



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 710**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04724002 .3**

96 Fecha de presentación : **29.03.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1608703**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.12.2005**

54 Título: **Composiciones de poliolefina resistentes al impacto.**

30 Prioridad: **03.04.2003 EP 03007669**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.10.2011

73 Titular/es: **BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L.**
Via Pergolesi 25
20124 Milano, IT

72 Inventor/es: **News, Jean;**
Massari, Paola y
Zimmermann, Hans-Jürgen

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 365 710 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

Composiciones de poliolefina resistentes al impacto

5 La presente invención se refiere a composiciones de poliolefina resistentes al impacto y al proceso para su obtención.

Ya es conocido que el polipropileno isotáctico, a pesar de poseer una combinación excepcional de propiedades excelentes, adolece del inconveniente de una resistencia insuficiente al impacto a temperaturas relativamente bajas.

10 Según las enseñanzas de la técnica anterior es posible obviar este inconveniente sin afectar sensiblemente las demás propiedades del polímero modificando el proceso de síntesis o mezclándolo con cauchos.

15 Después de haber polimerizado el propileno para formar un polímero isotáctico, la modificación del proceso de síntesis consiste en copolimerizar mezclas de etileno y propileno en presencia del polímero isotáctico. Los procesos y composiciones representativos de la técnica anterior se han descrito en las patentes US-3,200,173, 3,629,368 y 3,670,053, en la solicitud de patente europea nº 0077532 y en la patente US-6,313,227.

20 Ahora se ha encontrado que es posible obtener composiciones de polipropileno con un equilibrio especialmente ventajoso de propiedades, en particular una rigidez elevada y buena resistencia al impacto, realizando dos etapas de polimerización. En el primer paso se polimeriza o copolimeriza el propileno con cantidades menores de de comonomero o comonomeros y en el segundo paso se copolimerizan las mezclas de etileno/ α -olefina(s) en presencia del polímero de propileno obtenido en el primer paso.

25 La presente invención se refiere, pues, a una composición de polímero de olefina que contiene (en peso, a menos que se indique otra cosa):

30 A) 60-95%, con preferencia 65-90% de un homopolímero de propileno, o un copolímero de propileno que contiene un 3% o menos de etileno o α -olefina(s) C₄-C₁₀ o de combinaciones de los mismos, dichos homopolímero o copolímero tienen un valor del índice de polidispersidad (P.I.) de 4,6 a 10, con preferencia de 5,1 a 8 y un contenido de pentadas isotácticas (mmmm), medidas por RMN-C¹³ de la fracción insoluble en xileno a 25°C, superior al 98 % molar, con preferencia del 98,5 al 99,5 % molar;

35 B) 5-40%, con preferencia 10-35% de un copolímero de etileno que contiene del 40% al 70%, con preferencia del 47 al 62% de propileno o α -olefina(s) C₄-C₁₀ o de combinaciones de los mismos y opcionalmente porciones menores de un dieno;

40 dicha composición tiene un perfil de fraccionamiento de elución con aumento de la (TREF), obtenido por fraccionamiento en xileno y recogida de las fracciones a temperaturas de 40°C, 80°C y 90°C, en las que el contenido de etileno Y de la fracción recogida a 90°C cumple la ecuación siguiente (I):

$$Y \leq -0,8 + 0,035X + 0,0091X^2$$

45 en la que X es el contenido de etileno de la fracción recogida a 40°C y tanto X como Y se expresan en porcentaje en peso (referido a las fracciones correspondientes) y tiene un valor de viscosidad intrínseca $[\eta]$ de la fracción soluble en xileno a 25°C comprendido entre 1,8 y 4,2 dl/g, con preferencia entre 2 y 4,2 dl/g, con mayor preferencia entre 2,3 y 3,8.

Las propiedades especialmente preferidas de la composición de la presente invención son:

50 - una distribución de pesos moleculares del componente (A), expresada como proporción Mw/Mn, medida por cromatografía GPC, igual o superior a 7, en particular entre 7 y 20;
 - un valor de la proporción Mz/Mw del componente (A), medida por GPC, igual o superior a 3,6, en particular entre 3,6 y 7;
 55 - un módulo de elasticidad en flexión de 900 a 2000 MPa, con mayor preferencia de 1100 a 1700 MPa;
 - un índice de fluidez (MFR) de 0,5 a 45 g/10 min, con mayor preferencia de 2 a 35 g/10 min (medido en las condiciones L, a saber 230°C, peso aplicado = 2,16 kg).

La cantidad total de etileno copolimerizado se sitúa con preferencia entre el 1,5 y el 24% en peso.

60 Tal como se ha dicho previamente, las composiciones de la presente invención pueden obtenerse por un proceso de polimerización que consta por lo menos de dos pasos, en el primer paso se polimerizan los monómero(s) relevantes para formar el componente (A) y en el o en los pasos siguientes se polimerizan las mezclas de etileno-propileno, etileno-propileno y una o más α -olefina(s) C₄-C₁₀, etileno y una o más α -olefina(s) C₄-C₁₀ y, opcionalmente, un dieno para formar el componente (B).
 65

La presente invención se refiere, pues, también a un proceso para obtener las composiciones mencionadas previamente por una polimerización sucesiva, que consta por lo menos de dos pasos sucesivos, en la que los componentes (A) y (B) se obtienen en pasos sucesivos separados, trabajando en cada paso, excepto en el primer paso, en presencia del polímero formado y el catalizador empleado en el paso anterior. El catalizador se añade
5 solamente en el primer paso, sin embargo, su actividad es tal que permanece activo en todos los pasos siguientes. El componente (A) se obtiene con preferencia en un solo paso de polimerización.

El componente (A) se obtiene antes que el componente (B).

10 La polimerización puede tener lugar en fase líquida, en fase gaseosa o en fase líquida-gaseosa.

Por ejemplo, es posible efectuar el paso de la polimerización del propileno empleando como diluyente el propileno líquido y el siguiente paso de copolimerización en fase gaseosa, sin pasos intermedios, excepto para la desgasificación parcial del propileno.

