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 (MC) y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; y

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

y

c) obtener las partículas sólidas del componente catalizador,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 65 Preferentemente, una mezcla de compuestos de alcoxi de Mg (Ax) y (Bx) o una mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, se usan y se emplean en una relación molar de Bx:Ax o B:A de 8:1 a 2:1, más preferentemente 5:1

a 3:1.

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

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

Los compuestos alcoxi de magnesio de la etapa a) se seleccionan así del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloxi magnesios, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio. Además, se puede usar una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

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

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

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

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

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

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

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

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

La descripción detallada de la preparación de catalizadores se divulga en los documentos WO 2012/007430, EP 2 415

790, EP 2 610 270, EP 2 610 271 y EP 2 610 272.

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

El sistema catalizador que se usa de acuerdo con la presente invención también comprende un compuesto de alquilaluminio, preferentemente de fórmula general  $\text{AlR}_{3-n}\text{X}_n$  en donde R significa grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene 1 a 20, preferentemente 1 a 10 y más preferentemente 1 a 6 átomos de carbono, X significa halógeno y n significa 0, 1, 2 o 3, el cual se añade el compuesto de alquilaluminio y se pone en contacto con las gotitas de la fase dispersada de la emulsión agitada antes de recuperar las partículas solidificadas del catalizador.

Se prefiere además que al menos una parte del compuesto de aluminio se añada, en forma pura o en forma de una solución, desde poco antes del comienzo de la formación de la emulsión hasta añadirlo al líquido de lavado, por ejemplo, tolueno, en una cantidad tal que el contenido de Al final de las partículas sea del 0,05 al 1 % en peso, preferentemente del 0,1 al 0,8 % en peso y lo más preferentemente del 0,2 al 0,7 % en peso de las partículas de catalizador finales. El contenido de Al más preferido puede variar dependiendo del tipo del compuesto de Al y de la etapa de adición. Por ejemplo, en algunos casos la cantidad más preferida puede ser del 0,1 al 0,4 % en peso.

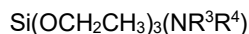
Aún además, preferentemente se usan compuestos de tri-alquil ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ )aluminio, siendo el trietilaluminio el más preferido.

En los catalizadores Ziegler-Natta los compuestos de alquilaluminio se usan como cocatalizadores, es decir, para activar el catalizador. Durante la activación de los catalizadores de polipropileno, el alquilaluminio no solo reduce y alquila el metal activo, sino que también tiene influencia sobre la composición donadora. Es bien sabido que los compuestos de alquilaluminio pueden retirar ésteres de ácido carboxílico, que se usan como donadores internos. Simultáneamente, los donadores externos pueden fijarse sobre el catalizador. Normalmente, el tri-etil aluminio (TEAl) se usa como cocatalizador y los silanos como donadores externos como se desvela, por ejemplo, en los artículos Sacci, M. C; Forlini, F.; Tritto, I y Locatelli, P., *Macromolecules*, 1996, 29, 3341 -3345 y Sacci, M. C; Tritto, I.; Shan, C. y Mendichi, R., *Macromolecules*, 1991, 24, 6823- 6826.

En los catalizadores usados en la presente invención, el donador interno, preferentemente maleatos y citraconatos sustituidos, pueden extraerse significativamente del catalizador con el uso del compuesto de alquilaluminio.

El nivel de extracción es dependiente de la concentración del alquilaluminio. Cuanto mayor sea la concentración, más donador interno puede extraerse. Además, la adición del donador externo junto con alquilaluminio mejora el intercambio de donador. Cuanto más largo es el tiempo de reacción, más donador externo se une al catalizador.

Como componente adicional en el presente proceso de polimerización, preferentemente está presente un donador externo (ED). Los donadores externos (DE) adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Se prefiere especialmente usar un silano. Lo más preferido es usar silanos de fórmula general  $\text{R}^a\text{pR}^b\text{qSi}(\text{OR}^c)_{(4-p-q)}$  en donde  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$  y  $\text{R}^c$  indican un radical hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en donde p y q son números que van de 0 a 3, siendo la suma p + q igual o menor que 3, pudiendo  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$  y  $\text{R}^c$  se pueden seleccionar independientemente uno del otro y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales silanos son (terc-butil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ , (ciclohexil)(metil) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ , (fenil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  y (ciclopentil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  o de fórmula general



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

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

Más preferentemente ambos  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son iguales, pero aún más preferentemente ambos  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  son un grupo etilo.

