

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 253**

51 Int. Cl.:
C08L 23/14 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09013646 .6**
96 Fecha de presentación: **29.10.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2319885**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2011**

54 Título: **RESINA DE POLIPROPILENO HETEROFÁSICA CON RAMIFICACIONES DE CADENA LARGA.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.02.2012

73 Titular/es:
Borealis AG
IZD Tower Wagramerstraße 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:
Klimke, Katja;
Doshev, Petar;
Filipe, Susana y
Tuan Tran, Anh

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 375 253 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

Resina de polipropileno heterofásica con ramificaciones de cadena larga

5 La presente invención se refiere a una resina de polipropileno heterofásica que comprende una fase matriz de copolímero de propileno aleatorio y una fase de goma de copolímero de etileno-propileno dispersa en la fase matriz que muestra una estructura de ramificación homogénea. Además, se refiere a un proceso para producir una resina de polipropileno de este tipo y a la utilización de una resina de este tipo para la producción de un artículo. Además, la presente invención se refiere a la sustitución de polietileno por polipropileno.

10 Hoy en día, el polietileno se utiliza en numerosas aplicaciones, tales como cables, películas, tubos, etc. El procesamiento relativamente fácil permite grandes escalas de producción, tal como es necesario, por ejemplo, cuando se produce el aislamiento y las capas semiconductoras de los cables de alimentación. Sin embargo, la utilización de polietileno tiene limitaciones cuando los productos finales deberán soportar temperaturas superiores a 90°C. El polipropileno permite una mayor estabilidad a la temperatura. Sin embargo, la capacidad de procesamiento del polipropileno es a menudo desfavorable dado que resistencia a fusión del polipropileno es baja en comparación con la del polietileno. Además, la fragilidad en el procesamiento a elevada velocidad, así como la carga de impacto a baja temperatura limita la utilización de polipropileno en numerosas aplicaciones. Frecuentemente, el comportamiento al impacto se mejora con la incorporación de goma de etileno propileno. Para ampliar la aplicabilidad de polipropileno a menudo se modifica mediante diversas medidas, tales como el tratamiento después del reactor con peróxido para promover reacciones de ramificación. Desafortunadamente, la promoción de la ramificación mediante un tratamiento con peróxido va siempre acompañada de escisión en beta como reacción secundaria, es decir, una degradación significativa del polipropileno. Sin embargo, la reacción principal que conduce a un mayor grado de ramificación, es muy conveniente dado que la estructura resultante es responsable de la estabilización del flujo del polipropileno fundido con una mayor tensión. Este comportamiento es conocido como endurecimiento por tensión ("strain hardening").

25 Se describe, por ejemplo, polipropileno que tiene el comportamiento de endurecimiento por tensión, en el documento EP 1903070. El documento EP 1903070 describe el polipropileno con una resistencia a la fusión elevada debido a un gran número de cadenas laterales (polipropileno ramificado) que conduce además a una rigidez relativamente elevada. En lo que se refiere a polipropilenos heterofásicos, sólo se describe la utilización del polipropileno específico para la matriz.

30 El documento EP 1847555 se refiere a homopolímeros y copolímeros de polipropileno con múltiples ramificaciones. El material muestra propiedades de extensión a fusión que conducen a una elevada estabilidad en los procesos de extrusión. De nuevo, la utilización del polipropileno específico sólo se describe para la matriz en un polipropileno heterofásico.

35 Se dan a conocer en el documento EP 1903579 cables que comprenden un polipropileno multiramificado en forma monofásica.

Objetivo

40 Sin embargo, para diversas aplicaciones se desea un material blando con un índice de fluidez relativamente elevado. Además, la mayoría de estas aplicaciones requieren una temperatura de fusión relativamente elevada, en la medida en que se requiere una cantidad relativamente baja de la fracción soluble en xileno. Esta cantidad muy baja de la fracción soluble en xileno por lo general no da la blandura deseada, particularmente cuando el polipropileno se ha modificado para tener ramificaciones de cadena larga.

Características de la invención

45 La presente invención se basa en el descubrimiento de que el objetivo anterior se puede lograr si un copolímero de propileno aleatorio como una fase matriz se combina con una fase dispersa que comprende una goma de copolímero de etileno-propileno con una cantidad baja de unidades de monómero de etileno, para producir una resina de copolímero aleatorio de propileno heterofásico que tiene una estructura de ramificación homogénea que muestra factores moderados de endurecimiento por tensión.

Reivindicación independiente 1

50 Por lo tanto, la presente invención da a conocer una resina de polipropileno heterofásica que tiene un MFR (2,16 Kg, 230°C), como mínimo, de 1,0 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133, y una fase matriz (A) de copolímero de propileno aleatorio, y una fase de goma (B) de copolímero de etileno-propileno dispersa en la fase matriz, en la que la resina de polipropileno heterofásica tiene una fracción soluble en p-xileno a 25°C (fracción XCS) que

está presente en la resina en una cantidad del 15 al 45% en peso, en la que dicha fracción soluble en p-xileno a 25°C (fracción XCS) tiene un contenido de etileno del 25% en peso o menor

y

- 5 una fracción insoluble en p-xileno a 25°C (fracción XCU),
 caracterizándose dicha resina de polipropileno heterofásica por un factor de endurecimiento por tensión (SHF) de 1,7 a 4,0 cuando se mide a una velocidad de tensión de 3,0 s⁻¹ y una tensión Hencky de 3,0.

Reivindicación independiente 2

- 10 La presente invención da a conocer además
 una resina de polipropileno heterofásica
 que tiene un MFR (2,16 Kg, 230°C), como mínimo, de 1,0 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133, y que
 tiene un módulo de tracción de 450 MPa o menor cuando se mide según la norma ISO 527-2 en una probeta
 15 moldeada por inyección de tipo 1A preparada según la norma ISO 1872-2 a una temperatura de 23°C y una
 velocidad de alargamiento de 1 mm/min, y
 una fase matriz (A) de copolímero de propileno aleatorio, y
 una fase de goma (B) de copolímero de etileno-propileno dispersa en la fase matriz,
 en la que la resina de polipropileno heterofásica tiene una fracción soluble en p-xileno a 25°C (fracción XCS) que
 20 está presente en la resina en una cantidad del 15 al 45% en peso, en la que dicha fracción soluble en p-xileno a
 25°C (fracción XCS) tiene un contenido de etileno del 25% en peso o menor y una distribución de pesos moleculares
 Mw/Mn de 1,0 a 4,0, y
 una fracción insoluble en p-xileno a 25°C (fracción XCU).