15 Los ejemplos de reactores idóneos son los reactores agitados que trabajan en modo continuo, los reactores de bucle (loop reactors), los reactores de lecho fluidizado o los reactores de lecho pulverulento agitados horizontal o verticalmente. Obviamente, la reacción puede llevarse también a cabo en un gran número de reactores conectados en serie.

20 Es posible llevar a cabo la polimerización en una cascada de reactores agitados en fase gaseosa, que están conectados en serie y en los que el lecho pulverulento de reacción se mantiene en movimiento mediante un agitador vertical. El lecho de reacción está formado por lo general por el polímero, que se polimeriza en el reactor correspondiente.

25 La polimerización del propileno para formar el componente (A) puede realizarse en presencia de etileno y/o una o más α -olefina(s) C₄-C₁₀, por ejemplo buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1 y octeno-1 o combinaciones de los mismos.

30 Tal como se ha dicho previamente, la copolimerización de etileno con propileno (preferida) y/u otras α -olefina(s) C₄-C₁₀ para formar el componente (B) puede realizarse en presencia de un dieno, conjugado o no, por ejemplo el butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno y etilideno-norborneno-1. El dieno, si está presente, lo estará normalmente en una cantidad del 0,5 al 10% en peso con respecto al peso de (B).

35 El tiempo, la presión y la temperatura de reacción relativos a los pasos de polimerización no son críticos, sin embargo, lo mejor es que la temperatura se sitúe entre 20 y 150°C, en particular entre 50 y 100°C. La presión puede ser la atmosférica o superior.

La regulación del peso molecular se efectúa empleando reguladores ya conocidos, en especial el hidrógeno.

40 Las composiciones de la presente invención pueden obtenerse también en un proceso de polimerización en fase gaseosa, que se lleva a cabo por lo menos dos zonas de polimerización interconectadas. Este tipo de proceso se ilustra en la solicitud de patente europea 782 587.

45 En detalle, el proceso recién mencionado consiste en alimentar uno o más monómeros a dichas zonas de polimerización en presencia de un catalizador en condiciones de reacción y recoger el producto polimérico de dichas zonas de polimerización. En este proceso, las partículas crecientes del polímero fluyen hacia arriba a través de una de dichas zonas de polimerización (la primera) (elevadora, "riser") en condiciones de fluidización rápida, abandonan dicha zona elevadora y entran en otra zona de polimerización (la segunda) (descendente, "downcomer"), fluyen a
50 través de ella en sentido descendente y en forma densificada por acción de la gravedad, abandonan dicha zona descendente y se reintroducen en la zona elevadora, con lo cual se establece una circulación de polímero entre la zona elevadora y la zona descendente.

55 En la zona descendente se alcanzan valores elevados de densidad del sólido, que se aproximan a la densidad aparente del polímero. Una ganancia positiva de presión puede obtenerse, pues, a lo largo de la dirección del flujo, de modo que resulta posible reintroduce el polímero dentro de la zona elevadora sin necesidad de medios mecánicos especiales. De este modo se establece una circulación en "bucle", que se define con el equilibrio de presiones entre las dos zonas de polimerización y con la pérdida de carga introducida en el sistema.

60 En general, el estado de fluidización rápida se establece en la zona elevadora alimentando una mezcla gaseosa, formada por los monómeros relevantes, a dicha zona elevadora. Es preferible que la alimentación de la mezcla gaseosa se efectúe por debajo del punto de reintroducción del polímero en dicha zona elevadora empleando, si procede, un medio distribuir de gases. La velocidad del gas de transporte dentro de la zona elevadora es mayor que la velocidad de transporte en las condiciones de trabajo, situándose con preferencia entre 2 y 15 m/s.

65

En general, el polímero y la mezcla gaseosa que abandona la zona elevadora se conducen hasta una zona de separación de sólidos y gases. La separación de sólidos y gases puede efectuarse mediante dispositivos convencionales de separación. Desde la zona de separación, el polímero entra en zona descendente. La mezcla gaseosa que sale de la zona de separación se comprime, se enfría y se transfiere, si fuera conveniente con la adición de monómeros de la estructura y/o reguladores de peso molecular, hacia la zona elevadora. La transferencia puede efectuarse mediante una línea de reciclado para la mezcla gaseosa.

El control del polímero que circula entre las dos zonas de polimerización puede efectuarse midiendo o calibrando la cantidad de polímero que sale de la zona descendente empleando medio apropiados de control de flujo de sólidos, por ejemplo válvulas mecánicas.

Los parámetros de trabajo, por ejemplo la temperatura, son los habituales en los procesos de polimerización de olefinas en fase gaseosa, por ejemplo entre 50 y 120°C.

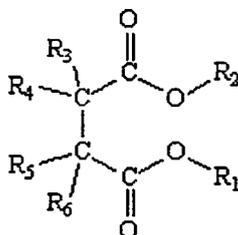
Este proceso puede llevarse a cabo con una presión de trabajo entre 0,5 y 10 MPa, con preferencia entre 1,5 y 6 MPa.

De modo ventajoso, se mantienen uno o más gases inertes en las zonas de polimerización, en cantidades tales que la suma de las presiones parciales del gas inerte se sitúe con preferencia entre el 5 y el 80 % de la presión total de los gases. El gas inerte puede ser nitrógeno o propano, por ejemplo.

Los diversos catalizadores se alimentan a la zona elevadora por cualquier punto de la misma. Sin embargo, pueden alimentarse también en cualquier punto de la zona descendente. El catalizador puede estar presente en cualquier estado físico, por consiguiente pueden utilizarse catalizadores en estado sólido o líquido.

