



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 797**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09163353 .7**
96 Fecha de presentación : **22.06.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2275485**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2011**

54 Título: **Composición copolímera de polipropileno heterofásico.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.10.2011

73 Titular/es: **BOREALIS AG.**
Izd Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AU

72 Inventor/es: **Posch, Werner;**
Tranninger, Michael;
Leskinen, Pauli;
Malm, Bo;
Frank, Sybille y
Reichelt, Norbert

74 Agente: **Mir Plaja, Mireia**

ES 2 365 797 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

Composición copolímera de polipropileno heterofásico

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a las composiciones copolímeras de polipropileno heterofásico. Las composiciones copolímeras de polipropileno heterofásico inventivas son especialmente adecuadas para las aplicaciones de la automoción porque tienen un excelente equilibrio entre la resistencia al choque y la rigidez y una alta fluidez y no son susceptibles a la aparición de marcas de flujo. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de tales copolímeros, así como a su uso.
- 10 **[0002]** Las composiciones copolímeras de polipropileno heterofásico, que típicamente comprenden polipropileno y un elastómero, tienen muchas propiedades deseables, como p. ej. las de su peso ligero, su durabilidad, sus bajos costes, etc., que hacen de las mismas un atractivo material de construcción para muchos componentes interiores y exteriores del automóvil.
- 15 **[0003]** Normalmente tales composiciones son moldeadas por inyección en forma de los artículos deseados. Si los artículos son relativamente grandes, tal como es por ejemplo el caso de los parachoques, los cuadros de instrumentos o las consolas centrales de los automóviles, surge el problema de la irregularidad óptica, debido a los necesariamente largos recorridos de flujo de la resina.
- 20 **[0004]** Tales defectos superficiales, que son también conocidos como "rayas de tigre" o marcas de flujo, son un problema común para la calidad superficial y respectivamente para el aspecto superficial en la industria de los plásticos. Las rayas de tigre, como son conocidas en la industria de los plásticos, describen una visible y periódica inhomogeneidad del brillo superficial. La mayoría de las veces dichas rayas de tigre son zonas mates (o rugosas) y brillantes (o lisas) alternadas en la superficie de las piezas de plástico moldeadas por inyección o extrusionadas, cuya superficie debería ser brillante (o lisa) toda ella.
- 25 **[0005]** Se han hecho en el pasado muchos intentos para evitar estos defectos superficiales, manteniendo al mismo tiempo un buen equilibrio de otras propiedades físicas.
- 30 **[0006]** Por ejemplo la WO 2004/000899 describe poliolefinas hechas a base de un material matriz de polipropileno que incluye composiciones de caucho bimodal, en donde los dos componentes de caucho tienen distinto Mw (Mw = peso molecular) (y respectivamente una distinta viscosidad intrínseca IV) y el caucho de baja IV es rico en etileno. Estas poliolefinas son producidas en un proceso multietápico en el que intervienen al menos un reactor de lechada y dos reactores de fase gaseosa. Un sistema catalizador particularmente preferido es, según la WO 2004/000899, un catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento que tiene un componente catalizador, un cocatalizador y opcionalmente un dador externo, o bien un catalizador de metaloceno que tiene una estructura puenteada que proporciona una alta estereorregularidad, impregnando dicho catalizador de metaloceno como complejo activo un soporte. Los polímeros producidos según la WO 2004/000899 presentan una tenacidad superficial mejorada en cuanto a la resistencia al rayado y pueden ser usados para producir elementos interiores y exteriores del automóvil tales como parachoques, tableros de instrumentos y elementos similares en los que se necesitan unas mejoradas propiedades de resistencia al rayado.
- 35 **[0007]** La principal desventaja de los cauchos bimodales es la inconsistencia del producto, que se debe a la migración que conduce a la aparición de depósitos superficiales.
- 40 **[0008]** Además, si tales materiales se usan para aplicarlos como pintura, la fracción de baja IV influye negativamente al resultado del ensayo del chorro de vapor puesto que el material se exfolia más fácilmente. Se sabe por la experiencia que las RTPOs (RTPOs = poliolefinas termoplásticas de reactor) producidas según la WO 2004/000899 presentan marcas de flujo.
- 45 **[0009]** La EP 1 600 480 describe una composición polímera de polipropileno mejorada hecha a base de un material matriz de polipropileno que tiene un MFR (MFR = índice de fusión) según la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) ≥ 80 g/10 min. e incluye composiciones de caucho bimodal, en donde los dos componentes de caucho tienen distinto Mw (distinta IV) y el caucho de baja IV es rico en etileno.
- 50 **[0010]** La composición polímera de propileno se mezcla con un copolímero de etileno-1-octeno elastomérico que tiene un contenido de etileno de al menos un 80% molar y tiene un MFR según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg) de 3 - 100 g/10 min., y con una carga inorgánica. Estas composiciones polímeras de propileno son, según la EP 1 600 480, adecuadas para aplicaciones de la automoción porque tienen un excelente equilibrio entre la resistencia al choque y la rigidez y una alta fluidez y no son susceptibles a la aparición de marcas de flujo.
- 55
- 60

- [0011]** La RTPO es producida en un proceso multietápico en el que se usa un catalizador de Ziegler-Natta. Según los ejemplos, se usan ZN104 (que es suministrado comercialmente por la LyondellBasell), trietilaluminio como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano, como dador externo.
- 5 **[0012]** Según los Ejemplos de la EP 1 600 480 pueden alcanzarse valores del MFR de a lo sumo 100 g/10 min. para la matriz de propileno usando esta combinación de catalizador, cocatalizador y dador externo, que limita la procesabilidad total de las composiciones correspondientes.
- 10 **[0013]** La EP 1 236 769 describe una composición polímera de propileno heterofásico que comprende los componentes siguientes:
 I) de un 60 a un 90% en peso, con respecto al peso total de los componentes I), II) y III), de una matriz polímera de propileno que comprende un homopolímero de propileno y opcionalmente un copolímero de propileno, teniendo dicha matriz polímera de propileno un contenido de etileno de no más de un 5% en peso;
 II) de un 5 a un 30% en peso, con respecto al peso total de los componentes I), II) y III), de un elastómero; y
 15 III) de un 5 a un 25% en peso, con respecto al peso total de los componentes I), II) y III), de un elastómero copolímero de etileno que tiene una densidad de no más de 910 kg/m³ y un índice de fusión MFR_{2,16} (190°C) de al menos 0,5 g/10 minutos a 190°C bajo un peso de 2,16 kg.
- 20 **[0014]** El elastómero es preferiblemente un copolímero de propileno-etileno que contiene de un 25 a un 45% en peso de etileno y tiene una viscosidad intrínseca (IV de AM) de 1,5 a 4 dl/g, y preferiblemente de 2 a 3,5 dl/g, medida en decalina a 135°C según la norma ASTM, Método D1601-78.
- 25 **[0015]** Los plastómeros que se usan en la presente invención pueden ser producidos por ejemplo mediante polimerización catalizada por metallocenos o bien mediante otra polimerización catalizada por catalizador de sitio único.
- 30 **[0016]** Tales composiciones presentan un reducido blanqueo por tensiones, pero no se da indicación alguna de una buena estructura superficial ni de la evitación de la formación de rayas de tigre.
- 35 **[0017]** La EP 1 344 793 reivindica una composición poliolefínica que tiene una alta resistencia al choque y un alto brillo y comprende
 A) un copolímero de propileno heterofásico que contiene
 a) un 50 - 95% en peso de una fase matriz que comprende un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno con hasta un 5% molar de etileno y/o al menos una α -olefina de C₄-C₈ y
 b) un 5 - 50% en peso de una fase dispersa que comprende un copolímero de caucho etileno con un 20 - 80% molar de etileno y un 80 - 20% molar de al menos una α -olefina de C₃-C₈ y donde la viscosidad intrínseca de la fracción XCS (la fracción soluble en p-xileno) del copolímero heterofásico es \leq 2 dl/g y
 B) un agente β -nucleante.
- 40 **[0018]** Como ha demostrado la experiencia, la β -nucleación limita la ventana de procesamiento y la resistencia a la temperatura. Además, una IV < 2 de la fase dispersa es negativa para la resistencia al choque con probeta entallada, y adicionalmente la industria de la automoción requiere un bajo brillo.
- 45 **[0019]** La EP 1 607 440 describe una composición de polipropileno que comprende un copolímero propileno heterofásico, un copolímero elastomérico y carga inorgánica y un método para producir la composición de propileno usando peróxidos. La composición está caracterizada por una combinación de una excelente resistencia al choque, rigidez, elasticidad y estabilidad superficial, teniendo, entre otras cosas, una resistencia al choque con probeta entallada según el ensayo de Charpy según ISO 179/1eA a +23°C de \geq 55,0 kJ/m² y un módulo de elasticidad a la tracción según ISO 527-3 de \geq 1200 MPa.
- 50 **[0020]** Como es sabido para los expertos en la materia, la reducción de la viscosidad ("visbreaking") con peróxidos reduce especialmente la rigidez y en segundo lugar tiene una influencia muy negativa en la emisión, el empañamiento y el olor.
- 55 **[0021]** La WO 00/68315 describe entre otras cosas la preparación de una composición polímera de propileno heterofásico nucleado de alta rigidez en un proceso de polimerización en dos etapas en el que se usa un sistema catalizador que comprende un componente catalizador, un componente cocatalizador y un dador externo, siendo dicho catalizador modificado polimerizándolo con un compuesto vinílico en presencia de un cocatalizador y un dador externo, el cual según los ejemplos es preferiblemente dicitlopentildimetoxisilano. Tales copolímeros heterofásicos pueden tener una matriz homopolímera de polipropileno con un MFR₂ (230°C/2,16 kg) según ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 0,01 hasta 1500 g/10 min., y preferiblemente desde 0,05 hasta 500 g/10 min. Según el único ejemplo de la solicitud que se refiere a polipropileno heterofásico, la viscosidad intrínseca del caucho es de 4,1 dl/g, y la cantidad de la fase de caucho es de un 21,7% en peso.
- 60