- 25 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención muestra sorprendentemente un equilibrio único
 de blandura elevada y, al mismo tiempo, propiedades moderadas de endurecimiento por tensión acompañada por un
 índice de fluidez relativamente elevado y propiedades mecánicas excelentes ya en cantidades relativamente
 pequeñas de fracción soluble en xileno (fracción XCS).

- 30 En particular, se ha descubierto que las resinas de polipropileno heterofásico según la presente invención tienen un
 grado y estructura de ramificación específicos, no habiéndose observado antes. El grado moderado y carácter
 homogéneo de la ramificación de cadena larga se refleja en los factores moderados de endurecimiento por tensión a
 todas las tensiones Hencky. Esta estructura específica abre nuevas aplicaciones en los sectores del
 soplado-relleno-sellado ("blow-fill-seal" (BFS)), moldeo por soplado de extrusión (EBM) y aplicaciones de soplado de
 película (BF).

- 35

Definiciones

- 40 En la presente memoria descriptiva, el término "resina de polipropileno heterofásica" se utiliza para describir una
 fase matriz de polipropileno isotáctico cristalino en la que se dispersa una fase amorfa.

- 45 La fase de matriz cristalina se refiere a una fase en la que una cantidad, como mínimo, del 90% en peso, más
 preferentemente, como mínimo, del 93% en peso y, lo más preferente, como mínimo, del 95% en peso es insoluble
 en p-xileno a 25°C.

- La fase amorfa se refiere a una fase en la que una cantidad, como mínimo, del 90% en peso, más preferentemente,
 como mínimo, del 93% en peso y, lo más preferente, como mínimo, del 95% en peso es soluble en p-xileno a 25°C.

- 50 La fracción soluble en p-xileno (fracción XCS) se refiere a la fracción de la resina de polipropileno heterofásica que
 es soluble en p-xileno a 25°C que representa la mayor parte copolímero amorfo de etileno-propileno.

- La fracción insoluble en p-xileno a 25°C (fracción XCU) se refiere a la fracción de la resina de polipropileno
 heterofásica que no es soluble en p-xileno a 25°C que representa la mayor parte el copolímero de propileno aleatorio
 isotáctico de la fase matriz.

- 55 El catalizador se refiere al compuesto organometálico que contiene el centro de reacción de la polimerización.

El sistema catalítico se refiere a la mezcla del catalizador, el cocatalizador opcional y un soporte opcional.

- 60 El factor de endurecimiento por tensión se define como

$$SHF = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{\eta_{LVE}^+(t)} = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{3\eta^+(t)}$$

en el que

$\dot{\eta}_E^+(\tau, \varepsilon)$ es la viscosidad extensional uniaxial, y

5 $\eta_{LVE}^+(\dot{\varepsilon})$ es tres veces la viscosidad de cizalladura $\eta^+(\dot{\varepsilon})$ dependiente del tiempo en el intervalo lineal de deformación.

La determinación de la envolvente viscoelástica lineal en extensión $\eta_{LVE}^+(\dot{\varepsilon})$ utilizando IRIS Rheo Hub de 2008, requiere el cálculo del espectro discreto de relajación temporal a partir de los datos del módulo de almacenamiento y de pérdida (G' , $G''(\omega)$). Los datos viscoelásticos lineales (G' , $G''(\omega)$) se obtienen mediante mediciones de frecuencia de barrido. Los principios de cálculo subyacentes utilizados para la determinación del espectro discreto de relajación se describen en Baumgärtel M, Winter HH, "Determinación de los espectros discretos de relajación y tiempo de retraso a partir de datos mecánicos dinámicos", Rheol Acta 28:511519 (1989) que se incorpora como referencia.

10 IRIS RheoHub de 2008 expresa el espectro de tiempo de relajación como una suma de N modos de Maxwell

15

$$\dot{G}(t) = G_e \cdot \sum_1^N g_i \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_i}}$$

en los que g_i y λ_i son parámetros del material y G_e es el módulo de equilibrio.

20 La elección del número de modos máximo, N utilizados para la determinación del espectro discreto de relajación, se lleva a cabo mediante la utilización de la opción "óptima" de IRIS RheoHub 2008. El módulo de equilibrio G_e se establece igual a cero. El ajuste no lineal utilizado para obtener $\eta_{LVE}^+(\dot{\varepsilon})$ se realiza en el IRIS Rheo Hub de 2008 mediante el modelo de Doi-Edwards.

25 Composición

La fase matriz (A) de propileno puede comprender un copolímero de propileno aleatorio único, pero la fase de matriz (A) puede comprender además una mezcla de diferentes homopolímeros o copolímeros de propileno que comprenden, como mínimo, un copolímero de propileno aleatorio. Esto se aplica además para todas las realizaciones preferentes del componente (A). En una realización preferente la fase matriz (A) comprende un único copolímero de propileno aleatorio.

30 La fase de goma (B) de copolímero de etileno-propileno puede comprender un solo compuesto, pero puede comprender además una mezcla de diferentes compuestos. Esto se aplica además para todas las realizaciones preferentes de los componentes (B).

35 Preferentemente, la fracción XCU tiene un contenido de comonomero del 1,5 al 5% en peso, más preferentemente del 1,5 al 4,5% en peso y, lo más preferente, del 1,5 al 4,3% en peso.