El catalizador de polimerización es un catalizador Ziegler-Natta que contiene un componente catalizador sólido formado por:

a) Mg, Ti y halógeno y dador de electrones elegido entre los succinatos, con preferencia entre los succinatos de la siguiente fórmula (I):



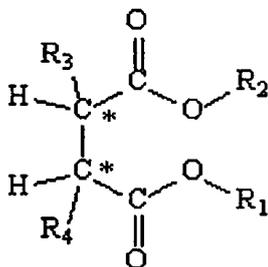
en la que los restos R_1 y R_2 son iguales entre sí o diferentes entre sí y significan un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, que opcionalmente contiene heteroátomos; los restos de R_3 a R_6 son iguales entre sí o diferentes entre sí y significan hidrógeno o un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, que opcionalmente contiene heteroátomos y los restos de R_3 a R_6 que se unen al mismo átomo de carbono pueden formar juntos un ciclo; con la condición de que si de R_3 a R_5 son hidrógeno al mismo tiempo, entonces R_6 sea un resto elegido entre grupos alquilos primarios ramificados, secundarios o terciarios, grupos cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal que tiene por lo menos cuatro átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos;

b) un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente (pero con preferencia),
c) uno o más compuestos dadores de electrones (dadores externos).

Otros catalizadores son los catalizadores Ziegler-Natta ya definidos previamente, pero, en los que el componente catalizador sólido (a) contiene, además de los Mg, Ti y halógeno ya mencionados, por lo menos dos compuestos dadores de electrones, dicho componente catalizador se caracteriza por el hecho de que por lo menos uno de los compuestos dadores de electrones, que está presente en una cantidad del 15 al 50% molar con respecto a la cantidad total de dadores, se elige entre los ésteres de ácidos succínicos que no son extraíbles, en las condiciones descritas a continuación, en más del 20% molar y por lo menos otro compuesto dador de electrones, que es extraíble, en las mismas condiciones, en más del 30% molar.

Los ésteres de ácidos succínicos no extraíbles en más del 20% molar se definen como succinatos no extraíbles. Los compuestos dadores de electrones extraíbles en más del 30% molar se definen como compuestos extraíbles dadores de electrones. Con preferencia, la cantidad de succinatos no extraíbles se sitúa entre el 20 y el 45 y con mayor preferencia entre el 22 el 40% molar con respecto a la cantidad total de los compuestos dadores de

electrones. Entre los succinatos extraíbles mencionados previamente, son especialmente preferidos los succinatos de la siguiente fórmula (II):



5 en la que los restos R_1 y R_2 son iguales entre sí o diferentes entre sí y significan un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, que opcionalmente contiene heteroátomos; los restos de R_3 y R_4 son iguales entre sí o diferentes entre sí y significan un grupo alquilo C_1 - C_{20} , cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, que opcionalmente contiene heteroátomos, con la condición de que por lo menos uno de ellos sea alquilo ramificado; dichos compuestos son, con respecto a los átomos de carbono asimétricos identificados en la estructura de la fórmula (II), estereoisómeros del tipo (S,R) o (R,S) que están presentes en formas puras o en mezclas.

15 Entre los compuestos extraíbles dadores de electrones son especialmente preferidos los ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos orgánicos, por ejemplo benzoatos, malonatos, ftalatos y succinatos.

Son preferidos los ftalatos de alquilo.

El ensayo de extractabilidad se lleva a cabo del modo siguiente.

20

A. Obtención del componente catalizador sólido

25 En un matraz de fondo redondo, cuatro bocas y 500 ml de capacidad, purgado con nitrógeno, se introducen a 0°C 250 ml de TiCl_4 . Se introducen con agitación 10,0 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ microesferoidal (obtenido con arreglo al método descrito en el ej. 2 de la patente US-4,399,054 pero trabajando a 3.000 rpm en lugar de 10.000). Se añaden también 4,4 mmoles del compuesto dador de electrones elegido.

30 Se eleva la temperatura a 100°C y se mantiene esta temperatura durante 120 min. Después se interrumpe la agitación, se deja sedimentar el producto sólido y se saca el líquido sobrenadante por efecto sifón.

35 Se añaden 250 ml de TiCl_4 fresco. Se hace reaccionar la mezcla a 120°C durante 60 min con agitación y después se saca el líquido sobrenadante por efecto sifón. Se lava el sólido (A) seis veces con hexano anhidro (6 x 100 ml) a 60°C , se seca con vacío y se analiza para determinar cuantitativamente el Mg y el compuesto dador de electrones. De este modo se puede determinar la proporción entre el compuesto dador de electrones y el Mg (proporción A).

35

B. Tratamiento del sólido A

40 En un reactor de vidrio de 250 ml, provisto de encamisado, agitador y septo de filtración se introducen en atmósfera de nitrógeno 190 ml de n-hexano anhidro, 19 mmoles de AlEt_3 y 2 g del componente catalizador preparado del modo descrito en A. Se calienta la mezcla a 60°C durante 1 hora con agitación (velocidad de agitación = 400 rpm). Pasado este tiempo se filtra la mezcla, se lava cuatro veces con n-hexano a 60°C y finalmente se seca con vacío a 30°C durante 4 horas. Después se analiza el sólido para determinar cuantitativamente el Mg y el compuesto dador de electrones. De este modo se puede determinar la proporción entre el compuesto dador de electrones y el Mg (proporción B).

45

La extractabilidad del compuesto dador de electrones se calcula con arreglo a la fórmula siguiente: % comp. dador de elec. extraído = (proporción A-proporción B)/proporción A.

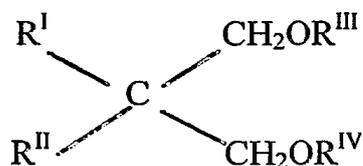
50 Los ejemplos preferidos de succinatos que se pueden utilizar en dichos componentes catalizadores son: el 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de dietilo, 2,2-sec-butil-3-metilsuccinato de dietilo, 2-(3,3,3-trifluorpropil)-3-metilsuccinato de dietilo, 2,3-bis(2-etilbutil)succinato de dietilo, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de dietilo, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de dietilo, 2,3-dibencilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dietilo, 2,3-di-t-butilsuccinato de dietilo, 2,3-diisobutilsuccinato de dietilo, 2,3-dineopentilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopentilsuccinato de dietilo, 2,3-(1-trifluorometil-etil)succinato de dietilo, 2,3-(9-fluorenil)succinato de dietilo, 2-isopropil-3-isobutilsuccinato de dietilo, 2-t-butil-3-isopropilsuccinato de dietilo, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de dietilo, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de