[0022] Se ha comprobado sin embargo que no podía evitarse por entero la aparición de marcas de flujo, o bien las propiedades físicas de las composiciones polímeras eran insatisfactorias.

5 **[0023]** Por estas razones, a pesar de que se ha hecho mucho trabajo de desarrollo en el campo de las composiciones copolímeras de polipropileno heterofásico, sigue habiendo necesidad de composiciones copolímeras de polipropileno heterofásico alternativas o mejoradas que puedan ser moldeadas por inyección para así formar con las mismas artículos de gran tamaño, no presentando dichos artículos marcas de flujo y presentando dichas composiciones simultáneamente un mejorado equilibrio entre la resistencia al choque y la rigidez.

10 **[0024]** Las nuevas composiciones deberán ser usadas para moldeo por inyección, y por consiguiente se prefiere que el MFR₂ (230°C/2,16 kg) según ISO 1133 de las composiciones sea ≥ 5 g/10 min. y que la resistencia al choque con probeta entallada según el ensayo de Charpy según ISO 179/1eA a +23°C sea de $\geq 15,0$ kJ/m².

15 **[0025]** El valor mínimo para la resistencia al choque con probeta entallada según el ensayo de Charpy según la norma ISO 179/1eA a -20°C es $\geq 7,0$ kJ/m². Se considera que es alta la rigidez con módulos de elasticidad a la tracción según la norma ISO 527-3 de ≥ 1200 MPa. Naturalmente son más preferibles valores aun más altos. La calidad superficial de las piezas fabricadas por moldeo por inyección, que se determina según el procedimiento que se describe en la parte experimental, debe ser "excelente", es decir que tan sólo las composiciones polímeras que puedan ser moldeadas por inyección sin presentar marcas de flujo resuelven el problema que subyace a la presente invención.

20 **[0026]** El objeto anteriormente mencionado fue alcanzado con una composición polímera de polipropileno que comprende

(A) de un 45 a un 70% en peso de una matriz homopolímera o copolímera de propileno con un MFR₂ según ISO 1133 (a 230°C, carga de 2,16 kg) de ≥ 80 g/10 min. y

25 (B) de un 25 a un 40% en peso de un copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca IV (ISO 1628, con decalina como solvente) de $\geq 3,3$ dl/g y un contenido de etileno de un 20 a un 50% en peso,

C) un 0 - 15% en peso de un copolímero aleatorio de alfa-olefina/etileno elastomérico

D) un 3 - 25% en peso de carga inorgánica,

30 teniendo las composiciones de polipropileno heterofásico un MFR₂ total (230°C/2,16 kg) según ISO 1133 de ≥ 5 g/10 min., una resistencia al choque con probeta entallada según el ensayo de Charpy según ISO 179/1eA a +23°C de $\geq 15,0$ kJ/m², y preferiblemente $\geq 25,0$ kJ/m², un valor mínimo para la resistencia al choque con probeta entallada según el ensayo de Charpy según ISO 179/1eA a -20°C de $\geq 7,0$ kJ/m², y preferiblemente $\geq 10,0$ kJ/m² y un módulo de elasticidad a la tracción según ISO 527-3 de ≥ 1200 MPa.

35 **[0027]** Además las composiciones de polipropileno heterofásico según la presente invención presentan una alta fluidez, medida con el ensayo de fluidificación en espiral a 230°C, como se describe en detalle en la parte experimental.

40 **[0028]** La matriz de polipropileno (A) puede ser un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno o mezclas de los mismos, tal como un homopolímero/copolímero aleatorio. Sin embargo, se prefiere que la matriz de polipropileno (A) sea un homopolímero de propileno.

45 **[0029]** La expresión "homopolímero" que se usa en la presente invención se refiere a un polipropileno que consta prácticamente, es decir, de al menos un 97% en peso, preferiblemente de al menos un 98% en peso, más preferiblemente de al menos un 99% en peso, y aun más preferiblemente de al menos un 99,8% en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida son detectables en el homopolímero de propileno solamente unidades de propileno. El contenido de comonomero puede determinarse por espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier, como se describe más adelante en los ejemplos.

50 **[0030]** Cuando la matriz de polipropileno (A) comprende un copolímero de propileno o es un homopolímero/copolímero de propileno aleatorio, el copolímero de propileno comprende monómeros copolimerizables con propileno, como por ejemplo comonomeros tales como etileno y alfa-olefinas de C₄ a C₂₀, y en particular etileno y alfa-olefinas de C₄ a C₁₀, como p. ej. 1-buteno o 1-hexeno. El contenido de comonomero en la matriz de propileno es en un caso así con preferencia relativamente bajo, es decir, de hasta un 6,0% en peso, más preferiblemente de un 1,0 a un 6,0% en peso, aun más preferiblemente de un 1,0 a un 4,0% en peso, y todavía más preferiblemente de un 1,0 a un 3,0% en peso.

55 **[0031]** La matriz de polipropileno (A) es preferiblemente unimodal, pero puede también ser multimodal, tal como bimodal. Con respecto a la definición de unimodal y multimodal, tal como bimodal, se hace referencia a la definición que se da más adelante.

60 **[0032]** Para lograr piezas moldeadas por inyección que estén exentas de marcas de flujo, es esencial que el MFR₂ según ISO 1133 (a 230°C, carga de 2,16 kg) de la matriz de propileno (A) sea ≥ 80 g/10 min. Preferiblemente la matriz de propileno (A) tiene un MFR₂ (230°C) ≥ 100 g/10 min., más preferiblemente ≥ 110 g/10 min., y con la máxima preferencia ≥ 120 g/10 min. El MFR₂ (a 230°C) puede ser de hasta 500 g/10 min.

[0033] Como requisito adicional del copolímero de polipropileno heterofásico, el copolímero elastomérico debe reunir ciertas propiedades para que puedan lograrse los resultados deseados.

5 [0034] En consecuencia, el copolímero elastomérico (B) debe comprender propileno y al menos etileno y puede comprender otra alfa-olefina de C₄ a C₁₀ adicional seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Sin embargo, se prefiere en particular que el copolímero elastomérico (B) comprenda, y más preferiblemente conste de, propileno y etileno como únicas unidades polimerizables.

10 [0035] Además, el copolímero de etileno-propileno elastomérico (B) debe comprender etileno en un contenido de un 20 a un 50% en peso, y preferiblemente de un 30 a un 40% en peso.