40 Además, las unidades de comonomero en la fracción XCU se seleccionan preferentemente del grupo que comprende olefinas alfa que tienen 2 y/o de 4 a 12 átomos de carbono. Es especialmente preferente que las unidades comonoméricas en el material XCU comprendan, como mínimo, un 90% de unidades de comonomero de etileno.

45 Es preferente que la fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) está presente en la resina de polipropileno en una cantidad del 55 al 85% en peso, más preferentemente del 55 al 77% en peso y, lo más preferente, del 59 al 74% en peso.

50 Preferentemente, la fracción XCU tiene una cantidad de unidades de monómero del 5% en peso o menor, más preferentemente del 4,5% en peso o menor y, lo más preferente, del 4,3% en peso o menor.

Además, la fracción XCU tiene preferentemente un peso molecular medio en peso (M_w) de 120 a 350 Kg/mol, más preferentemente de 170 a 300 Kg/mol y, lo más preferente, de 200 a 275 Kg/mol, medido mediante GPC según la norma ISO 16014-1 y -4.

55 Además, la fracción XCU tiene preferentemente una viscosidad intrínseca de 0,5 a 3,5 dl/g, más preferentemente de 1,0 a 3,0 dl/g y, lo más preferente, de 1,7 a 2,1 dl/g, determinado según la norma DIN EN ISO 1628-1 y -3.

La fase XCU tiene preferentemente una temperatura de fusión (T_m) de 130 a 153°C, más preferentemente de 134 a

ES 2 375 253 T3

151°C y, lo más preferente, de 138 a 149°C, determinada según la norma ISO 11357-3.

Además, la fase de XCU tiene preferentemente una temperatura de cristalización (T_C) de 90 a 120°C, más preferentemente de 95 a 115°C y, lo más preferente, de 100 a 113°C, determinada según la norma ISO 11357-3.

5 La fracción soluble en p-xileno a 25°C (XCS) está presente en la resina de polipropileno heterofásica en una cantidad del 15 al 45% en peso, preferentemente del 23 al 45% en peso y, lo más preferente, del 26 al 41% en peso.

10 Según una primera realización, la fracción soluble en p-xileno a 25°C (XCS) está presente en la resina de polipropileno heterofásica en una cantidad del 15 al 30% en peso. En esta realización, la resina de polipropileno heterofásica es frágil en el ensayo IFW y muestra una IFW a -20°C por debajo de 500 N.

15 Según una segunda realización, la fracción soluble en p-xileno a 25°C (XCS) está presente en la resina de polipropileno heterofásica en una cantidad superior al 30 hasta el 45% en peso. En esta realización, la resina de polipropileno heterofásica da como resultado una resistencia al impacto Charpy con muesca a -20°C ventajosa y presenta una IFW a -20°C de 3500-4500 N.

20 La fracción XCS tiene una cantidad de unidades de monómero de etileno del 25% en peso o menor. Preferentemente, la fase tiene una cantidad de unidades de comonómero de etileno del 10 al 25% en peso, más preferentemente del 12 al 20% en peso y, lo más preferente, del 13 al 17% en peso.

La fracción soluble en p-xileno a 25°C (XCS) tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de 1,0 a 4,0, preferentemente de 2,0 a 3,7 y, lo más preferente, de 2,8 a 3,4.

25 Además, la fracción XCS tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso (M_w) de 170 a 260 Kg/mol, más preferentemente de 180 a 250 Kg/mol y, lo más preferente, de 190 a 210 Kg/mol, medido por GPC según la norma ISO 16014-1 y -4.

30 Además, la fracción XCS tiene preferentemente un peso molecular promedio en número (M_n) de 30 a 160 Kg/mol, más preferentemente de 40 a 140 Kg/mol y, lo más preferente, de 60 a 90 Kg/mol, medido por GPC según la norma ISO 16014-1 y -4.

35 Además, la fracción XCS tiene preferentemente una viscosidad intrínseca de 1,0 a 2,5 dl/g, más preferentemente de 1,2 a 2,0 dl/g y, lo más preferente, de 1,4 a 1,7 dl/g, determinado según la norma DIN EN ISO 1628- 1 y -3.

La fracción XCS tiene preferentemente una temperatura de fusión (T_m) de 43 a 60°C, más preferentemente de 47 a 57°C y, lo más preferente, de 50 a 55°C, determinada según la norma ISO 11357-3.

40 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene un índice de fluidez MFR (2,16 Kg, 230°C), como mínimo, de 1,0 g/10 min, preferentemente, como mínimo, de 2,0 g/10 min, más preferentemente, como mínimo, de 2,1 g/10 minutos y, lo más preferente, como mínimo, de 2,2 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

45 Además, el índice de fluidez MFR (2,16 Kg, 230°C) de la resina de polipropileno heterofásica según la presente invención no es superior a 100 g/10 min, preferentemente no superior a 50 g/10 min, más preferentemente no superior a 9,5 g/10 min, más preferentemente no superior a 8,0 g/10 min y, lo más preferente, no superior a 6,5 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

50 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene un factor de endurecimiento por tensión (SHF) de 1,2 a 2,1, más preferentemente de 1,5 a 2,1 y, lo más preferente, de 1,6 a 2,1, cuando se mide a velocidades de tensión de 1 s^{-1} y una tensión Hencky de 2,5.

55 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene un factor de endurecimiento por tensión (SHF) de 1,2 a 2,1, más preferentemente de 1,5 a 2,1 y, lo más preferente, de 1,6 a 2,1 cuando se mide a velocidades de tensión de 3 s^{-1} y una tensión Hencky de 2,5.

60 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene un factor de endurecimiento por tensión (SHF) de 1,2 a 4,1, más preferentemente de 1,6 a 3,2 y, lo más preferente, de 2,1 a 2,8 cuando se mide a velocidades de tensión de 1 s^{-1} y una tensión Hencky de 3,0.

65 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene un factor de endurecimiento por tensión (SHF) de 1,7 a 4,0, preferentemente de 1,6 a 3,2 y, lo más preferente, de 2,1 a 2,8 cuando se mide a velocidades de tensión de 3 s^{-1} y una tensión Hencky de 3,0.

endurecimiento por tensión (SHF) con una baja desviación estándar menor del 3% a una tensión Hencky de 1,5, más preferentemente menor del 2,5% y, lo más preferente, menor del 2,3%.