55

dietilo, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de dietilo, 2,2,3,3-tetrametilsuccinato de dietilo, 2,2,3,3-tetraetilsuccinato de dietilo, 2,2,3,3-tetrapropilsuccinato de dietilo, 2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de diisobutilo, 2,2-sec-butil-3-metilsuccinato de diisobutilo, 2-(3,3,3-trifluorpropil)-3-metilsuccinato de diisobutilo, 2,3-bis(2-etilbutil)succinato de diisobutilo, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de diisobutilo, 2,3-dibencilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diisopropilsuccinato de diisobutilo, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de diisobutilo, 2,3-di-t-butilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diisobutilsuccinato de diisobutilo, 2,3-dineopentilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diisopentilsuccinato de diisobutilo, 2,3-(1,1,1-trifluor-2-propil)succinato de diisobutilo, 2,3-n-propilsuccinato de diisobutilo, 2,3-(9-fluorenil)succinato de diisobutilo, 2-isopropil-3-i-butilsuccinato de diisobutilo, 2-tert-butil-3-i-propilsuccinato de diisobutilo, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de diisobutilo, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de diisobutilo, 2-n-propil-3-(ciclohexilmetil)succinato de diisobutilo, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de diisobutilo, 2,2,3,3-tetrametilsuccinato de diisobutilo, 2,2,3,3-tetraetilsuccinato de diisobutilo, 2,2,3,3-tetrapropilsuccinato de diisobutilo, 2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato de diisobutilo, 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de dineopentilo, 2,2-di-sec-butil-3-metilsuccinato de dineopentilo, 2-(3,3,3-trifluorpropil)-3-metilsuccinato de dineopentilo, 2,3 bis(2-etilbutil)succinato de dineopentilo, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de dineopentilo, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de dineopentilo, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de dineopentilo, 2,3-dibencilsuccinato de dineopentilo, 2,3-diisopropilo succinato de dineopentilo, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dineopentilo, 2,3-di-t-butilsuccinato de dineopentilo, 2,3-diisobutilsuccinato de dineopentilo, 2,3-dineopentilsuccinato de dineopentilo, 2,3-diisopentilsuccinato de dineopentilo, 2,3-(1,1,1-trifluor-2-propil)succinato de dineopentilo, 2,3-n-propilsuccinato de dineopentilo, 2,3(9-fluorenil)succinato de dineopentilo, 2-isopropil-3-isobutilsuccinato de dineopentilo, 2-t-butil-3-isopropilsuccinato de dineopentilo, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de dineopentilo, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de dineopentilo, 2-n-propil-3-(ciclohexilmetil)succinato de dineopentilo, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de dineopentilo, 2,2,3,3-tetrametilsuccinato de dineopentilo, 2,2,3,3-tetraetilsuccinato de dineopentilo, 2,2,3,3-tetrapropilsuccinato de dineopentilo, 2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato de dineopentilo. Son especialmente preferidos el 2,3-dibencilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,3-bis(ciclohexilmetil) succinato de dietilo, 2,3-diisobutilsuccinato de dietilo, 2,3-(1-trifluormetil-etil)succinato de dietilo, 2,3-dibencilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diisopropilsuccinato de diisobutilo, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de diisobutilo, 2,3-propilsuccinato de diisobutilo, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de dineopentilo, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de dineopentilo, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de dineopentilo, 2,3-dibencilsuccinato de dineopentilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dineopentilo, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dineopentilo, 2,3-diisobutilsuccinato de dineopentilo, 2,3-n-propilsuccinato de dineopentilo, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de dineopentilo.

El compuesto de alquil-Al (b) se elige con preferencia entre los compuestos de trialquil-aluminio, por ejemplo el trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible emplear mezclas de compuestos de trialquilaluminio con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, por ejemplo el $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$.

El dador externo (c) puede ser del mismo tipo o puede ser diferente de los succinatos de la fórmula (I) y (II). Los compuestos dadores externos de electrones idóneos incluyen a los compuestos de silicio, éteres, ésteres, por ejemplo los ftalatos, benzoatos, succinatos, también aquellos que tienen una estructura diferente de la fórmula (I) o (II), aminas, compuestos heterocíclicos y en especial la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, las cetonas y los 1,3-diéteres de la fórmula general (III):



en la que R^I y R^{II} son iguales o diferentes y significan restos alquilo C_1-C_{18} , cicloalquilo C_3-C_{18} o arilo C_7-C_{18} ; R^{III} y R^{IV} son iguales o diferentes y son restos alquilo C_1-C_4 ; o los 1,3-diéteres, cuyo átomo de carbono de la posición 2 forma parte de una estructura cíclica o policíclica, que contiene 5, 6 ó 7 átomos de carbono y contiene dos o tres insaturaciones.

Los éteres de este tipo se han descrito en las solicitudes de patente europea publicadas 361493 y 728769.

Un grupo especialmente preferido de compuestos dadores externos es el formado por los compuestos de silicio de la fórmula $R_a^7R_b^8Si(OR^9)_c$, en la que a y b son número entero de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma $(a+b+c)$ es 4; R^7 , R^8 y R^9 son grupos hidrocarburo C_1-C_{18} que opcionalmente contienen heteroátomos. Son especialmente preferidos los compuestos de silicio en los que a es 1, b es 1, c es 2, por lo menos uno de R^7 y R^8 se elige entre grupos alquilo ramificado, alquenoilo, alquenoilo, cicloalquilo o arilo de 3 a 10 átomos de carbono, que opcionalmente contienen heteroátomos y R^9 es un resto alquilo C_1-C_{10} , en particular el metilo. Los ejemplos de estos compuestos preferidos de silicio son el ciclohexilmetildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitopentildimetoxisilano, 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxisilano, (1,1,1-trifluor-2-propil)-2-etilpiperidinildimetoxi-

silano, 3,3,3-trifluorpropil-2-etilpiperidildimetoxisilano y (1,1,1-trifluor-2-propil)-metildimetoxisilano. Además son también preferidos los compuestos de silicio, en los que a es 0, c es 3, R⁸ es un grupo alquilo ramificado o cicloalquilo, que opcionalmente contiene heteroátomos y R⁹ es metilo. Los ejemplos de compuestos preferidos de silicio son el ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y t-hexiltrimetoxisilano.