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

Se prefiere que una solución que contiene alquilaluminio y donador externo en un disolvente orgánico, por ejemplo, pentano, se añada al catalizador después de la solidificación de las partículas de catalizador.

El catalizador que se obtiene mediante el proceso anteriormente descrito es un catalizador Ziegler-Natta no soportado.

Los catalizadores no soportados no usan ningún vehículo externo, al contrario que los catalizadores convencionales, por ejemplo, los catalizadores Ziegler-Natta convencionales, que están, por ejemplo, soportados sobre sílice o  $MgCl_2$ .

Las realizaciones preferidas adicionales de la producción del sistema catalizador incluyen todas las realizaciones preferidas como se describen en el documento WO 2014/187686 A1.

## El plastómero (PL)

La composición de polipropileno de la invención comprende además un plastómero (PL) que es un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{20}$ .

El plastómero (PL) puede ser cualquier poliolefina elastomérica con la condición de que difiera químicamente del copolímero de propileno elastomérico (E) como se define en el presente documento. Más preferentemente el plastómero (PL) es una poliolefina de muy baja densidad, aún más preferentemente una poliolefina de muy baja densidad polimerizada usando catálisis de sitio único, preferentemente catálisis de metalloceno. Normalmente, el plastómero (PL) es un copolímero de etileno.

El plastómero (PL) tiene una densidad por debajo de  $0,900 \text{ g/cm}^3$ . Más preferentemente, la densidad del plastómero (PL) es igual o por debajo de  $0,890 \text{ g/cm}^3$ , aún más preferentemente en el intervalo de  $0,845$  a  $0,890 \text{ g/cm}^3$ .

Preferentemente, el plastómero (PL) tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  ( $190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$ ) de menos de  $50 \text{ g}/10 \text{ min}$ , más preferentemente de  $10,0$  a  $40 \text{ g}/10 \text{ min}$ , aún más preferentemente de  $15,0$  a  $35 \text{ g}/10 \text{ min}$ , como un intervalo de  $25,0$  a  $33,0 \text{ g}/10 \text{ min}$ .

Preferentemente, el plastómero (PL) comprende unidades derivadas de etileno y una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{20}$ .

El plastómero (PL) comprende, preferentemente consiste en, unidades derivables de (i) etileno y (ii) al menos otra  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{20}$ , como  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{10}$ , más preferentemente unidades derivables de (i) etileno y (ii) al menos otra  $\alpha$ -olefina seleccionada del grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Se prefiere especialmente que el plastómero (PL) comprenda al menos unidades derivables de (i) etileno y (ii) 1-buteno o 1-octeno. Se prefiere especialmente que el plastómero (PL) sea un copolímero de etileno y 1-octeno.

En una realización especialmente preferida, el plastómero (PL) comprende al menos unidades derivables de etileno y 1-octeno.

El contenido de comonómero, como el contenido de  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{20}$ , del plastómero (PL) está en el intervalo del  $5,0$  al  $30,0 \%$  en moles, más preferentemente en el intervalo del  $10,0$  al  $25,0 \%$  en moles, aún más preferentemente en el intervalo del  $12,0$  al  $23,0 \%$  en moles, como en el intervalo del  $14,0$  al  $21,0 \%$  en moles.

Preferentemente, el plastómero (PL) tiene una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a  $135^\circ\text{C}$ ) por debajo de  $2,5 \text{ dl/g}$ , más preferentemente en el intervalo de  $0,5$  a  $2,0 \text{ dl/g}$ , aún más preferentemente en el intervalo de  $0,6$  a  $1,5 \text{ dl/g}$ , como en el intervalo de  $0,7$  a  $1,2 \text{ dl/g}$ .

En una realización preferida el plastómero (PL) se prepara con al menos un catalizador de metalloceno. El plastómero (PL) también puede prepararse con más de un catalizador de metalloceno o puede ser una combinación de múltiples elastómeros preparados con diferentes catalizadores de metalloceno. En algunas realizaciones, el plastómero (PL) es un polímero de etileno sustancialmente lineal (SLEP). Los SLEP y otros plastómeros (PL) catalizados con metalloceno se conocen en la técnica, por ejemplo, el documento US 5.272.236. Estas resinas también están disponibles en el mercado, por ejemplo, como los plastómeros Queo™ disponibles de Borealis, las resinas de plastómero ENGAGE™ disponibles de Dow Chemical Co. o los polímeros EXACT™ de Exxon o los polímeros TAFMER™ de Mitsui.