5 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención preferentemente tiene un factor de endurecimiento por tensión (SHF) con una baja desviación estándar menor del 6,2% a una tensión Hencky de 2,0, más preferentemente menor del 6,0% y, lo más preferente, menor del 5,8%.

10 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención preferentemente tiene un factor de endurecimiento por tensión (SHF) con una baja desviación estándar menor del 8% a una tensión Hencky de 2,5, más preferentemente menor del 7,5% y, lo más preferente, menor del 7,1%.

15 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene preferentemente un factor de endurecimiento por tensión (SHF) con una baja desviación estándar menor del 12% a una tensión Hencky de 3,0, más preferentemente menor del 10% y, lo más preferente, menor del 9,4%.

La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene preferentemente una temperatura de fusión (T_m) de 133 a 150°C, más preferentemente de 134 a 148°C y, lo más preferente, de 135 a 147°C, determinada según la norma ISO 11357-3.

20 Además, la resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene preferentemente una temperatura de cristalización (T_c) de 90 a 120°C, más preferentemente de 95 a 115°C y, lo más preferente, de 98 a 111°C, determinada según la norma ISO 11357-3.

25 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene preferentemente un módulo de tracción de 450 MPa y menor, más preferentemente de 150 a 450 MPa, aún más preferentemente de 180 a 420 MPa y, lo más preferente, de 200 a 400 MPa, determinado según la norma ISO 527-2.

30 Además, la resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene preferentemente un alargamiento a la rotura de 400 a 700%, más preferentemente de 430 a 650% y, lo más preferente, de 450 a 630%, determinado según la norma ISO 527-2.

35 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene preferentemente una resistencia al impacto Charpy con muesca a 23°C, como mínimo, de 90 KJ/m², más preferentemente de 80 a 150 KJ/m², aún más preferentemente de 85 a 130 KJ/m² y, lo más preferente, de 90 a 120 KJ/m², determinada según la norma ISO 179-1/1eA.

40 Además, la resina de polipropileno heterofásica tiene preferentemente una fuerza al impacto Charpy con muesca a -20°C, como mínimo, de 10 KJ/m², más preferentemente, de 10 a 150 KJ/m², aún más preferentemente, de 10 a 130 KJ/m² y, lo más preferente, de 10 a 110 KJ/m², determinada según la norma ISO 179-1/1eA.

La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención soporta preferentemente una fuerza máxima de caída de peso instrumentada a -20°C, como mínimo, de 250 N, más preferentemente de 200 a 5000 N y, lo más preferente, de 250 a 4500 N, determinada según la norma ISO 6603-2.

45 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene preferentemente una fuerza máxima de caída de peso instrumentada a -20°C de 6 a 18 mm, más preferentemente de 8 a 16 mm y, lo más preferente, de 10 a 14 mm, determinado según la norma ISO 6603-2.

50 En una realización preferente la resina de polipropileno heterofásica se produce en un proceso multietapas. Los procesos multietapas incluyen además reactores de fase sólida/gaseosa conocidos como reactores de fase gaseosa multizonas.

Catalizador/Sistema catalítico

55 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención se obtiene por un sistema catalítico que comprende un catalizador asimétrico, en el que el sistema catalítico tiene una porosidad menor de 1,40 ml/g, más preferentemente menor de 1,30 ml/g y, lo más preferente, menor de 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido según la norma DIN 66135 (N₂). En otra realización preferente, la porosidad se encuentra por debajo del límite de detección cuando se determina con el método aplicado según la norma DIN 66135.

60 El sistema catalítico puede comprender además un activador como cocatalizador, tal como se describe en el documento WO 03/051934.

65 Un catalizador asimétrico según la presente invención es un catalizador que comprende, como mínimo, dos ligandos orgánicos que se diferencian en su estructura química.

Es preferente además que el sistema catalítico tenga una superficie menor de 25 m²/g, aún más preferente menor de 20 m²/g, aún más preferente menor de 15 m²/g, y aún menor de 10 m²/g y, lo más preferente, menor de 5 m²/g. El área superficial según la presente invención se mide según la norma ISO 9277 (N₂).

Es preferente en particular que el sistema catalítico según la presente invención comprenda un catalizador asimétrico, es decir, un catalizador tal como se define a continuación, y que tenga una porosidad no detectable al aplicar el método según la norma DIN 66135 (N₂) y que tenga un área superficial medida según la norma ISO 9277 (N₂) menor de 5 m²/g.

Preferentemente, el catalizador asimétrico utilizado comprende un compuesto organometálico de un metal de transición del grupo 3 a 10 o de la tabla periódica (IUPAC) o de un actínido o lantánido.

Más preferentemente, el catalizador asimétrico es un compuesto de metal de transición de la fórmula (I)



en la que

M es un metal de transición del grupo 3 a 10 o de la tabla periódica (IUPAC), o de un actínido o lantánido, cada X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ , cada L es independientemente un ligando orgánico que se coordina a M, R es un grupo puente que une dos ligandos L, m es 2 ó 3, n es 0 ó 1, q es 1, 2 ó 3, m + q es igual a la valencia del metal, y con la condición de que, como mínimo, dos ligandos "L" son de estructura química diferente.

Dicho catalizador asimétrico es preferentemente un catalizador de sitio único (SSC).