5 Los ejemplos específicos especialmente preferidos de compuestos de silicio son el ciclohexilmetilmetildimetoxisilano y el dicitropildimetoxisilano.

10 El compuesto dador de electrones (c) se emplea con preferencia en una cantidad tal, que resulte una proporción molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto dador de electrones (c) comprendida entre 0,1 y 500, con mayor preferencia entre 1 y 300 y en particular entre 3 y 100.

15 Tal como se ha explicado previamente, además de los anteriores dadores de electrones, el componente catalizador sólido contiene Ti, Mg y halógeno. En particular, el componente catalizador contiene un compuesto de titanio, que tiene por lo menos un enlace Ti-halógeno y los compuestos dadores de electrones mencionados anteriormente está soportados sobre un haluro de Mg. El haluro de magnesio es con preferencia el MgCl₂ en forma activa, que ya es ampliamente conocido por la bibliografía técnica de patentes como soporte de los catalizadores de Ziegler-Natta. En las patentes US-4,298,713 y US-4,495,338 se describió en primer lugar el uso de estos compuestos para la catálisis de Ziegler-Natta. Por estas patentes se conoce que los dihaluros de magnesio en forma activa empleados como soporte o co-soporte de componentes de catalizadores de polimerización de olefinas se caracterizan en los espectros de rayos X porque la mayor parte de la línea intensa de difracción que aparece en el espectro del haluro no activo presenta una intensidad disminuida y se reemplaza por un halo, cuya intensidad máxima se desplaza hacia ángulos más bajos con respecto a los de la línea más intensa.

25 Los compuestos preferidos de titanio son el TiCl₄ y el TiCl₃; pueden utilizarse también haloalcoholatos de Ti de la fórmula Ti(OR)_n-yX_y, en la que n es la valencia del titanio, "y" es un número entre 1 y n, X es halógeno y R es un resto hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

30 La obtención del componente catalizador sólido puede efectuarse por varios métodos, bien conocidos y descritos en la técnica.

35 Según un método preferido, el componente catalizador sólido puede obtenerse por reacción de un compuesto de titanio de la fórmula Ti(OR)_n-yX_y, en la que n es la valencia del titanio, "y" es un número entre 1 y n, con preferencia TiCl₄, con un cloruro de magnesio derivado de un aducto de la fórmula MgCl₂-pROH, en la que p es un número entre 0,1 y 6, con preferencia entre 2 y 3,5 y R es un resto hidrocarburo que tiene 1-18 átomos de carbono. El aducto puede obtenerse de modo conveniente en forma esférica por mezclado de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte, inmisible en el aducto, se trabaja para ello con agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Después se enfría rápidamente la emulsión, lo cual provoca la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas.

40 Los ejemplos de aductos esféricos obtenidos con arreglo a este procedimiento se han descrito en las patentes US-4,399,054 y US-4,469,648. El aducto obtenido de este modo puede hacerse reaccionar directamente con el compuesto de Ti o puede someterse previamente a una desalcoholación controlada térmicamente (80-130°C) con el fin de generar un aducto, en el que el número de moles de alcohol es por lo general inferior a 3 y se sitúa con preferencia entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede realizarse suspendiendo el aducto (desalcoholado o tal cual) en TiCl₄ frío (por lo general a 0°C); se calienta la mezcla a 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con TiCl₄ puede efectuarse una o varias veces. El o los compuestos dadores de electrones pueden añadirse durante el tratamiento con TiCl₄.

50 Con independencia del método de obtención aplicado, la cantidad final del o de los compuestos dadores de electrones será con preferencia que la proporción molar con respecto al MgCl₂ se sitúe entre 0,01 y 1, con mayor preferencia entre 0,05 y 0,5.

55 Dichos componentes catalizadores y los catalizadores se han descrito en WO 00/63261, WO 01/57099 y WO 02/30998.

Los catalizadores pueden ponerse en contacto previamente con pequeñas cantidades de olefinas (prepolimerización).

60 Las composiciones de la presente invención pueden contener también aditivos que se emplean habitualmente en la técnica, por ejemplo antioxidantes, estabilizadores a la luz, estabilizadores al calor, agentes nucleantes, colorantes y cargas de relleno.

65 La adición de agentes nucleantes en particular aporta una mejora considerable en propiedades físico-químicas importantes, como son el módulo de elasticidad en flexión, la temperatura de distorsión por calor (HDT), la resistencia a la tracción en el límite elástico y la transparencia.

Los ejemplos típicos de agentes nucleantes son el benzoato de p-tert-butilo y las 1,3- y 2,4-dibencilidenosorbitas.

Los agentes nucleantes se añaden con preferencia a las composiciones de la presente invención en cantidades comprendidas entre el 0,05 y el 2% en peso, con mayor preferencia entre el 0,1 y el 1% en peso, porcentaje referido al peso total.

La adición de cargas de relleno inorgánicas, por ejemplo el talco, carbonato cálcico y fibras minerales, aporta también una mejora de algunas propiedades mecánicas, por ejemplo el módulo de elasticidad en flexión y la HDT. Además, el talco puede tener un efecto nucleante. Los detalles se presentan en los ejemplos siguientes, que se facilitan para ilustrar, no para limitar, la presente invención.

Los datos relativos a los materiales poliméricos de los ejemplos se determinan por los métodos que se describen a continuación.