La composición de polipropileno de la invención (C) se obtiene combinando en fusión el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) con el plastómero (PL).

## Los aditivos

La composición de polipropileno (C) de la presente invención puede incluir aditivos (AD). Los aditivos típicos son eliminadores de ácido, antioxidantes, colorantes, estabilizantes de luz, plastificantes, agentes de deslizamiento, agentes anti-arañazos, agentes dispersantes, adyuvantes de procesamiento, lubricantes, pigmentos, cargas y similares.

Tales aditivos están disponibles en el mercado y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 6ª edición 2009 de Hans Zweifel (páginas 1141 a 1190).

Adicionalmente, la expresión "aditivos (AD)" de acuerdo con la presente invención también incluye materiales vehículo, en particular materiales vehículo poliméricos.

*El material vehículo polimérico*

Preferentemente la composición de polipropileno (C) de la invención no comprende (a) polímero o polímeros adicionales diferentes del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y el plastómero (PL), en una cantidad que excede el 15 % en peso, preferentemente en una cantidad que excede el 10 % en peso, más preferentemente en una cantidad que excede el 9 % en peso, basándose en el peso de la composición de polipropileno (C). Si está presente un polímero adicional, un polímero tal es normalmente un material vehículo polimérico para los aditivos (AD). Cualquier material vehículo para aditivos (AD) no se calcula a la cantidad de compuestos poliméricos como se indica en la presente invención, sino a la cantidad del aditivo respectivo.

El material vehículo polimérico de los aditivos (AD) es un polímero vehículo para asegurar una distribución uniforme en la composición (C) de la invención. El material vehículo polimérico no se limita a un polímero particular. El material vehículo polimérico puede ser homopolímero de etileno, copolímero de etileno obtenido a partir de etileno y comonómero de  $\alpha$ -olefina tal como comonómero de  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, homopolímero de propileno y/o copolímero de propileno obtenido a partir de propileno y comonómero de  $\alpha$ -olefina tal como comonómero de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>.

**El artículo**

La presente invención no solo se dirige a la composición de polipropileno (C) de la invención, sino también a películas no orientadas fabricadas a partir de la misma. En consecuencia, en una realización adicional la presente invención se dirige a películas no orientadas, como películas coladas o películas sopladas, por ejemplo, películas sopladas enfriadas con aire, que comprenden al menos el 70,0 % en peso, preferentemente que comprenden al menos el 80,0 % en peso, más preferentemente que comprenden al menos el 90,0 % en peso, aún más preferentemente que comprenden al menos el 95,0 % en peso, todavía más preferentemente que comprenden al menos el 99,0 % en peso, de la composición de polipropileno (C) de la invención. Preferentemente, la película no orientada consiste en la composición de polipropileno (C) de la invención.

Uno distingue entre películas no orientadas y orientadas (véase por ejemplo polypropylene handbook, Nello Pasquini, 2ª edición, Hanser). Las películas orientadas son normalmente películas monoaxial o biaxialmente orientadas, mientras que las películas no orientadas son películas coladas o sopladas. En consecuencia, una película no orientada no se estira intensivamente en la máquina y/o en dirección transversa como se realiza con las películas orientadas. Por lo tanto la película no orientada de acuerdo con esta invención no es una película monoaxial o biaxialmente orientada. Preferentemente la película no orientada de acuerdo con la presente invención es una película soplada o película colada.

En una realización específica la película no orientada es una película colada o una película soplada enfriada con aire.

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

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

**Ejemplos****45 1. Métodos de medición**

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los siguientes ejemplos, a menos que se defina lo contrario.

**50 Cálculo** del contenido de comonómero de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

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

en donde

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

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



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

en donde

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

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

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

en donde

- 20  
 w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),  
 w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),  
 MFR(PP1) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) [en g/10 min] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),  
 25 MFR(PP) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) [en g/10 min] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),  
 MFR(PP2) es el índice de fluidez calculado MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg) [en g/10 min] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

- 30 **Cálculo** del contenido de comonomero del copolímero de propileno elastomérico (E), respectivamente:

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

en donde

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

- 50 El **MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 kg)** se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 a 230 °C y 2,16 kg de carga. El **MFR<sub>2</sub> (190 °C/2,16 kg)** se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190 °C y 2,16 kg de carga.