En una definición más preferente, cada "L" es independientemente

(a) un cicloalquidieno sustituido o no sustituido, es decir, un ciclopentadieno, o un derivado mono-, bi- o multifusionado de un cicloalquidieno, es decir, un ciclopentadieno, que opcionalmente tiene sustituyentes y/o uno o más átomos heterocíclicos de los grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC); o

(b) un ligando η^1 a η^4 ó η^6 acíclico compuesto de átomos de los grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica, y en el que el ligando de cadena abierta se puede fusionar con uno o dos, preferentemente dos, anillos aromáticos o no aromáticos y/o puede tener otros sustituyentes, o

(c) un ligando cíclico, η^1 a η^4 ó η^6 , mono-, bi- o multidentado compuesto de sistemas cíclicos sustituidos o no sustituidos, mono-, bi- o multicíclicos seleccionados de sistemas cíclicos aromáticos o no aromáticos o parcialmente saturados y que contienen átomos de carbono y, opcionalmente, uno o más heteroátomos seleccionados de los grupos 15 y 16 de la Tabla Periódica.

El término "ligando σ " se entiende en toda la descripción de una manera conocida, es decir, un grupo enlazado al metal en uno o más lugares a través de un enlace sigma. Un ligando aniónico monovalente preferente es un halógeno, especialmente cloro (Cl).

En una realización preferente, el catalizador asimétrico es preferentemente de un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en la que

M es un metal de transición del grupo 3 a 10 o de la tabla periódica (IUPAC), o de un actínido o lantánido, cada X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ , cada L es independientemente un ligando orgánico que se coordina a M, en el que el ligando orgánico es un ligando orgánico cíclico insaturado, más preferentemente un cicloalquidieno sustituido o no sustituido, es decir, un ciclopentadieno, o un derivado mono-, bi- o multifusionado de un cicloalquidieno, es decir, un ciclopentadieno, que opcionalmente tiene sustituyentes y/o uno o más átomos heterocíclicos de un grupo 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

R es un grupo puente que une dos ligandos L,

m es 2 ó 3,
n es 0 ó 1,
q es 1, 2 ó 3,

5 m + q es igual a la valencia del metal, y
con la condición de que, como mínimo, dos ligandos "L" son de estructura química diferente.

Según una realización preferente, dicho compuesto catalizador (I) asimétrico es un grupo de compuestos conocidos como metallocenos. Dichos metallocenos tienen, como mínimo, un ligando orgánico, generalmente 1, 2 ó 3, por ejemplo, 1 ó 2, que se une en η al metal, por ejemplo, un ligando η^{2-6} , tal como un ligando η^5 . Preferentemente, un metaloceno es un metal de transición del Grupo 4 a 6, más preferentemente circonio, que contiene, como mínimo, un ligando η^5 .

Preferentemente, el compuesto catalizador asimétrico tiene una fórmula (II):

15 $(Cp)_mR_nMX_q$ (II)

en la que

20 M es Zr, Hf o Ti, preferentemente Zr
cada X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ ,
cada Cp es independientemente un ligando orgánico cíclico insaturado que se coordina a M,
R es un grupo puente que une dos ligandos L,

25 m es 2,
n es 0 ó 1, más preferentemente 1,
q es 1, 2 ó 3, más preferentemente 2,
m + q es igual a la valencia del metal y,

30 como mínimo, un ligando Cp, preferentemente ambos ligandos Cp, se selecciona o seleccionan del grupo que comprende ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahidroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido, y fluorenilo sustituido, con la salvedad de que en caso de que ambos ligandos Cp se seleccionen del grupo definido anteriormente, ambos ligandos Cp deben ser químicamente diferentes entre sí.

Preferentemente, el catalizador asimétrico es de la fórmula (II) que se ha indicado anteriormente, en la que

35 M es Zr
cada X es Cl,
n es 1, y
q es 2.

40 Preferentemente, ambos ligandos Cp tienen residuos diferentes para obtener una estructura asimétrica.

Preferentemente, ambos ligandos Cp se seleccionan del grupo que comprende anillo de ciclopentadienilo sustituido, anillo de indenilo sustituido, anillo de tetrahidroindenilo sustituido, y anillo de fluorenilo sustituido, en el que los que los ligandos Cp se diferencian en los sustituyentes enlazados a los anillos.

45 El sustituyente o sustituyentes opcionales enlazados a ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo se pueden seleccionar independientemente de un grupo que comprende halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀ o arilalquilo C₇-C₂₀), cicloalquilo C₃-C₁₂ que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en el fragmento del anillo, heteroarilo C₆-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, -SiR₃, -OSiR₃,
50 -SR", -PR"₂ y -NR"₂, en el que cada R" es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂ o arilo C₆-C₂₀.

Más preferentemente, ambos ligandos Cp son fragmentos indenilo en el que cada fragmento indenilo tiene uno o dos sustituyentes tal como los definidos anteriormente. Más preferentemente, cada ligando Cp es un fragmento indenilo que tiene dos sustituyentes tal como los definidos anteriormente, con la salvedad de que los sustituyentes se eligen de tal manera que ambos ligandos Cp tienen una estructura química diferente, es decir, ambos ligandos Cp difieren, como mínimo, en un sustituyente enlazado al fragmento de indenilo, en particular, se diferencian en el sustituyente enlazado al anillo de cinco miembros de la fracción indenilo.

60 Aún más preferentemente, ambos Cp son fragmentos indenilo el que los fragmentos indenilo comprenden, como mínimo, en el anillo de cinco miembros del fragmento indenilo, más preferentemente en la posición 2, un sustituyente seleccionado del grupo que comprende alquilo, tal como alquilo C₁-C₆, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo, y trialkiloxisiloxi, en el que cada alquilo se selecciona independientemente de alquilo C₁-C₆, tal como metilo o etilo, con la salvedad de que los fragmentos indenilo de ambos Cp deben ser diferentes químicamente entre sí, es decir, los fragmentos indenilo de ambos Cp contienen sustituyentes diferentes.

Aún más preferentemente, ambos Cp son fragmentos indenilo en los que los fragmentos indenilo comprenden, como mínimo, en el anillo de seis miembros del fragmento indenilo, más preferentemente en la posición 4, un sustituyente seleccionado del grupo que comprende un fragmento cíclico aromático C₆-C₂₀, tal como fenilo o naftilo, preferentemente fenilo, que opcionalmente está sustituido con uno o más sustituyentes, tales como alquilo C₁-C₆, y un fragmento de anillo heteroaromático, con la salvedad de que los fragmentos de indenilo de ambos Cp deben ser químicamente diferente de sí, es decir, los fragmentos de indenilo de ambos Cp contienen sustituyentes diferentes.