15 [0036] Por añadidura, el copolímero de etileno-propileno elastomérico (B) debe tener una viscosidad intrínseca IV (ISO 1628, con decalina como solvente) de $\geq 3,3$ dl/g, preferiblemente $\geq 3,5$ dl/g, más preferiblemente $\geq 4,0$ dl/g, y con la máxima preferencia $\geq 4,5$ dl/g.

[0037] El copolímero de etileno-propileno elastomérico (B) constituirá de un 25 a un 40% en peso, preferiblemente de un 28 a un 40% en peso y más preferiblemente de un 30 a un 40% en peso de la composición polímera heterofásica.

20 [0038] Como tercer componente la composición polímera incluye de un 0 a un 15% en peso, y preferiblemente de un 1 a un 10% en peso, sobre la base del peso de la composición polímera, de un copolímero aleatorio de alfa-olefina/etileno. Los preferidos copolímeros aleatorios de alfa-olefina/etileno son copolímeros elastoméricos de etileno/alfa-olefina de C₄ a C₈, tales como copolímeros de etileno-1-buteno, copolímeros de etileno-1-hexeno o copolímeros de etileno-1-octeno. Son copolímeros aleatorios de alfa-olefina/etileno más preferidos copolímeros de etileno-1-buteno y copolímeros de etileno-1-octeno. Con la máxima preferencia se usan copolímeros de etileno-1-octeno.

25 [0039] La producción de copolímeros de etileno-1-octeno elastoméricos está descrita en detalle en Chum SP, Kao CI y Knight GW: Structure, properties and preparation of polyolefins produced by single-site technology; y en Metallocene based Polyolefins - volumen 1, redactores en jefe Scheirs J y Kaminsky W, John Wiley and Sons Ltd., Chichester (West Sussex, Inglaterra), 2000 pp. 262-264.

30 [0040] Como alternativa pueden usarse copolímeros elastoméricos de etileno-1-octeno que están a la venta en el mercado.

35 [0041] En una realización preferida pueden usarse copolímeros de etileno-1-octeno que tengan un contenido de octeno de al menos un 20% en peso, preferiblemente de poco más o menos un 25 - 50% en peso, y más preferiblemente de un 30 - 45% en peso, un índice de fusión MI (ASTM D-792; 190°C, 2,16 kg) de 0,3 - 30 g/10 min., y preferiblemente de 0,5 a 5 g/10 min., y una densidad de < 880 kg/m³ (según ASTM D-792).

40 [0042] Finalmente, la composición polímera de polipropileno de la presente invención comprende carga, y en particular carga inorgánica. Son adecuadas cargas inorgánicas los miembros del grupo que consta de talco, tiza, arcilla, mica fibras de arcilla o de vidrio y fibras de carbón de una longitud de hasta 6 mm.

45 [0043] El tamaño medio de partículas d₅₀ de la carga puede elegirse entre 0,5 y 40 μm , preferiblemente entre 0,7 y 20 μm , y más preferiblemente entre 1,0 y 10 μm .

[0044] El tamaño medio (o mediano) de partículas es el diámetro de partícula donde las del 50% de las partículas son mayores y las del 50% son menores. Este tamaño de partículas se indica como d₅₀ o D₅₀.

50 [0045] En principio, este valor puede determinarse mediante cualesquiera técnicas de medición de partículas, como por ejemplo técnicas de medición basadas en el principio de la difracción de la luz.

55 [0046] Otras técnicas para determinar los tamaños de partículas incluyen, por ejemplo, la granulometría, en la cual se prepara en un adecuado medio de dispersión una suspensión uniforme de una pequeña cantidad del polvo a investigar, y dicha suspensión se expone luego a sedimentación. La distribución porcentual de los tamaños de partículas puede estimarse a partir de la correlación entre tamaño y densidad de las partículas esféricas y su velocidad de sedimentación según determinación efectuada mediante la ley de Stokes y el tiempo de sedimentación. Otros métodos para determinar el tamaño de partículas incluyen la microscopía, la microscopía electrónica, el análisis granulométrico, el análisis por sedimentación, la determinación de la densidad superficial y métodos similares.

60 [0047] Los datos de tamaños de partículas que figuran en la presente memoria descriptiva fueron obtenidos de manera perfectamente conocida con un procedimiento de ensayo estándar empleando la Ley de Sedimentación de Stokes mediante la sedimentación del material particulado de forma totalmente dispersada en un medio acuoso usando una máquina Sedigraph 5100 como la suministrada por la Micromeritics Instruments Corporation, de Norcross, Georgia,

EE.UU. (teléfono: +1 770 662 3620; sitio web: www.micromeritics.com), a la que aquí se llama "aparato Sedigraph 5100 de Micromeritics".

[0048] Preferiblemente se usa talco como carga inorgánica.

[0049] Antes de ser añadido, el talco puede ser tratado con varios agentes de tratamiento superficial, tales como agentes de acoplamiento de titanato orgánico, agentes de acoplamiento de silano, ácidos grasos, sales metálicas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y agentes similares, de una manera conocida en el estado de la técnica. El talco puede también ser añadido sin tratamiento superficial.

[0050] El talco es preferiblemente añadido sin tratamiento superficial.

[0051] La cantidad de carga que se añade a la composición polimérica heterofásica es de aproximadamente un 3 a un 25% en peso, y preferiblemente de un 5 a un 15% en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica.

[0052] La susodicha combinación de polímero de polipropileno, copolímeros elastoméricos y carga es preferida para niveles especialmente altos de resistencia al choque y de rigidez, combinados con unas piezas moldeadas por inyección absolutamente exentas de marcas de flujo.

[0053] En el sentido en el que se las utiliza en la presente, las expresiones "multimodal" o "bimodal" o "unimodal" se refieren a la modalidad del polímero, es decir, a la forma de su curva de distribución del peso molecular, que es el gráfico de la fracción de peso molecular en función de su peso molecular. Como se explicará más adelante, los componentes polímeros de la presente invención son producidos en un proceso por pasos secuenciales, usando reactores en configuración serial y operando en distintas condiciones de reacción. En consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución del peso molecular. Al superponer las curvas de distribución del peso molecular de estas fracciones para obtener la distribución del peso molecular del polímero final, esa curva puede presentar dos o más máximos o bien puede estar al menos claramente ensanchada en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

[0054] Según la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico al que se ha aludido anteriormente es producido en un proceso multietapa, en donde la matriz de polipropileno (A) es producida al menos en un reactor de lechada y posteriormente el copolímero elastomérico (B) es producido al menos en un reactor de fase gaseosa.

[0055] Un proceso multietapa preferido es un proceso en lechada-fase gaseosa tal como el desarrollado por Borealis y conocido como la tecnología Borstar®. Se hace a este respecto referencia a los documentos EP 0 887 379, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 y WO 00/68315.

[0056] Preferiblemente, los copolímeros de propileno heterofásico con altos niveles de resistencia al choque/altos niveles de rigidez, combinados con unas piezas moldeadas por inyección absolutamente exentas de marcas de flujo según la invención, son producidos en un proceso multietapa usando un procatalizador especial de Ziegler-Natta en combinación con un dador externo y un cocatalizador, como se escribe más adelante en detalle.

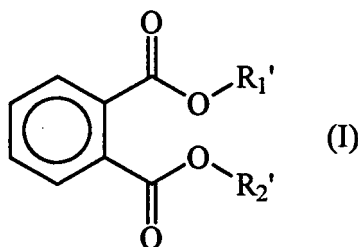
[0057] Un proceso multietapa de este tipo preferiblemente comprende los pasos de:

- producir una matriz polimérica de polipropileno (A) en presencia de un sistema catalizador que es como se describe en detalle más adelante y comprende un procatalizador especial de Ziegler-Natta en combinación con el dador externo y el cocatalizador en al menos un reactor de lechada,
 - transferir el producto del reactor de lechada al interior de un primer reactor de fase gaseosa (GPR),
 - en donde el producto del reactor de lechada es polimerizado adicionalmente en presencia del sistema catalizador en dicho primer GPR,
 - transferir el producto del primer GPR al interior de un 2º GPR,
 - producir un copolímero de etileno/propileno (B) en la matriz polimérica (A) en presencia del sistema catalizador en dicho 2º GPR,
 - transferir el producto del 2º GPR al interior de un 3º GPR y además producir un copolímero de etileno/propileno (B) en la matriz polimérica (A) en presencia del sistema catalizador en dicho 3º GPR, teniendo dichos copolímeros de etileno/propileno las mismas relaciones de composición, y
 - recuperar el producto para su adicional procesamiento,
- produciendo una matriz polimérica de polipropileno (A) que contiene dichos copolímeros de etileno/propileno (B) que tienen las mismas relaciones de composición, teniendo respectivamente el mismo contenido de etileno y las mismas viscosidades intrínsecas, de tal manera que es obtenida una composición de caucho unimodal.