#### Cuantificación de la microestructura por espectroscopía de RMN

- 55 Se usó la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de secuencia de comonomero de los polímeros. Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} cuantitativa se registraron en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funciona a 400,15 y 100,62 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando un cabezal de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizado para <sup>13</sup>C a 125 °C utilizando gas nitrógeno para todos los procesos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-*d*<sub>2</sub> (TCE-*d*<sub>2</sub>) junto con acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac)<sub>3</sub>) dando como resultado una solución del agente de relajación en disolvente de 65 mM (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar  
 60

una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotativo durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración fue elegida principalmente por la alta resolución y por ser cuantitativamente necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. La excitación estándar de pulso simple se empleó sin NOE, utilizando un ángulo de punta optimizado, un retraso de reciclado de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirió un total de 6144 (6k) transiciones por espectro. Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  cuantitativa fueron procesados, integrados y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales utilizando programas informáticos patentados. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm utilizando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió referencias comparables incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno. Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La **densidad** se mide de acuerdo con la norma ISO 1183-187. La preparación de la muestra se realiza por moldeado por compresión de acuerdo con la norma ISO 1872-2:2007.

**Temperatura de fusión ( $T_m$ ) y temperatura de cristalización ( $T_c$ ):** se midieron por calorimetría diferencial de barrido

(DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. La DSC se lleva de acuerdo con la norma ISO 11357-3:1999 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de exploración de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210 °C. La temperatura de cristalización ( $T_c$ ) se determina a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión se determina a partir de la segunda etapa de calentamiento.

**La temperatura de transición vítrea  $T_g$  y el módulo de almacenamiento  $G'$  (23 °C)** se determinan por análisis mecánico dinámico de acuerdo con la norma ISO 6721-7. Las mediciones se realizan en modo torsión o en muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm<sup>3</sup>) entre -100 °C y +150 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

#### Resistencia de sellado en caliente:

La resistencia de sellado en caliente se determina en un J&B Hot Tack Tester con una película de 50 µm de grosor con los siguientes parámetros adicionales:

|                              |                       |
|------------------------------|-----------------------|
| Anchura de espécimen:        | 25,4 mm               |
| Presión de sellado:          | 0,3 N/mm <sup>2</sup> |
| Tiempo de sellado:           | 0,5 s                 |
| Tiempo de enfriamiento:      | 99 s                  |
| Velocidad de pelado:         | 200 mm/s              |
| Temperatura de inicio:       | 90 °C                 |
| Temperatura de finalización: | 140 °C                |
| Aumentos:                    | 10 °C                 |

La resistencia de sellado en caliente máxima, es decir, el máximo de un diagrama de fuerza/temperatura se determina y se informa.

**Temperatura de inicio de sellado en caliente:** se determina a partir de la curva de sellado en caliente en el punto donde la fuerza excede 1 N.

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

**Módulo de flexión:** El módulo de flexión se determinó en flexión de 3 puntos de acuerdo con la norma ISO 178 en barras de prueba de 80x10x4 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección a 23 °C de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2.

## 2. Ejemplos

### Preparación del catalizador

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

#### Productos químicos usados:

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

### Preparación de un compuesto alcoxi de Mg

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

**Preparación del componente catalizador sólido**

- 5 Se añadieron 20,3 kg de  $\text{TiCl}_4$  y 1,1 kg de tolueno a un reactor de acero inoxidable de 20 l. Mezclando a 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0 °C, se añadieron 14,5 kg del compuesto alcoxi de Mg preparado en el ejemplo 1 durante 1,5 horas. Se añadieron 1,7 l de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano y después de 1 hora de mezclado a 0 °C, la temperatura de la emulsión formada se elevó a 90 °C en 1 hora. Después de 30 minutos se detuvo la mezcla, las gotas de catalizador se solidificaron y las partículas de catalizador formadas se dejaron sedimentar. Después de sedimentar (1 hora), el líquido sobrenadante se extrajo por sifón. A continuación, las partículas de catalizador se lavaron con 45 kg de tolueno a 90 °C durante 20 minutos seguido de dos lavados de heptano (30 kg, 15 min). Durante el primer lavado con heptano, la temperatura se redujo a 50 °C y durante el segundo lavado a temperatura ambiente.