Aún más preferentemente, ambos Cp son fragmentos indenilo en los que los fragmentos indenilo comprenden en el anillo de cinco miembros del fragmento indenilo, más preferentemente en la posición 2, un sustituyente y en el anillo de seis miembros del fragmento indenilo, más preferentemente en la posición 4, un sustituyente adicional, en el que el sustituyente del anillo de cinco miembros se selecciona del grupo que comprende alquilo, tal como alquilo C₁-C₆, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, y trialquiloxisiloxi, en el que cada alquilo se selecciona independientemente de alquilo C₁-C₆, tal como metilo o etilo, y el sustituyente adicional del anillo de seis miembros se selecciona del grupo que comprende un fragmento de anillo aromático C₆-C₂₀, tal como fenilo o naftilo, preferentemente fenilo, que opcionalmente está sustituido con uno o más sustituyentes, tales como alquilo C₁-C₆, y un fragmento de anillo heteroaromático, con la salvedad de que los fragmentos de indenilo de ambos Cp deben ser químicamente diferente de sí, es decir, los fragmentos de indenilo de ambos Cp contienen sustituyentes diferentes. En particular, es preferente que ambos Cp sean anillos indenilo que comprenden dos sustituyentes cada uno y se diferencian en los sustituyentes enlazados al anillo de cinco miembros de los anillos indenilo.

Con respecto al fragmento "R", es preferente que "R" tenga la fórmula (III)



en la que

Y es C, Si o Ge, y
R' es alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆-C₁₂ o arilalquilo C₇-C₁₂.

En el caso de que los ligandos Cp del catalizador asimétrico tal como se ha definido anteriormente, particularmente en el caso de dos fragmentos indenilo, estén enlazados con un miembro puente R, el miembro puente R se coloca típicamente en la posición 1. El miembro puente R puede contener uno o más átomos de puente seleccionados de, por ejemplo C, Si y/o Ge, preferentemente de C y/o Si. Un puente R preferente es -Si(R')₂-, el que R' se selecciona independientemente de uno o más de, por ejemplo alquilo C₁-C₁₀, alquilo C₁-C₂₀, tal como arilo C₆-C₁₂, o C₇-C₄₀, tal como arilalquilo C₇-C₁₂, en el que el alquilo, como tal, o como parte de arilalquilo es preferente alquilo C₁-C₆, tal como etilo o metilo, preferentemente metilo, y el arilo es preferentemente fenilo. El puente -Si(R')₂- es preferente, por ejemplo, -Si(alquilo C₁-C₆)₂-, -Si(fenilo)₂- o -Si(alquilo C₁-C₆)(fenilo)-, tal como -Si(Me)₂-.

En una realización preferente el catalizador asimétrico se define por la fórmula (IV)



en la que

cada X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ, en particular, halógeno, ambos Cp se coordinan con M, y se seleccionan del grupo que comprende ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahidroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido, y fluorenilo sustituido, con la salvedad de que ambos ligandos Cp deben ser químicamente diferentes entre sí, y R es un grupo puente que enlaza dos ligandos L, En el que R se define mediante la fórmula (III)



en la que

Y es C, Si o Ge, y
R' es alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆-C₁₂ o arilalquilo C₇-C₁₂.

Más preferentemente, el catalizador asimétrico se define por la fórmula (IV), en la que ambos Cp se seleccionan del grupo que comprende ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido, y fluorenilo sustituido.

Aún más preferentemente, el catalizador asimétrico se define por la fórmula (IV), en la que ambos Cp se seleccionan del grupo que comprende ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido, y fluorenilo sustituido con la condición de que ambos ligandos Cp difieran en los sustituyentes, es decir, los sustituyentes tal como se han definido anteriormente, enlazados a ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo.

5 Aún más preferentemente, el catalizador asimétrico se define por la fórmula (IV), en la que ambos Cp son indenilo y ambos indenilos difieren en un sustituyente, es decir, en un sustituyente tal como los que se han definido anteriormente enlazado al anillo de cinco miembros del indenilo.

10 En particular, es preferente que el catalizador asimétrico sea un catalizador tal como se ha definido anteriormente no soportado sobre sílice, en particular, un catalizador de metaloceno tal como se ha definido anteriormente.

15 En una realización preferente el catalizador asimétrico es dimetilsilil[(2-metil-(4'-tertbutil)-4-fenil-indenil)(2-isopropil-(4'-tertbutil)-4-fenil-indenil)dicloruro]circonio. Más preferente, dicho catalizador asimétrico no está soportado en sílice.

Los componentes del catalizador asimétrico descritos anteriormente se preparan según los métodos descritos en el documento WO 01/48034 .

20 Es preferente en particular que el sistema catalítico asimétrico se obtenga mediante la tecnología de solidificación de emulsión, tal como se describe en el documento WO 03/051934. Este documento se incluye en su totalidad como referencia en la presente memoria descriptiva. Por lo tanto, el catalizador asimétrico se encuentra preferentemente en forma de partículas de catalizador sólido, que pueden obtenerse mediante un proceso que comprende las etapas de

25 a) preparar una solución de uno o más componentes de catalizador asimétrico;

30 b) dispersar dicha solución en un disolvente inmiscible con la misma para formar una emulsión en la que dichos uno o más componentes del catalizador están presentes en las gotitas de la fase dispersa,

c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotitas en partículas sólidas y, opcionalmente, recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

35 Preferentemente, se utiliza un disolvente, más preferentemente un disolvente orgánico, para formar dicha solución. Aún más preferentemente el disolvente orgánico se selecciona del grupo formado por un alcano lineal, alcano cíclico, alqueno lineal, alquenos cíclicos, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos que contienen halógenos.