[0058] El proceso preferiblemente comprende también un paso de prepolimerización con el sistema catalizador elegido, que es como se describe en detalle más adelante y comprende al procatalizador especial de Ziegler-Natta, al dador externo y al cocatalizador.

- [0059]** En una realización preferida, la prepolimerización es llevada a cabo como polimerización masiva en lechada en propileno líquido, es decir que la fase líquida principalmente comprende propileno, con pequeñas cantidades de otros reactivos y opcionalmente de componentes inertes disueltas en la misma.
- 5 **[0060]** La reacción de prepolimerización es típicamente llevada a cabo a una temperatura de 0 a 50°C, preferiblemente de 10 a 45°C, y más preferiblemente de 15 a 40°C.
- [0061]** La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser lo suficientemente alta como para mantener a la mezcla de reacción en fase líquida. Así, la presión puede ser de 20 a 100 bares, como por ejemplo de 30 a 70 bares.
- 10 **[0062]** Los componentes catalizadores son preferiblemente todos ellos introducidos en el paso de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido (I) y el cocatalizador (II) pueden ser aportados por separado, es posible introducir en la etapa de prepolimerización solamente una parte del cocatalizador y la parte restante en posteriores etapas de polimerización. También en tales casos es necesario introducir en la etapa de prepolimerización tanto cocatalizador como para obtener en la misma una suficiente reacción de polimerización.
- 15 **[0063]** Es posible añadir también a la etapa de prepolimerización otros componentes. Así, puede añadirse hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepólmero como es sabido en la técnica. Además puede usarse aditivo antiestática para impedir que las partículas se adhieran unas a otras o a las paredes del reactor.
- 20 **[0064]** Está dentro de los conocimientos de la técnica el preciso control de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción.
- [0065]** La expresión “reactor de lechada” designa a todo reactor, tal como un tanque reactor o un reactor de bucle continuo o sencillo discontinuo con agitación que opere en masa o en lechada y en el cual el polímero se forme en forma particulada. La expresión “masiva” (o “en masa”) significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60% en peso de monómero. Según una realización preferida, el reactor de lechada consta de un reactor masivo en bucle.
- 25 **[0066]** La expresión “reactor de fase gaseosa” significa todo reactor de lecho fluidizado o reactor en el que la mezcla sea efectuada mecánicamente. El reactor de fase gaseosa consta preferiblemente de un reactor de lecho fluidizado con agitación mecánica con velocidades del gas del al menos 0,2 m/seg.
- 30 **[0067]** Con respecto al susodicho y preferido proceso en fase gaseosa-lechada, puede darse la siguiente información general con respecto a las condiciones de proceso.
- [0068]** Una temperatura de 40°C a 110°C, y preferiblemente de entre 50°C y 100°C, y en particular de entre 60°C y 90°C, con una presión situada dentro de la gama de valores que va desde 20 hasta 80 bares, y preferiblemente desde 30 hasta 60 bares, con la opción de añadir hidrógeno a fin de controlar el peso molecular de una manera en sí conocida.
- 35 **[0069]** El producto de reacción de la polimerización en lechada, que es preferiblemente realizada en un reactor de bucle, es luego transferido al subsiguiente reactor de fase gaseosa, en donde la temperatura está preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 50°C hasta 130°C, y más preferiblemente desde 60°C hasta 100°C, a una presión situada dentro de la gama de valores que va desde 5 hasta 50 bares, y preferiblemente desde 8 hasta 35 bares, de nuevo con la opción de añadir hidrógeno a fin de controlar el peso molecular de una manera en sí conocida.
- 45 **[0070]** El tiempo de permanencia puede variar en las zonas de reactor anteriormente identificadas. En una realización, el tiempo de permanencia en el reactor de lechada, que será por ejemplo un reactor de bucle, está situado dentro de la gama de valores que va desde 0,5 hasta 5 horas, y por ejemplo desde 0,5 hasta 2 horas, mientras que el tiempo de permanencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 1 a 8 horas.
- 50 **[0071]** Si se desea, la polimerización puede efectuarse de manera conocida bajo condiciones supercríticas en el reactor de lechada, que será preferiblemente un reactor de bucle, y/o en un modo condensado en el reactor de fase gaseosa.
- 55 **[0072]** Según la invención, los copolímeros de polipropileno heterofásico son obtenibles mediante un proceso de polimerización multietapa, como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprenda (I) un procatalizador de Ziegler-Natta modificado que contenga un producto de transesterificación de un alcohol de C₁ a C₂ y un éster ftálico y (II) un cocatalizador organometálico y (III) un dador externo.
- 60 **[0073]** El procatalizador que se usa según la invención se prepara

- a) haciendo que un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol de $C_1 - C_2$ cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión reaccione con $TiCl_4$
 b) haciendo que el producto de la etapa a) reaccione con un ftalato de dialquilo de fórmula (1)



- 15 en donde R_1' y R_2' son independientemente al menos un alquilo de C_5
 bajo condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol de C_1 a C_2 y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el dador interno
 c) lavando el producto de la etapa b) o bien
 d) haciendo opcionalmente que el producto del paso c) reaccione con $TiCl_4$ adicional.

20 **[0074]** El procatalizador se produce como se define por ejemplo en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566.

25 **[0075]** En primer lugar se forma un aducto que consta de $MgCl_2$ y un alcohol de C_1-C_2 y tiene la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es un número de 1 a 6. Preferiblemente se usa como alcohol etanol.

[0076] El aducto, que es primeramente fundido y es luego cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión, es usado como soporte del catalizador.

30 **[0077]** En el paso siguiente el aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión que tiene la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo, y preferiblemente etilo, y n es un número de 1 a 6, es puesto en contacto con $TiCl_4$ para así formar un soporte titanizado, efectuándose a continuación los pasos de

• añadir a dicho soporte titanizado

(I) un ftalato de dialquilo de fórmula (I), siendo R_1' y R_2' independientemente al menos un alquilo de C_5 , tal como al menos un alquilo de C_8 , o preferiblemente

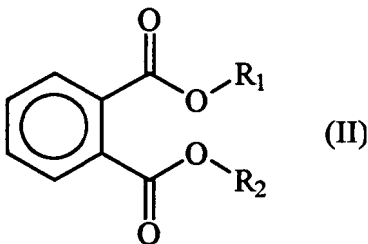
(II) un ftalato de dialquilo de fórmula (I), siendo R_1' y R_2' iguales y siendo al menos un alquilo de C_5 , tal como al menos un alquilo de C_8

o bien más preferiblemente

(III) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ftalato de propilhexelo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de diisodécilo (DIDP) y ftalato de ditridecilo (DTDP), si bien más preferiblemente el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es ftalato de octilo (DOP), tal como ftalato de diisooctilo o ftalato de dietilhexilo, y en particular ftalato de dietilhexilo,

para así formar un primer producto

45 • someter a dicho primer producto a unas adecuadas condiciones de transesterificación, es decir, a una temperatura de entre 100 y 150°C, de forma tal que dicho metanol o etanol es transesterificado con dichos grupos éster de dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para así formar preferiblemente al menos un 80% molar, más preferiblemente un 90% molar, y con la máxima preferencia un 95% molar de un ftalato de dialquilo de fórmula (II)



55 siendo R_1 y R_2 metilo o etilo, y preferiblemente etilo, siendo el ftalato de dialquilo de fórmula (II) el dador interno, y
 60 • recuperar dicho producto de transesterificación en calidad de la composición procatalizadora.