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

**Tabla 1:** Preparación de RAHECO

|                   |              | <b>RAHECO</b> |
|-------------------|--------------|---------------|
| Prepolimerización |              |               |
| TEAL/Ti           | [mol/mol]    | 210           |
| TEAL/donador      | [mol/mol]    | 6,95          |
| Temperatura       | [°C]         | 20            |
| tiempo de res.    | [h]          | 0,38          |
| <b>Bucle</b>      |              |               |
| Temperatura       | [°C]         | 70            |
| Presión           | [kPa]        | 5000          |
| División          | [%]          | 35            |
| Relación H2/C3    | [mol/kmol]   | 1,7           |
| Relación C2/C3    | [mol/kmol]   | 4,5           |
| MFR <sub>2</sub>  | [g/10 min]   | 8,0           |
| XCS               | [% en peso]  | 6,5           |
| Contenido C2      | [% en moles] | 3,7           |
| <b>GPR 1</b>      |              |               |
| Temperatura       | [°C]         | 80            |
| Presión           | [kPa]        | 2800          |
| División          | [%]          | 52            |
| Relación H2/C3    | [mol/kmol]   | 21,5          |
| Relación C2/C3    | [mol/kmol]   | 28,1          |
| MFR <sub>2</sub>  | [g/10 min]   | 8,0           |
| XCS               | [% en peso]  | 7,5           |
| Contenido C2      | [% en moles] | 5,9           |
| <b>GPR 2</b>      |              |               |
| Temperatura       | [°C]         | 75            |
| Presión           | [kPa]        | 2600          |
| División          | [%]          | 13            |
| Relación C2/C3    | [mol/kmol]   | 490           |
| Relación H2/C2    | [mol/kmol]   | 530           |
| MFR <sub>2</sub>  | [g/10 min]   | 7,0           |
| XCS               | [% en peso]  | 20,0          |
| IV (XCS)          | [dl/g]       | 1,5           |
| C2 (XCS)          | [% en moles] | 40,3          |
| Contenido C2      | [% en moles] | 11,5          |

(continuación)

|                  |                                | RAHECO |
|------------------|--------------------------------|--------|
| C2               | etileno                        |        |
| Relación H2/C3   | relación hidrógeno/propileno   |        |
| Relación C2/C3   | relación etileno/hidrógeno     |        |
| 1/2 GPR          | 1er/2º reactor de fase gaseosa |        |
| Bucle            | reactor de bucle               |        |
| MFR <sub>2</sub> | MFR (230 °C/2,16 kg)           |        |

El RAHECO1 y el RAHECO2 se mezclaron en un extrusor de doble husillo con 0,2 % en peso de Irganox B225 (mezcla 1:1 de Irganox 1010 (Pentaeritritil-tetrakis (3-(3',5'-di-terc-butil-4- hidroxitoluil)-propionato y tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato(fosfito) de BASF AG, Alemania) y 0,1 % en peso de estearato de calcio.

### Preparación de la composición (C)

#### Ejemplo IE1 (inventivo)

El 95 % en peso de RAHECO1 y el 5 % en peso del copolímero de etileno-octeno Queo 8230 de Borealis se combinaron en fusión en un extrusor de doble husillo corrotatorio. La mezcla fundida de polímero se descargó y se convirtió en gránulos.

#### Ejemplo IE2 (inventivo)

El 83 % en peso de RAHECO1 y el 17 % en peso del copolímero de etileno-octeno Queo 8230 de Borealis se combinaron en fusión en un extrusor de doble husillo corrotatorio. La mezcla fundida de polímero se descargó y se convirtió en gránulos.