40 Además, el disolvente inmiscible que forma la fase continua es un disolvente inerte, más preferentemente el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, aún más preferentemente el disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semifluorado, altamente fluorado o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. En particular, es preferente que dicho disolvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizados del mismo, preferentemente perfluoroalcanos, alquenos o cicloalcanos C₃-C₃₀, más preferente alcanos, alquenos o cicloalcanos C₄-C₁₀ perfluorados, particularmente preferente perfluorohexano, perfluoroheptano perfluorooctano, o perfluoro(metilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

45 Además, es preferente que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersa sea un sistema bifásico o multifásico tal como se conoce en la técnica. Puede ser utilizado un emulsionante para formar la emulsión. Después de la formación del sistema en emulsión, dicho catalizador se forma in situ a partir de los componentes del catalizador en dicha solución.

50 En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente que sea adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser, por ejemplo, un surfactante en base de hidrocarburos opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos, preferentemente hidrocarburos halogenados que tienen opcionalmente un grupo funcional, preferentemente hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados tal como los conocidos en la técnica. De forma alternativa, el agente emulsionante puede prepararse durante la preparación de la emulsión, por ejemplo, mediante la reacción de un precursor surfactante con un compuesto de la solución del catalizador. Dicho precursor surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado con, como mínimo, un grupo funcional, por ejemplo, un alcohol C₁ a C₃₀ altamente fluorado que reacciona, por ejemplo, con un componente cocatalizador, tal como aluminóxano.

60 En principio, se puede utilizar cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotas dispersas. Según una realización preferente, la solidificación se lleva a cabo mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por lo tanto, la emulsión se somete a cambios de temperatura gradual de hasta 10°C/min,

65

preferentemente de 0,5 a 6°C/min y más preferentemente, de 1 a 5°C/min. Aún más preferentemente, la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40°C, preferentemente de más de 50°C en menos de 10 segundos, preferentemente en menos de 6 segundos.

- 5 Las partículas recuperadas tienen preferentemente un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 μm , más preferentemente de 10 a 100 μm .

10 Además, la forma de las partículas solidificadas tiene preferentemente una forma esférica, una distribución de tamaño de partículas predeterminada y una superficie tal como la que se ha mencionado anteriormente preferentemente menor de 25 m^2/g , aún más preferentemente menor de 20 m^2/g , aún más preferentemente menor de 15 m^2/g , y aún más preferentemente menor de 10 m^2/g y, lo más preferente, menor de 5 m^2/g , en el que dichas partículas se obtienen mediante el proceso descrito anteriormente.

15 Para más detalles, realizaciones y ejemplos del sistema de fase continua y dispersa, del método de formación de la emulsión, del agente emulsificante y de los métodos de solidificación se hace referencia, por ejemplo, a la solicitud de patente internacional WO 03/051934 citada anteriormente.

20 Como cocatalizadores para metalocenos y no metalocenos, si se desea, son preferentes los aluminóxanos, en particular, los alquilaluminóxanos $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, más particularmente el metilaluminóxano (MAO). Estos aluminóxanos se pueden utilizar como cocatalizador único o junto con otro u otros cocatalizadores. De este modo, aparte de los aluminóxanos o además de los mismos, pueden ser utilizados otros activadores de catalizadores que forman complejos catiónicos. Dichos activadores están disponibles comercialmente o pueden ser preparados según la literatura del estado de la técnica.

25 Se describen cocatalizadores de aluminóxano adicionales, entre otros, en el documento WO 94/28034, que se incorpora a la presente memoria descriptiva como referencia. Estos son oligómeros lineales o cíclicos que tienen hasta 40, preferentemente de 3 a 20, unidades de repetición $-(\text{Al}(\text{R}''')\text{O})-$ (en la que R''' es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ (preferentemente metilo) o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ o mezclas de los mismos).

30 La utilización y la cantidad de tales activadores están dentro de las habilidades de un experto en la técnica. A modo de ejemplo, con los activadores de boro, se puede utilizar una relación del metal de transición a activador de boro de 5:1 a 1:5, preferentemente de 2:1 a 1:2, por ejemplo de 1:1. En el caso preferente de los aluminóxanos, tal como metilaluminóxano (MAO), la cantidad de Al, proporcionada por aluminóxano, puede elegirse para proporcionar una relación molar de Al:metal de transición, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 10 000, convenientemente desde 5 hasta 8000, preferentemente de 10 a 7000, por ejemplo, de 100 a 4000, tal como de 1000 a 3000. Normalmente, en caso de catalizador sólido (heterogéneo) la relación está preferentemente por debajo de 500.

35 Por lo tanto, la cantidad de cocatalizador que va a ser utilizado en el catalizador de la presente invención es variable, y depende de las condiciones y el compuesto de metal de transición particular elegido, de una forma bien conocida por un experto en la técnica.

40 Todos los componentes adicionales que se incluirán en la solución que comprende el compuesto de organotransición se pueden añadir a dicha solución antes de la etapa de dispersión o, de forma alternativa, después de la misma.

45 Además, la presente invención se refiere a la utilización del sistema catalítico definido anteriormente para la producción de una resina de polipropileno heterofásica según la presente invención.

50 La presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásico que comprende la resina de polipropileno heterofásica de la presente invención y modificadores en una cantidad de hasta un 10% en peso, así como aditivos en una cantidad de hasta un 1% en peso, con respecto a la composición de polipropileno heterofásico total. Estos modificadores y/o aditivos pueden ser incluidos durante el proceso de polimerización o después de la polimerización mediante mezcla a fusión. Entre los modificadores adecuados se incluyen otros termoplásticos, tales como homo o copolímeros de polietileno, poli-1-buteno, poli-4-metilpenteno-1 y/o elastómeros termoplásticos, tales como goma de etileno-propileno o elastómeros de estireno, así como cargas minerales tales como talco o carbonato cálcico. Entre los aditivos adecuados se incluyen estabilizantes, lubricantes, agentes de nucleación, pigmentos y agentes espumantes.