[0078] El aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es un número de 1 a 6, es en una realización preferida fundido y luego preferiblemente se le inyecta un gas a la masa fundida para así formar un solvente enfriado o

un gas enfriado, con lo cual el aducto es cristalizado en una forma morfológicamente ventajosa, como se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

[0079] El aducto cristalizado es preferiblemente usado en calidad del soporte del catalizador y se le hace reaccionar con el procatalizador que es útil en la presente invención como se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

[0080] La transesterificación es llevada a cabo a una temperatura de más de 100°C, y ventajosamente de entre 130 y 150°C.

[0081] Al ser el residuo catalizador retirado por extracción, se obtiene un aducto del soporte titanizado y del dador interno en el cual ha cambiado el grupo derivado del alcohol éster.

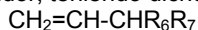
[0082] En caso de permanecer sobre el soporte titanio suficiente, el mismo actuará como un elemento activo del procatalizador.

[0083] De otro modo, se repite la titanización tras el tratamiento anteriormente mencionado a fin de asegurar una suficiente concentración y por consiguiente actividad de titanio.

[0084] El procatalizador que se usa según la invención preferiblemente contiene como máximo un 2,5% en peso de titanio, preferiblemente como máximo un 2,2% en peso, y más preferiblemente como máximo un 2,0% en peso. Su contenido de dador es preferiblemente de entre un 4 y un 12% en peso, y más preferiblemente de entre un 6 y un 10% en peso.

[0085] Más preferiblemente, el procatalizador que se usa según la invención ha sido producido usando etanol en calidad del alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) en calidad del ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciéndose ftalato de dietilo (DEP) en calidad del compuesto dador interno (preparado según la WO 92/19653 como se expone en la WO 99/24479; especialmente con el uso de ftalato de dioctilo en calidad del ftalato de dialquilo de fórmula (I) según la WO 92/19658) o el catalizador Polytrack 8502, que es suministrado comercialmente por la firma Grace.

[0086] El procatalizador de Ziegler-Natta es modificado polimerizando un compuesto vinílico en presencia del sistema catalizador, que comprende al procatalizador especial de Ziegler-Natta, a un dador externo y opcionalmente a un cocatalizador, teniendo dicho compuesto vinílico la fórmula:



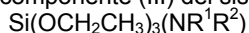
en donde R_6 y R_7 forman juntamente un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros o bien representan independientemente a un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado es usado para la preparación de la composición polimérica. El compuesto vinílico polimerizado puede actuar como un agente nucleante.

[0087] Pueden mencionarse los siguientes ejemplos específicos de compuestos vinílicos: vinilcicloalcanos, y en particular vinilciclohexano (VCH), vinilciclopentano, vinil-2-metilciclohexano y vinilnorbornano, 3-metil-1-buteno, estireno, p-metilestireno, 3-etil-1-hexeno o mezclas de los mismos. Es particularmente preferido el VHC.

[0088] Con respecto a la modificación del catalizador, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y en particular WO 00/68315, con respecto a las condiciones de reacción relativas a la modificación del catalizador, así con respecto a la reacción de polimerización.

[0089] Para la producción de los copolímeros de propileno heterofásico según la invención el sistema catalizador que se usa comprende además del procatalizador especial de Ziegler-Natta un cocatalizador organometálico como componente (II). En consecuencia, se prefiere seleccionar el cocatalizador de entre los miembros del grupo que consta de trialkilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.

[0090] El componente (III) del sistema catalizador que se usa es un dador externo representado por la fórmula (III)



en donde R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos y representan a un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

[0091] R^1 y R^2 son seleccionados independientemente de entre los miembros del grupo que consta de 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. Se prefiere en particular que R^1 y R^2 sean seleccionados independientemente de entre los miembros del grupo que consta de metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, terbutilo, teramilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo. Mas preferiblemente tanto R^1 como R^2 son iguales, si bien más preferiblemente tanto R^1 como R^2 son un grupo etilo.

[0092] Con la máxima preferencia, se usa como dador externo dietilaminotrietoxisilano.

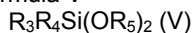
[0093] El dador externo puede ser producido según los métodos que se exponen en la EP 1 538 167. El contenido de este documento queda incluido en la presente por referencia.

[0094] El dador externo puede también estar representado por la fórmula (IV)



en donde R_3 y R_4 son residuos hidrocarburo idénticos o distintos, R_5 es metilo o etilo, z es 2 o 3, y preferiblemente 2; m es 0 o 1; y n es 0 o 1; con la condición de que $n + m + z = 4$.

[0095] R_3 y R_4 son con preferencia seleccionados independientemente de entre los miembros del grupo que consta de un grupo hidrocarburo alifático lineal, un grupo hidrocarburo alifático ramificado, un grupo hidrocarburo alifático cíclico y un grupo aromático. Se prefiere en particular que R_3 y R_4 sean seleccionados independientemente de entre los miembros del grupo que consta de metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decanilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, terbutilo, teramilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo. En una realización preferida el dador externo tiene la fórmula V



en donde R_3 y R_4 son residuos hidrocarburo idénticos o distintos, con la condición de que

(a) R_3 sea un grupo hidrocarburo alifático ramificado o un grupo hidrocarburo alifático cíclico que es preferiblemente seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de isopropilo, isopentilo, terbutilo, teramilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo, y de que

(b) R_4 sea seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un grupo hidrocarburo alifático lineal, un grupo hidrocarburo alifático ramificado y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que preferiblemente se selecciona de entre los miembros del grupo que consta de metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decanilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, terbutilo, teramilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

[0096] En consecuencia, se prefiere que el dador externo sea seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de diisopropildietoxisilano (DIPDES), ciclohexilmetildietoxisilano (CHMDES), dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS), ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMDMS) y dicitopentadienildietoxisilano (DCPDES). Más preferiblemente se usa un dador externo seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un dador de DCPDMS, un dador de CHMDMS y diisopropildietoxisilano (DIPDES), y con la máxima preferencia se usa el dador de DCPDMS.

[0097] La presente invención también aporta un proceso multietapa como el anteriormente descrito para producir la matriz de polipropileno (A) que contiene el copolímero elastomérico (B) usando el sistema catalizador especial que comprende los componentes (I), (II) y (III).

[0098] Los componentes (C) y (D) de la composición polímera heterofásica según la invención son añadidos a la matriz de polipropileno (A) que contiene el copolímero elastomérico (B) y se toma del reactor final de la serie de reactores.

[0099] La composición polímera heterofásica puede además contener varios aditivos convencionales, tales como antioxidantes, estabilizadores UV, eliminadores de ácidos, lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes nucleantes, agentes colorantes, etc. en una cantidad de un 0,001 a un 10% en peso, preferiblemente de hasta un 5,0% en peso y más preferiblemente de hasta un 3,0% en peso, sobre la base del peso de la composición de polipropileno heterofásico.

[0100] Los componentes (C) y (D) y los aditivos opcionales son incorporados por mezcla a la composición antes del proceso de extrusión o durante el mismo en un proceso de mezcla de un sólo paso. Como alternativa puede hacerse una mezcla madre, en donde el copolímero de propileno heterofásico es primeramente mezclado con tan sólo algunos de los aditivos.

[0101] Para la mezcla puede usarse un aparato amalgamador o mezclador convencional, como p. ej. una mezcladora Banbury, un mezclador de caucho de 2 rodillos, una amasadora Bussco o una extrusionadora de doble husillo. Los materiales polímeros recuperados de la extrusionadora están habitualmente en forma de pellets. Estos pellets son luego preferiblemente sometidos a procesamiento adicional, p. ej. por moldeo por inyección, para así generar artículos y productos de los copolímeros de propileno heterofásico inventivos.

[0102] Las composiciones de polipropileno heterofásico según la invención pueden ser pelletizadas y combinadas usando cualesquiera de los de la variedad de métodos de combinación y mezcla que son perfectamente conocidos y se usan comúnmente en la técnica de la combinación de resinas.

[0103] Las composiciones de la presente invención se usan preferiblemente para la producción de artículos moldeados, y preferiblemente para la producción de artículos moldeados por inyección. Es aun más preferido el uso para la producción de componentes del automóvil, tales como para choques, deflectores aerodinámicos, guardabarros, paneles de carrocería, tiras protectoras laterales y componentes similares.