**Tabla 2:** Propiedades de ejemplos comparativos e inventivos

|                                                                                                                                                                                                                                       |              | CE1   | IE1   | IE2   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------|-------|-------|
| RAHECO                                                                                                                                                                                                                                | [% en peso]  | 100   | 95    | 83    |
| PL                                                                                                                                                                                                                                    | [% en peso]  | 0     | 5     | 17    |
| MFR <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                      | [g/10 min]   | 7,0   | 7,8   | 10,0  |
| XCS                                                                                                                                                                                                                                   | [% en peso]  | 20,0  | 22,0  | 32,3  |
| IV (XCS)                                                                                                                                                                                                                              | [dl/g]       | 1,5   | 1,3   | 1,2   |
| Contenido C3                                                                                                                                                                                                                          | [% en peso]  | 88,5  | 84,1  | 73,5  |
| C2 (XCS)                                                                                                                                                                                                                              | [% en moles] | 40,3  | 42,4  | 47,6  |
| Tm                                                                                                                                                                                                                                    | [°C]         | 140   | 140   | 140   |
| Tc                                                                                                                                                                                                                                    | [°C]         | 102   | 101   | 100   |
| G' (23 °C)                                                                                                                                                                                                                            | [MPa]        | 417   | 342   | 275   |
| Tg(1) de (M)                                                                                                                                                                                                                          | [°C]         | -4,0  | -     | -     |
| Tg(2) de (E)                                                                                                                                                                                                                          | [°C]         | -54,0 | -     | -     |
| Tg(1)'                                                                                                                                                                                                                                | [°C]         | -     | -5,3  | -4,8  |
| Tg(2)'                                                                                                                                                                                                                                | [°C]         | -     | -50,0 | -50,0 |
| Módulo flex.                                                                                                                                                                                                                          | [MPa]        | 550   | 500   | 450   |
| Turbidez (película)                                                                                                                                                                                                                   | [%]          | 3,0   | 1,2   | 1,3   |
| Resistencia de sellado en caliente                                                                                                                                                                                                    | [°C]         | 2,24  | 3,29  | 2,70  |
| Temperatura de sellado en caliente                                                                                                                                                                                                    | [°C]         | 112   | 107   | 98    |
| MFR <sub>2</sub> MFR(230 °C/2,16 kg)                                                                                                                                                                                                  |              |       |       |       |
| PL es el copolímero de etileno-octeno Queo 8230 de Borealis que tiene una densidad de 0,882 g/cm <sup>3</sup> , un índice de fluidez MFR <sub>2</sub> (190 °C/2,16 kg) de 30 g/10 min y un contenido de 1-octeno del 17,0 % en moles. |              |       |       |       |

## REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno (C), que comprende

- 5 i) un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en dicha matriz (M),  
y  
10 ii) un plastómero (PL) que es un copolímero de etileno y al menos una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{20}$  que tiene una densidad por debajo de  $0,900 \text{ g/cm}^3$ .

2. Composición de polipropileno (C) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición de polipropileno (C) tiene al menos dos temperaturas de transición vítrea  $Tg(1)$  y  $Tg(2)$ , refiriéndose la primera temperatura de transición vítrea  $Tg(1)$  a la matriz (M) mientras que la segunda temperatura de transición vítrea  $Tg(2)$  se refiere al copolímero de propileno elastomérico dispersado (E), en donde además la segunda temperatura de transición vítrea cumple la inecuación (I),

$$Tg(2) > 9,0 - 2,0 \times C(XCS) \quad (II)$$

20 en donde

$Tg(2)$  es la segunda temperatura de transición vítrea de la composición de polipropileno (C) y  $C(XCS)$  es el contenido de comonomero [en % en moles] de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno (C).

3. Composición de polipropileno (C) de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que tiene al menos dos temperaturas de transición vítrea  $Tg(1)'$  y  $Tg(2)'$ , en donde la segunda temperatura de transición vítrea cumple la inecuación (II),

$$Tg(2)' > 10,0 - 1,8 \times C(XCS)' \quad (I)$$

en donde

30  $Tg(2)'$  es la segunda temperatura de transición vítrea de la composición de polipropileno (C) y  $C(XCS)'$  es el contenido de propileno [en % en moles] de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno (C).

4. Composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el índice de fluidez  $MFR_2$  ( $230^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$ ), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, de la composición de polipropileno (C) está en el intervalo de 1,0 a 30 g/10 min.

5. Composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polipropileno (C) tiene

- 40 i) un contenido soluble en xileno (XCS) en el intervalo del 10,0 al 45,0 % en peso y/o  
ii) un contenido de propileno en el intervalo del 65,0 al 96,0 % en moles.

6. Composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polipropileno (C) tiene una temperatura de fusión de al menos  $135^\circ\text{C}$ .

7. Composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polipropileno (C) tiene

- 50 i) un módulo de flexión, medido de acuerdo con la norma ISO 178, por debajo de 600 MPa y/o  
ii) una opacidad de acuerdo con la norma ASTM D 1300-00 medida en una película colada de  $50 \mu\text{m}$  de grosor por debajo del 3,0 %.

8. Composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polipropileno (C) tiene una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a  $135^\circ\text{C}$ ) del contenido soluble en xileno (XCS) en el intervalo de 0,7 a  $2,0 \text{ dl/g}$ .

9. Composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende del 60 al 99 % en peso del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y del 1 al 40 % en peso del plastómero (PL).

10. Composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los comonomeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y/o los comonomeros del copolímero de propileno elastomérico (E) son etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_8$ .

11. Composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una

segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y los contenidos de comonomero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) cumplen la inecuación (III),

$$\frac{Co(RPP)}{Co(RPP1)} \geq 0,8 \quad (III),$$

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

10 12. Composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

- a) un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 2,0 a 25,0 g/10 min y/o
- 15 b) un contenido soluble en xileno (XCS) en el intervalo del 10,0 al 40,0 % en peso, preferentemente teniendo un contenido de comonomero por debajo del 50,0 % en moles y/o
- c) un contenido de comonomero en el intervalo del 1,5 al 20,0 % en moles.

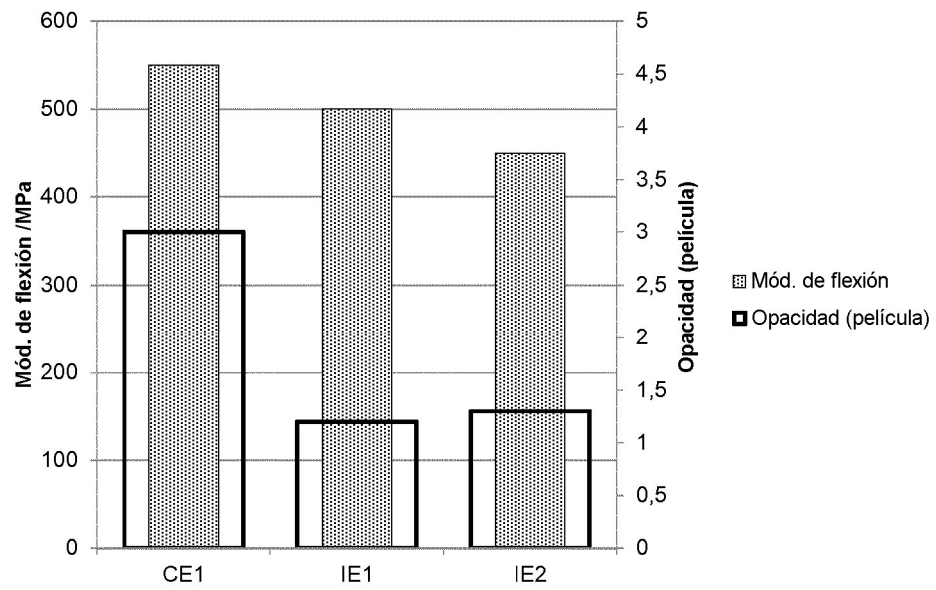
20 13. Composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el comonomero del plastómero (PL) es 1-octeno.

14. Composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el plastómero (PL) tiene un índice de fluidez MFR (190 °C/2,16 kg), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, por debajo de 50 g/10 min.

25 15. Película, que comprende la composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

30 16. Un proceso de polimerización para producir la composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende las etapas de

- a) proporcionar un plastómero (PL) que es un copolímero de etileno y al menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>,
- b) polimerizar en un primer reactor (R1) propileno y etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, obteniendo una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),
- 35 c) transferir la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) a un segundo reactor (R2),
- d) polimerizar en dicho segundo reactor (R2) en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) propileno y etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, obteniendo una segunda fracción de copolímero aleatorio (R-PP2), formando dicha primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero aleatorio (R-PP2) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
- e) transferir dicho copolímero de propileno aleatorio (R-PP) a un tercer reactor (R3),
- 40 f) polimerizar en dicho tercer reactor (R3) en presencia del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) propileno y/o una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, obteniendo una tercera fracción de polímero, siendo dicha fracción de polímero el copolímero elastomérico (E), formando dicho copolímero de propileno (R-PP) y dicho copolímero de propileno elastomérico (E) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),
- 45 g) combinar en fusión el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) obtenido en la etapa f) con el plastómero (PL) de la etapa a).



**Fig. 1:** Módulo de flexión y opacidad de la película de los ejemplos inventivos y comparativos