- MFR: ASTM D 1238, condición L, 230°C, 2,16 Kg;
- viscosidad intrínseca $[\eta]$: medida en tetrahidronaftaleno a 135° C;
- Mn (peso molecular medio numérico), Mw (peso molecular medio ponderal) y Mz (peso molecular medio z): se mide por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC) en 1,2,4-triclorobenceno; en detalle, se preparan las muestras en una concentración de 70 mg/50 ml de 1,2,4-triclorobenceno estabilizado (250 µg/ml de BHT (n° de registro CAS: 128-37-0); se calientan las muestras a 170°C durante 2,5 horas para que se solubilizan; se efectúan las mediciones en un instrumento Waters GPCV2000 a 145°C con un caudal de 1,0 ml/min empleando el mismo disolvente estabilizado; se emplean tres columnas de Polymer Lab conectadas en serie (Pigel, ALS mezclado de 20 µm, 300 X 7,5 mm);
- contenido de etileno: se determina por espectroscopía IR;
- módulo de elasticidad en flexión: ISO 178;
- Izod: se mide con arreglo al método ISO 180/1A;
- energía de rotura: método Basell 17324 (ver a continuación); se emplean las mismas probetas y método de ensayo que para la determinación de la temperatura de transición dúctil/frágil (que se describe a continuación), pero en el caso actual se determina la energía requerida para romper las probetas a -20°C.

Determinación de la temperatura de transición dúctil/frágil (D/B)

Se determina con arreglo al método interno (de Basell) MA 17324, que se facilita, previa demanda.

Con arreglo a este método se determina la resistencia biaxial al impacto efectuando el impacto con un martillo percutor automático, controlado por un ordenador.

Las probetas circulares se preparan cortándolas manualmente con un punzón en forma circular (diámetro: 38 mm). Se acondicionan a 23°C y 50 % de humedad relativa (HR) por lo menos durante 12 horas y se colocan en un baño provisto de termostato, ajustado a la temperatura de ensayo durante 1 hora.

Se registra la curva de la fuerza frente al tiempo durante el impacto de un martillo percutor (5,3 kg, punzón semiesférico de diámetro 1/2") sobre una probeta circular que se apoya sobre un soporte circular. La máquina empleada es un aparato del tipo CEAST 6758/000, modelo n° 2.

La temperatura de transición D/B significa la temperatura, en la que el 50% de las probetas sufre una rotura frágil cuando se somete a dicho ensayo de impacto.

Las placas para la medición D/B, que tienen unas dimensiones de 127x127x1,5 mm, se preparan con arreglo al método siguiente.

La máquina de inyección es del tipo Negri Bossi™ (NB 90) con una fuerza de cierre de 90 toneladas. El molde es una placa rectangular (127x127x1,5 mm).

Los principales parámetros del proceso son los siguientes:

- presión posterior (bares): 20
- tiempo de inyección (s): 3
- presión máxima de inyección (MPa): 14
- presión hidráulica de inyección (MPa): 6-3
- primer presión hidráulica de contención (MPa): 4±2
- primer tiempo de contención (s): 3
- segunda presión hidráulica de contención (MPa): 3±2
- segundo tiempo de contención (s): 7
- tiempo de enfriamiento (s): 20
- temperatura de molde (°C): 60

La temperatura de fusión se sitúa entre 220 y 280°C.

Determinación del contenido de pentadas isotácticas

- 5 Se disuelven 50 mg de cada fracción insoluble en xileno en 0,5 ml de C₂D₂Cl₄. Se registran los espectros RMN-C¹³ en un instrumento Bruker DPX-400 (100,61 Mhz, pulsos de 90°, intervalo de 12 s entre pulsos). Se almacenan unos 3000 transientes de cada espectro; se emplea como referencia el pico de la pentada mmmm (21,8 ppm).

- 10 El análisis de la microestructura se lleva a cabo del modo descrito en la bibliografía técnica (Polymer 25, 1640, 1984, de Inoue, Y. y col. y Polymer 35, 339, 1994, de Chujo, R. y col.).

- 15 Índice de polidispersidad (PI): es la medición de la distribución de pesos moleculares del polímero. Para determinar el valor PI se determina la separación de módulos en valores bajos de módulo, p.ej. 500 Pa, a una temperatura de 200°C empleando un modelo de reómetro de placas paralelas RMS-800 suministrado por Rheometrics (USA), trabajando en una frecuencia de oscilación que se incrementa a razón de 0,01 rad/segundo hasta 100 rad/segundo. A partir del valor de separación de módulos se puede derivar el PI aplicando la ecuación siguiente:

$$PI = 54,6 \times (\text{separación de módulos})^{-1,76}$$

- 20 en la que la separación de módulos (MS) se define con la ecuación siguiente:

$$MS = (\text{frecuencia en } G' = 500 \text{ Pa}) / (\text{frecuencia en } G'' = 500 \text{ Pa})$$

en la que G' es el módulo de almacenaje y G'' es el módulo de pérdida.

- 25 Fracciones solubles e insolubles en xileno a 25°C: se disuelven 2,5 g de polímero en 250 ml de xileno a 135°C con agitación. Pasados 20 minutos se deja enfriar la solución a 25°C, continuando la agitación y después se deja sedimentar durante 30 minutos. Se filtra el precipitado con un papel de filtro, se concentra la solución con una corriente de nitrógeno y se seca el residuo con vacío a 80°C hasta alcanzar un peso constante. De este modo se puede calcular el porcentaje en peso de polímero soluble e insoluble a temperatura ambiente (25°C).

Fraccionamiento de elución aumentando la temperatura (TREF)

Se determina en xileno aplicando el método siguiente.

- 35 El reactor principal de fraccionamiento es un reactor de doble pared y 500 ml de capacidad. Por arriba se introduce un mezclador vibrador. Se puede introducir en el reactor el disolvente precalentado para el proceso de extracción a través de una tubería, que está situada en la salida inferior del reactor.

- 40 Se inicia el procedimiento TREF disolviendo 5 g de polímero en 400 ml de xileno hirviendo, estabilizado con 5 g/l de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol. Para precipitar el polímero se enfría la solución de modo lineal hasta 25°C, el enfriamiento se controla con un termostato que permite enfriar a razón de 10°C/h.