5 **[0104]** La presente invención también aporta artículos que comprenden las composiciones de polipropileno heterofásico inventivas con altos niveles de resistencia al choque y niveles de rigidez, en combinación con una ausencia absoluta de marcas de flujo en las piezas moldeadas por inyección. Preferiblemente, estos artículos se producen mediante moldeo por inyección.

[0105] Sorprendentemente se comprobó que los artículos moldeados fabricados con las composiciones de polipropileno heterofásico preparadas según la invención presentan una excelente calidad superficial.

10 **[0106]** La calidad superficial de las piezas moldeadas por inyección, que se determina según el procedimiento que se describe en la parte experimental, debe ser "excelente", es decir que tan sólo las composiciones polímeras que puedan ser moldeadas por inyección sin presentar marcas de flujo de tipo alguno resuelven el problema que subyace a la presente invención.

15 **[0107]** Se pasa a continuación a ilustrar adicionalmente la presente invención por medio de ejemplos.

Métodos:

a) Índice de Fusión

20 **[0108]** A no ser que se especifique otra cosa, el índice de fusión fue medido como el MFR₂ según ISO 1133 (a 230°C, carga de 2,16 kg) para polipropileno, y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por consiguiente de la procesabilidad, del polímero. Cuanto más alto sea el índice de fusión, tanto más baja será la viscosidad del polímero.

25 **[0109] b) El contenido de comonomero** fue medido con espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-NMR (¹³C-NMR = resonancia magnética nuclear de ¹³C). Al medir el contenido de etileno en el polipropileno, se preparó por prensado en caliente una película delgada de la muestra (de un espesor de aproximadamente 250 µm). El área del pico de absorción de -CH₂- (800-650 cm⁻¹) fue medida con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El método fue calibrado mediante los datos del contenido de etileno medidos por ¹³C-NMR.

30 **[0110] c) El módulo de elasticidad a la flexión** fue medido según ISO 178 usando probetas moldeadas por inyección como se describe en EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

35 d) Módulo de elasticidad a la tracción

[0111] El módulo de elasticidad a la tracción fue medido según ISO 172-3 a 1 mm/mín. y 23°C. Se usaron probetas como las descritas en EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

40 e) Solubles en xileno

[0112] La fracción soluble en xileno (XS) como la definida y descrita en la presente invención fue determinada de la manera siguiente: 2,0 g del polímero fueron disueltos en 250 ml de p-xileno a 135°C bajo agitación. Tras haber transcurrido 30 minutos, se dejó que la solución se enfriase por espacio de 15 minutos a temperatura ambiente, y luego se la dejó sedimentarse por espacio de 30 minutos a 25 ± 0,5°C. La solución fue filtrada con papel filtro y pasada así al interior de dos matraces de 100 ml. La solución del primer recipiente de 100 ml fue evaporada en flujo de nitrógeno y el residuo fue secado bajo vacío a 90°C hasta alcanzarse un peso constante. La fracción (el porcentaje) soluble en xileno puede determinarse de la manera siguiente:

$$XS\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1),$$

50 en donde m₀ indica la cantidad inicial de polímero (en gramos), m₁ define el peso de residuo (en gramos), v₀ define el volumen inicial (en mililitros) y v₁ define el volumen de la muestra analizada (en mililitros).

f) Viscosidad intrínseca (IV)

55 **[0113]** El valor de la viscosidad intrínseca (IV) aumenta con el peso molecular de un polímero. Los valores de la IV p. ej. de la fase amorfa fueron medidos según la norma ISO 1628/1 (de octubre de 1999) en decalina a 135°C.

g) Resistencia al choque con probeta entallada según el ensayo de Charpy (NIS)

60 **[0114]** La NIS fue determinada según la norma ISO 179-1eA:2000 en probetas entalladas en V de 80 x 10 x 4 mm a +23°C (resistencia al choque con probeta entallada según el ensayo de Charpy (a 23°C)) y a -20°C (resistencia al choque con probeta entallada según el ensayo Charpy (a -20°C)). Las probetas fueron preparadas por moldeo por inyección usando una maquinaria IM V 60 TECH según la norma ISO 1872-2. La temperatura de la masa fundida era de 200°C y la temperatura del molde era de 40°C.

h) Propiedades fluidez (fluidificación en espiral a 230°C)**[0115]**

- 5 El Ensayo de Fluidificación en Espiral fue realizado usando un aparato de moldeo por inyección Engel ES330/65 cc90 con un molde espiral y una presión de 1000 MPa
diámetro de husillo: 35 mm
máximo desplazamiento del émbolo: 150 cm³
presión específica de inyección: 1000 MPa
- 10 forma de la herramienta: forma oval; proporcionada por la Axxicon (herramienta Axxicon ISO std. AIM con inserto de molde espiral oval); espesor: 2 mm, anchura: 5 mm
temperatura en la precámara y la matriz: 230°C
temperatura en la zona 2/zona 3/zona 4/zona 5: 230°C/230°C/225°C/200°C
ciclo de inyección: tiempo de inyección incluyendo la espera: 15 seg.
- 15 tiempo de enfriamiento: 15 seg.
presión de inyección: se deriva de la longitud predeterminada del material de ensayo
presión del periodo de reposo = presión de inyección
velocidad del husillo: 30 rpm
recorrido de dosificación: La carrera de dosificación deberá ajustarse para que el husillo se pare 20 mm antes de la
- 20 posición final al final de la presión del periodo de espera
temperatura de la herramienta: 40°C

[0116] La longitud del flujo en espiral puede determinarse inmediatamente después de la operación de inyección.

25 Ejemplos**Preparación de las resinas de base A, B y C según la invención, y como ejemplos comparativos, de las resinas de base D y E**

- 30 **[0117]** Los ejemplos inventivos y comparativos fueron preparados en una serie de reactores conectados. Las resinas de base A, B, C, D y E fueron producidas usando la tecnología Borstar® en una instalación que tenía un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle y tres reactores de gas y lecho fluidizado conectados en serie. El catalizador que se usó en la polimerización fue un catalizador modificado con viniclohexilo (VHC) preparado según el Ejemplo 1 de la WO 99/24479, el cocatalizador fue trietilaluminio (TEA) y como dador externo se usó el dador externo
- 35 dicitlopentildimetoxisilano.

- [0118]** Tras un primer paso de prepolimerización, el sistema catalizador fue aportado al reactor de lechada, donde fue iniciada la polimerización de la fase matriz de homopolímero de polipropileno. Al reactor de bucle en fase de lechada le seguía entonces un primer reactor de fase gaseosa (1^{er} GPR) en serie, en el cual fue completada la fase matriz del homopolímero de polipropileno. Tras transferencia a un segundo reactor de fase gaseosa (2^o GPR) fue producida la fase dispersa de caucho elastomérico por copolimerización de propileno con comonomero de etileno. El producto de reacción del segundo reactor de fase gaseosa fue luego transferido a un tercer reactor de fase gaseosa (3^{er} GPR) en donde fue completado el copolímero de etileno/propileno.
- 40

- 45 **[0119]** Las condiciones de reacción están resumidas en la Tabla 1. La Tabla 2 resume las propiedades relevantes de las resinas de base A, B, C, D y E.

Tabla 1: Condiciones de reacción

Resina de base	A	B	C	D	E
1. Prepolimerización					
T [°C]	25	25	25	25	25
Al/ED [moles/moles]	9,3	10,1	10,2	20,0	19,8
Al/Ti [moles/moles]	361	475	354	425	466
TEA/C ₃ [g/t]	199,7	200	200	149,8	196,8
Aportación de catalizador [g/h]	2,04	1,81	2,42	1,5	1,84
Aportación de dador externo [g/t C ₃]	40,1	40	39,9	15	20,2
Presión [bares]	55	55	55	55	55
Aportación de H ₂ [g/h]	2,85	2,93	3,32	2,84	3,36
Tiempo de permanencia [h]	0,33	0,33	0,33	0,36	0,33
2. Buclé					
T [°C]	85	85	85	85	85
Presión [bares]	55	55	55	55	55
H ₂ /C ₃ [moles/kmoles]	27,4	27,4	26,4	11,1	35,3
Aportación de C ₃ [kg/h]	199,1	197,2	197,1	196	197,9
Tiempo de permanencia [h]	0,35	0,34	0,35	0,56	0,50
3. 1^{er} GPR					
T [°C]	85	85	85	85	85
Presión [bares]	20	20	20	20	20
H ₂ /C ₃ [moles/kmoles]	168	163	166	75	111
C ₂ [% en peso]	0	0	0	0	0
Aportación de C ₃ [kg/h]	46,6	46,7	46,5	51,2	47,4
Tiempo de permanencia [h]	1,5	1,5	1,5	1,6	1,4
División Buclé 1^{er} GPR	46,5/53,5	49,4/50,6	47,9/52,1	46,8/53,2	49,4/50,6
4. 2^o GPR					
T [°C]	80	80	80	80	80
Presión [bares]	23	25	29	27	21
H ₂ /C ₃ [moles/kmoles]	22,2	7,5	21,6	125	30
C ₂ [% en peso]	7,9	6,7	7,4	5,2	7,2
C ₂ /C ₃ [moles/kmoles]	495	504	503	457	482
Aportación de C ₃ [kg/h]	80	80	80	50	80
Tiempo de permanencia [h]	1,67	1,97	2,43	1,34	1,62
5. 3^{er} GPR					
T [°C]	85	85	85	80	85
Presión [bares]	29	31	28	29	25
H ₂ /C ₃ [moles/kmoles]	57	12	0	231	61
C ₂ [% en peso]	16	14,6	14,3	11,1	12
C ₂ /C ₃ [moles/kmoles]	502	484	497	438	589
Aportación de C ₃ [kg/h]	80	80	80	60	80
Tiempo de permanencia [h]	0,87	0,94	0,78	0,87	0,88
División 2^o GPR/3^{er} GPR	51,3/48,7	0,8/99,2	19,6/80,4	52,6/47,4	61,2/38,8

Tabla 2: Analítica y características mecánicas de las resinas de base

Resina de base	A	B	C	D	E
MFR ₂ matriz [g/10 min.]	121	122	126	34	57
MFR ₂ total [g/10 min.]	11,6	7,9	6,9	12,9	9,6
XS [% en peso]	36,8	31,8	30,7	28,9	31,4
C ₂ total [% en peso]	14,1	15,1	14,6	11,5	13,6
C ₂ /XS [% en peso]	37,2	38,2	38,0	34,5	37,0
IV/XS [dl/g]	3,3	4,9	7,1	1,8	3,0
Módulo de elasticidad a la tracción [MPa]	962	951	952	1127	994
NIS 1eA según Charpy +23°C [kJ/m ²]	25,2	23,3	25,1	26,8	55,5
NIS 1eA según Charpy -20°C [kJ/m ²]	10,5	10,1	10,8	7,2	9,9
Longitud de flujo, 1000 MPa [mm]	1158	1140	1055	1102	1085

Ensayos con las resinas de base

5 [0120] Las resinas de base A, B, C, D y E fueron inicialmente obtenidas en forma de polvo.

5 **[0121]** Las resinas de base fueron mezcladas con talco HM2 (de la IMI) como Componente D y Engage 8150 (de la Dow) como Componente C, así como con HC001A-B1 (homopolímero de propileno con una densidad de 905 kg/m³ y un MFR (2,16 kg, 230°C) de 3,2 g/10 min. Este homopolímero de propileno es distribuido por Borealis), AO200 (antioxidante: Irgafos 168 (FF) de la Ciba Specialty Chemicals) y negro de carbón (plasblak PE4103, mezcla madre basada en polietileno para aplicaciones de moldeo por inyección que contiene negro de carbón de Cabot).

[0122] Las mezclas fueron efectuadas aportando los componentes a una extrusionadora de doble husillo Prism 24 (de la Prism Ltd., de Staffordshire, R.U.). El material fue luego extrusionado a través de una matriz de extrusión de cordones, y fue enfriado y cortado para así formar pellets.

Tabla 3: resinas combinadas

Resina de base	A	B	C	D	E
Resina de base [% en peso]	86,5	81,5	80,5	78,5	81
Talco [% en peso]	10	10	10	10	10
Engage 8150 [% en peso]	0	5	6	8	9,5
HC001A-B1 [% en peso]	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93
A0200 [% en peso]	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
E4103 [% en peso]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

10

Tabla 4: Propiedades de las resinas A-E combinadas

Resina de base	A	B	C	D	E
Contenido total de caucho [% en peso]	31,8	30,9	30,7	30,7	30,9
MFR total [g/10 min.]	10,25	5,99	5,35	10,4	7,76
Módulo de Elasticidad a la Tracción [MPa]	1393	1243	1232	1215	1289
NIS 1eA según Charpy +23°C [kJ/m ²]	15,5	29,4	41,9	46,9	40,5
NIS 1eA según Charpy -20°C [kJ/m ²]	7,3	10,5	9,7	7,5	8,6
Longitud de flujo, 1000 MPa [mm]	1490	1190	1130	975	990

Calidad superficial (marcas de flujo o piel de tigre):

15 **[0123]** Se usó para caracterizar la calidad superficial un sistema de medición óptica como el descrito por ejemplo por Sybille Frank et al. en el PPS 25 Intern. Conf. Polym. Proc. Soc 2009 o en las Proceedings of the SPIE, volumen 6831, pp. 68130T-68130T-8 (2008).

[0124] Este método consta de dos aspectos:

20 1. Registro de la imagen:

[0125] El principio básico del sistema de medición es el de iluminar las placas con una fuente luminosa definida (LED) en un entorno cerrado y registrar una imagen con un sistema de cámara CCD.

25 **[0126]** Se indica en la imagen siguiente un sistema esquemático:

30

35

40

45

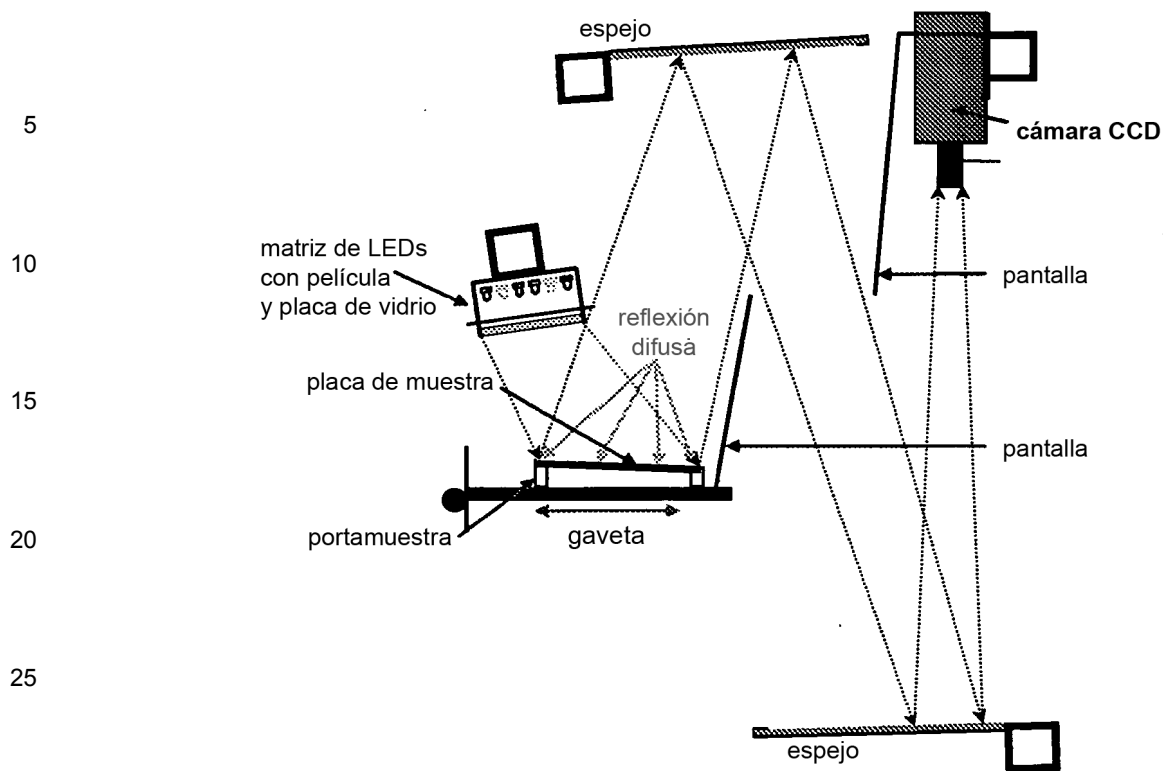


Figura 1: Sistema de medición

2. Análisis de la imagen:

35 [0127] La muestra es iluminada con proyector desde un lado y la parte de la luz reflejada hacia arriba es deflectada mediante dos espejos siendo así enviada a un sensor CCD. La imagen de valores de gris así creada es analizada en líneas. A partir de las desviaciones registradas de los valores de gris se calcula el error medio cuadrático (MSE), que permite una cuantificación de la calidad superficial, es decir que cuanto mayor es el valor del error medio cuadrático (MSE), tanto más pronunciado es el defecto superficial.