- 45 Primer paso. Se calienta la suspensión de cristales a la primera temperatura de elución (40°C, se agitan los cristales de polímero dentro del aparato mediante un agitador vibrador y se extraen durante 15 minutos. Se descarga el polímero en solución a través de la válvula inferior, al tiempo que los cristales restantes de polipropileno están en reposo dentro del extractor. Se vierte la solución sobre 800 ml de acetona fría (temperatura < 0°C) y se precipita el polímero eluido. Se filtran los precipitados en embudos Büchner (frita de vidrio del nº 3) y se lavan con acetona fría (<0°C). Se secan las fracciones aisladas de polímero a 100°C durante 4 - 5 horas con vacío y se pesan.

- 50 Paso siguiente. Se eleva la temperatura del extractor hasta la temperatura deseada y se introducen en el reactor de fraccionamiento 400 ml de xileno de la misma temperatura. Se extraen de nuevo los cristales restantes de polímero del aparato durante 15 minutos. Se descarga de nuevo la solución de polímero, se precipita el polímero disuelto y se filtra.

- 55 Se repite de nuevo este paso a la temperatura siguiente, etcétera, hasta aproximarse a los 125°C, el punto de ebullición del disolvente. A esta temperatura tiene que haberse extraído la totalidad del polímero.

Ejemplo 1 y ejemplos comparativos 1 y 2

- 60 Obtención del componente catalizador sólido

- 65 En un matraz redondo de cuatro bocas y 500 ml de capacidad, purgado con nitrógeno, se introducen 250 ml de TiCl₄ a 0°C. Con agitación se añaden 10,0 g de MgCl₂*2,8C₂H₅OH microesferoidal (preparado con arreglo al método descrito en el ej. 2 de la patente US-4,399,054, pero trabajando a 3000 rpm en lugar de 10000 rpm) y 7,4 mmoles de 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo. Se eleva la temperatura a 100°C y se mantiene durante 120 min. Se interrumpe la agitación, se deja sedimentar el producto sólido y se separa por efecto sifón el líquido sobrenadante. Se añaden 250

ml de TiCl_4 fresco. Se hace reaccionar la mezcla a 120°C durante 60 min y se saca por efecto sifón el líquido sobrenadante. Se lava el sólido seis veces con hexano anhidro (6 x 100 ml) a 60°C .

Sistema de catalizador y tratamiento de prepolimerización

- 5 Antes de introducirlo en los reactores de polimerización, se pone en contacto el componente catalizador sólido recién descrito a 12°C durante 24 minutos con trietil-aluminio (TEAL) y dicitlopentildimetoxisilano (DCPMS), en una cantidad tal que la proporción ponderal entre el TEAL y el componente catalizador sólido sea igual a 11 y la proporción ponderal TEAL/DCPMS sea igual a 4,4. El sistema de catalizador se somete seguidamente a una prepolimerización manteniéndolo en suspensión en propileno líquido a 20°C durante unos 5 minutos antes de introducirlo en el primer reactor de polimerización.

Polimerización

- 15 La polimerización se lleva a cabo de modo continuo en tres reactores conectados en serie, equipados con dispositivos para el trasvase de producto de un reactor del inmediatamente posterior. Los dos primeros reactores son reactores de fase líquida y el tercero es un reactor de fase gaseosa en lecho fluidizado. El componente (A) se obtiene en el primero y segundo reactores y el componente (B) se obtiene en el tercero.

- 20 Se emplea hidrógeno como regulador del peso molecular.

Se analiza la fase gaseosa (propileno, etileno e hidrógeno) en continuo por cromatografía de gases.

Al final de la operación se descarga el polvo y se seca con una corriente de nitrógeno.

- 25 Las principales condiciones de polimerización y los datos analíticos relativos a los polímeros producidos en los tres reactores se recogen en la tabla 1.

- 30 Después se introducen las partículas del polímero en un cilindro rotatorio, en el que se mezclan con un 0,2% en peso de Irganox B 225 (compuesto por un 50% de Irganox 1010 y un 50% de Irgafos 168), un 0,3% en peso de GMS90 (monoestearato de glicerina) y un 0,09% en peso de benzoato sódico, para obtener una composición nucleada. El Irganox 1010 recién mencionado es el tetrakis-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propanoato de pentaeritrito, mientras que el Irgafos 168 es el fosfito de tris(2,4-di-tert-butilfenilo).

- 35 Después se extruyen las partículas de polímero en atmósfera de nitrógeno en una extrusora de doble husillo, que gira con una velocidad de rotación de 250 rpm y a una temperatura de fusión de $200\text{--}250^\circ\text{C}$.

- 40 Las propiedades del polímero así obtenido se recogen en la tabla 2. En la misma tabla se recogen también las propiedades de dos composiciones de polímeros nucleados comparativos (ejemplos comp. 1 y 2), que tienen valores MFR, estructura heterofásica y composición muy similares.

La composición del polímero comparativo del ejemplo comp. 1 está formada por (todas las cantidades son en peso):

- 45 A) un 83,5% de un homopolímero de propileno que tiene un MFRL de 33 g/10 min, contenido insoluble en xileno de 98,8% y PI de 4,3;

B) un 16,5% de un copolímero de propileno/etileno que contiene un 45% de etileno; y un 0,3% de GMS90, un 0,12% de Irganox B225 y un 0,09% de benzoato sódico. Además, dicha composición de comparación contiene un 15,3% en peso de fracción soluble en xileno, que tiene un valor de viscosidad intrínseca de 2 y las propiedades siguientes:

- 50 - (mmmm) de la porción insoluble en xileno de (A): 99,1 % molar;
 - M_w/M_n de (A): 10,1;
 - M_z/M_w de (A): 3,5;
 - Y: 15,1 % en peso;
 - X: 37,7 % en peso.

- 55 La composición del polímero de comparación del ejemplo comp. 2 está formada por (todas las cantidades son en peso):

A) un 82% de un homopolímero de propileno que tiene un PI de 4,3;

B) un 18% de un copolímero de propileno/etileno que contiene un 50% de etileno;

- 60 y contiene un 0,3% de GMS90, un 0,12% de Irganox B225 y un 0,09% de benzoato sódico. Dicha composición de comparación contiene además un 16% en peso de fracción soluble en xileno, que tiene un valor de viscosidad intrínseca de 2,58 dl/g y tiene las propiedades siguientes:

- 65 - (mmmm) de la porción insoluble en xileno-insoluble de (A): 99,1% molar;
 - M_w/M_n de (A): 10,1;
 - M_z/M_w de (A): 3,5.

Tabla 1

polimerización		1 ^{er} reactor	2 ^o reactor	3 ^{er} reactor
temperatura	°C	70	70	80
presión	barg	40	40	18
tiempo de residencia	min	55	44	25
H ₂ masa	moles ppm	7426	6990	---
C ₂ ⁻ /C ₂ ⁻ + C ₃ ⁻	%	---	---	0,28
H ₂ /C ₂ ⁻	%	---	---	0,062
división	% en peso	64	17	19
Análisis del polímero				
MIL	dg/min	49,5	50,2	21
PI del componente (A)	--	--	6	--
C ₂ ⁻ (total) copolimerizado	% en peso	--	--	8,4
I.V. soluble en xileno (total)	dl/g	--	--	2,86
insolubles en xileno	% en peso	98,2	97,6	82,2
X.I. (mmmm) de (A)	% molar		98,8	
Mw/Mn de (A)			15,1	
Mz/Mw de (A)			4,7	
Y	% en peso			8,2
X	% en peso			41,2
C ₂ ⁻ copolimerizado de (B)	% en peso	--	--	45
Notas: H ₂ masa = concentración de hidrógeno en el monómero líquido; C ₂ ⁻ = etileno; C ₃ ⁻ = propileno; división = cantidad de polímero obtenido en el reactor en cuestión, referida al peso total; total = referido al peso total de la composición de polímero; I.V. = viscosidad intrínseca; X.I. (mmmm) = contenido de pentadas isotácticas en la fracción (A) insoluble en xileno a 25°C.				

Tabla 2

polímero del ejemplo	1 (nucleado)	comp. 1 (nucleado)	comp. 2 (nucleado)
MFR (g(10 [']))	21	21,3	21
PI(A)	6	4,3	4,3
módulo de elasticidad en flexión (MPa)	1544	1510	1426
IZOD a 23°C (kJ/m ²)	6,6	6	5,9
IZOD a 0°C (kJ/m ²)	5,2	3,8	4,6
IZOD a -10°C (kJ/m ²)	5	3,6	4,5
IZOD a -20°C (kJ/m ²)	4,4	3,8	4,4
energía de rotura a -20°C (J)	14,1	13,1	13,8
D/B (°C)	< -50	-47	< -50
Nota: D/B = temperatura de transición dúctil/frágil			

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero de olefina que contiene (en peso, a menos que se indique otra cosa):

5 A) 60 - 95% de un homopolímero de propileno, o un copolímero de propileno que contiene un 3% o menos de etileno o α -olefina(s) C_4 - C_{10} o de combinaciones de los mismos, dicho homopolímero o copolímero tiene un valor de índice de polidispersidad (P.I.) comprendido entre 4,6 y 10 y un contenido de pentadas isotácticas (mmmm), medido por RMN- C^{13} en la fracción insoluble en xileno a 25°C, superior al 98 % molar;

10 B) 5 - 40% de un copolímero de etileno que contiene del 40% al 70% de propileno o α -olefina(s) C_4 - C_{10} o de combinaciones de los mismos y opcionalmente cantidades menores de un dieno;

dicha composición tiene un perfil de fraccionamiento de elución con elevación de temperatura (TREF), obtenido por fraccionamiento en xileno y recogida de las fracciones a temperaturas de 40°C, 80°C y 90°C, en el que el contenido de etileno Y de las fracción recogidas a 90°C cumple la siguiente relación (I):

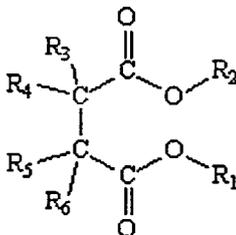
$$Y \leq -0,8 + 0,035X + 0,0091X^2$$

20 en la que X es el contenido de etileno de la fracción recogida a 40°C y tanto X como Y se expresan en porcentaje en peso y un valor de viscosidad intrínseca $[\eta]$ de la fracción soluble en xileno a 25°C comprendido entre 1,8 y 4,2 dl/g.

25 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente (A) tiene una distribución de pesos moleculares, expresada en forma de proporción Mw/Mn, medida por GPC, igual o superior a 7 y un valor de la proporción Mz/Mw, medida por GPC, igual o superior a 3,6.

30 3. Proceso de polimerización para la obtención de una composición de polímero de olefina de la reivindicación 1, que consiste por lo menos en dos pasos sucesivos; en el primer paso se polimerizan el o los monómeros relevantes para formar el componente (A) y en el o los paso(s) siguientes se polimerizan el etileno con el propileno y/o una o más α -olefina(s) C_4 - C_{10} y opcionalmente un dieno para formar el componente (B), en presencia de un catalizador añadido solamente en el primer paso, dicho catalizador es un catalizador Ziegler-Natta que contiene un componente catalizador sólido formado por:

35 a) Mg, Ti y halógeno y un dador de electrones elegido entre los succinatos de la siguiente fórmula (I):



40 en la que los restos R_1 y R_2 son iguales entre sí o diferentes entre sí y significan un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, que opcionalmente contiene heteroátomos; los restos de R_3 a R_6 son iguales entre sí o diferentes entre sí y significan hidrógeno o un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, que opcionalmente contiene heteroátomos y los restos de R_3 a R_6 que se unen al mismo átomo de carbono pueden formar juntos un ciclo; con la condición de que si de R_3 a R_5 son hidrógeno al mismo tiempo, entonces R_6 sea un resto elegido entre grupos alquilos primarios ramificados, secundarios o terciarios, grupos cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal que tiene por lo menos cuatro átomos de carbono y que

45 opcionalmente contienen heteroátomos;
b) un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente
c) uno o más compuestos dadores de electrones (dadores externos).

50