40 [0128] La Tabla 5 da un resumen de los valores del MSE y la correspondiente clasificación visual de la calidad superficial de placas granuladas moldeadas por inyección.

45 [0129] Según la clasificación visual establecida según el enjuiciamiento visual de un probador, el nivel de piel de tigre fue valorado mediante un número entre 0 (sin marcas de flujo, "excelente") y 5 (son visibles marcas de flujo, "insuficiente").

Tabla 5: Valores del MSE y la correspondiente clasificación visual de la calidad superficial

Valor del MSE	Clasificación visual
$0 < \text{MSE} < 7$	0
$7 < \text{MSE} < 11$	1
$11 < \text{MSE} < 16$	2
$16 < \text{MSE} < 22,5$	3
$22,5 < \text{MSE} < 30$	4
$30 < \text{MSE}$	5

[0130] Se usaron para esta evaluación placas de 210 x 148 x 3 mm con grano VW K50 y una ventana de proyección de 1,4 mm, y la producción se efectuó con cinco distintas velocidades del frente de flujo: 25, 50, 100, 133, 200 mm/seg. Condiciones adicionales:
 50 Temperatura de la masa fundida: 240°C
 Temperatura del molde: 30°C
 Presión dinámica: 10 bares hidráulica

[0131] La Tabla 6 indica los valores del MSE para las resinas A, B, C, D y E

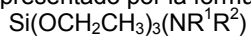
Tabla 6: Valores del MSE

Velocidad del frente de flujo [mm/seg.]	25	50	100	133	200
Polímero de base A	1,6	1,4	1,7	2,4	3,2
Polímero de base B	1,2	1,2	1,4	1,5	1,6
Polímero de base C	1,3	1,4	1,5	1,5	1,6
Comparativo D	4,7	17,1	80,7	122,3	128,3
Comparativo E	1,6	1,9	10	20,1	22,7

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno heterofásico que comprende
 5 (A) de un 45 a un 70% en peso de una matriz homopolímera o copolímera de propileno con un MFR₂ según ISO 1133 (a 230°C, carga de 2,16 kg) de ≥ 80 g/10 min. y
 (B) de un 25 a un 40% en peso de un copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca IV (ISO 1628, con decalina como solvente) de $\geq 3,3$ dl/g y un contenido de etileno de un 20 a un 50% en peso,
 10 C) un 0 - 15% en peso de un copolímero aleatorio de alfa-olefina/etileno elastomérico
 D) un 3 - 25% en peso de carga inorgánica,
 teniendo las composiciones de polipropileno heterofásico un MFR₂ total (230°C/2,16 kg) según ISO 1133 de ≥ 5 g/10 min., una resistencia al choque con probeta entallada según el ensayo de Charpy según ISO 179/1eA a +23°C de $\geq 15,0$ kJ/m², y preferiblemente $\geq 25,0$ kJ/m², un valor mínimo para la resistencia al choque con probeta entallada según el ensayo de Charpy según ISO 179/1eA a -20°C de $\geq 7,0$ kJ/m², y preferiblemente $\geq 10,0$ kJ/m² y un módulo de elasticidad a la tracción según ISO 527-3 de ≥ 1200 MPa.
2. Composición de polipropileno heterofásico según la reivindicación 1, que comprende una matriz homopolímera de propileno (A) con un MFR₂ según ISO 1133 (a 230°C, carga de 2,16 kg) de ≥ 100 g/10 min.
- 20 3. Composición de polipropileno heterofásico según la reivindicación 1 o 2, que comprende de un 30 a un 40% en peso del copolímero de propileno-etileno elastomérico (B) con un contenido de etileno de un 30 a un 40% en peso.
- 25 4. Composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 3, que comprende como componente (C) de un 1 a un 10% en peso de un copolímero aleatorio elastomérico de etileno/alfa-olefina seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de copolímeros de etileno-1-buteno, copolímeros de etileno-1-hexeno o copolímeros de etileno-1-octeno.
- 30 5. Composición de polipropileno heterofásico según la reivindicación 4, que comprende como copolímero aleatorio elastomérico de etileno/alfa-olefina un copolímero de etileno-1-octeno que tiene un contenido de octeno de al menos un 20% en peso, un índice de fusión MI (ASTM D-1238; 190°C, 2,16 kg) de 0,3 - 30 g/10 min. y una densidad de < 880 kg/m³ (ASTM D-792).
- 35 6. Composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 5, que comprende como carga inorgánica talco, tiza, arcilla, mica, fibras de arcilla o de vidrio o fibras de carbón de una longitud de hasta 6 mm.
- 40 7. Composición de polipropileno heterofásico según la reivindicación 6, que comprende como carga inorgánica de un 5 a un 15% en peso de talco.
- 45 8. Procedimiento para la preparación de composiciones de polipropileno heterofásico según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 7, que comprende los pasos de:
 - producir una matriz polímera de polipropileno (A) en presencia de un sistema catalizador que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta en combinación con un dador externo y un cocatalizador en al menos un reactor de lechada
 - transferir el producto del reactor de lechada al interior de un primer reactor de fase gaseosa (GPR),
 - en donde el producto del reactor de lechada es polimerizado adicionalmente en presencia del sistema catalizador en dicho primer GPR
 - transferir el producto del primer GPR al interior de un 2º GPR
 50 - producir un copolímero de etileno/propileno (B) en la matriz polímera (A) en presencia del sistema catalizador en dicho 2º GPR
 - transferir el producto del 2º GPR al interior de un 3º GPR y producir adicionalmente un copolímero de etileno/propileno (B) en la matriz polímera (A) en presencia del sistema catalizador en dicho 3º GPR, teniendo dichos copolímeros de etileno/propileno las mismas relaciones de composición y
 55 - recuperar el producto polímero para su adicional procesamiento, produciendo una matriz polímera de polipropileno (A) que contiene dichos copolímeros de etileno/propileno (B) que tienen las mismas relaciones de composición, teniendo respectivamente el mismo contenido de etileno y las mismas viscosidades intrínsecas, con lo cual es obtenida una composición de caucho unimodal
 - añadir (C) un 0-15% en peso de un copolímero aleatorio elastomérico de etileno/alfa-olefina y (D) 3-25 partes en peso de carga inorgánica.
- 60 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en donde el sistema catalizador que se usa comprende
 (I) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol de C₁ a C₂ y un éster ftálico como dador interno y

- (II) un cocatalizador organometálico y
 (III) un dador externo representado por la fórmula (III)



en donde R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos y representan a un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o por la fórmula (IV)



en donde R_3 y R_4 son residuos hidrocarburo idénticos o distintos, R_5 es metilo o etilo, z es 2 o 3, y preferiblemente 2; m es 0 o 1; y n es 0 o 1; con la condición de que $n + m + z = 4$, siendo dicho procatalizador modificado polimerizándolo con un compuesto vinílico de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}_6\text{R}_7$

en donde R_6 y R_7 forman juntamente un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros o representan independientemente a un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono en presencia del cocatalizador y del dador externo.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en donde el compuesto vinílico que se usa para modificar al procatalizador es vinilciclohexano.
11. Uso de composiciones de polipropileno heterofásico según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 7 para producir artículos moldeados por inyección.
12. Artículos moldeados por inyección producidos a base de composiciones de polipropileno heterofásico según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 7 quedando exentos de marcas de flujo.