60 La presente invención se refiere además a un proceso para producir el polipropileno heterofásico según la presente invención, en el que la fase matriz (A) de copolímero de propileno se prepara en una primera etapa y la fase de goma (B) de copolímero de etileno-propileno se prepara en una segunda etapa en presencia del producto de la primera etapa. El proceso multietapas de la presente invención puede incluir reactores en masa o reactores de fase gaseosa en cualquiera de las etapas de polimerización.

De esta manera, se prefiere que la matriz (A) de copolímero aleatorio de propileno se produzca en un reactor en masa y posteriormente se transfiera a un reactor de fase gaseosa en el que se produce la fase de goma (B) de etileno-propileno en presencia del componente (A).

5 Preferentemente, en el proceso de producción de la resina de polipropileno heterofásica, se utiliza el mismo catalizador para la producción de la matriz y la fase dispersa.

Preferentemente, el catalizador es capaz de producir en el proceso una fracción que es soluble en p-xileno a 25°C que tiene una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 1,0 a 4,0.

10 Preferentemente, en el proceso la resina de polipropileno heterofásica se produce en un proceso multietapas que implica, como mínimo, dos reactores, en el que un reactor funciona con una relación de pesos C3/C2 de 68/32 a 90/10.

15 Las polimerizaciones en masa se realizarán, preferentemente, en un reactor denominado de bucle.

Un proceso multietapas preferente es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) que se describe, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en el documento EP 0887379 o en el documento WO 92/12182.

20 De forma opcional, el proceso además puede comprender una etapa de prepolimerización de una manera conocida en el sector y que puede preceder a la primera etapa de polimerización (a).

Preferentemente, el proceso es un proceso en continuo.

25 Preferentemente, en el proceso para la producción del copolímero de propileno aleatorio, tal como se ha definido anteriormente, las condiciones para el reactor en masa de la etapa (a) pueden ser las siguientes:

30 - la temperatura está dentro del intervalo de 40°C a 110°C, preferentemente entre 60°C y 100°C, más preferentemente de 70 a 90°C,

- la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferentemente entre 30 bar y 60 bar,

35 - se puede ser añadir hidrógeno para el control de la masa molar de una manera conocida en sí misma.

A continuación, la mezcla de reacción del reactor (de bucle) en masa (etapa a) se transfiere al reactor de fase gaseosa, es decir, a la etapa (b), en la que las condiciones en la etapa (b) son preferentemente las siguientes:

40 - la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 130°C, preferentemente entre 60°C y 100°C,

- la presión está dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, preferentemente entre 15 bar a 35 bar,

- se puede ser añadir hidrógeno para el control de la masa molar de una manera conocida por sí misma.

45 El tiempo de residencia puede variar en ambas zonas del reactor. En una realización del proceso para producir el polímero de propileno el tiempo de residencia en el reactor en masa, por ejemplo, de bucle está en el intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo, de 0,5 a 2 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será en general de 1 a 8 horas.

50 Si se desea, la polimerización puede llevarse a cabo de una manera conocida en condiciones supercríticas en el reactor en masa, preferentemente de bucle, y/o de un modo condensado en el reactor de fase gas.

En una realización adicional, los componentes (A) y (B) se polimerizan preferentemente por separado y se mezclan mediante mezcla a fusión.

55 Preferentemente, la resina de polipropileno heterofásica se produce según cualquiera de las realizaciones anteriores del proceso.

60 Preferentemente, la fase de goma de copolímero de etileno-propileno se produce según cualquiera de las realizaciones anteriores del proceso.

Además, la presente invención se refiere a un artículo que comprende la resina de polipropileno heterofásica según la presente invención.

65 A continuación, la presente invención se describe mediante ejemplos.

Ejemplos

1. Métodos

5

a) Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la capacidad de flujo y, por lo tanto, de la capacidad de procesamiento de los polímeros. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR₂ del polipropileno se determina a una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 Kg.

10

b) Fracción soluble en xileno

La fracción soluble en xileno (XCS) tal como se define y se describe en la presente invención se determina de la siguiente manera: se disolvieron 2,0 g del polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C con agitación. Después de 30 minutos, la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y luego se dejó reposar durante 30 minutos a 25 ± 0,5°C. La solución se filtró con papel de filtro en dos frascos de 100 ml. La solución del primer recipiente de 100 ml se evaporó bajo un flujo de nitrógeno y el residuo se secó al vacío a 90°C hasta que se alcanzó peso constante. La fracción soluble en xileno (por ciento), se puede determinar como se indica a continuación:

20

$$\%XCS = (100 \times m_1 \times V_0) / (m_0 \times V_1)$$

en la que m_0 designa la cantidad inicial de polímero (g), m_1 define el peso del residuo (gramos), V_0 define el volumen inicial (ml) y V_1 define el volumen de la muestra analizada (mililitro). La fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) es, entonces, igual al 100% - % XCS.

25

c) Viscosidad intrínseca

El valor de viscosidad intrínseca (VI) aumenta con el peso molecular de un polímero. La viscosidad intrínseca de la fracción XCU y XCS se mide en decalina a 135°C según la norma DIN EN ISO 1628-1 y -3.

30

d) Peso molecular promedio en peso y MWD

El peso molecular promedio en peso M_w y la distribución de pesos moleculares (MWD = M_w/M_n la que M_n es el peso molecular medio y M_w es el peso molecular promedio en peso) se mide por un método basado en la norma ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Se utilizó un instrumento GPCV 2000 de Waters Alliance, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 columnas TSK-gel (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-ditertbutil-4-metil-fenol) como disolvente a 145°C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5 l de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas fue calibrado usando una calibración con respecto a 19 estándares de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 Kg/mol a 11500 Kg/mol y un conjunto de estándares de polipropileno amplios bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5-10 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

35

40

45

En el caso del PP las constantes son: $K: 19 \times 10^{-3}$ ml/g, y $a: 0,725$ para el PP.

e) Temperatura de fusión y cristalización

La temperatura de fusión y cristalización T_m y T_c se determinan según la norma ISO 11357-3 con un aparato TA-Instruments 2920 de doble celda con refrigeración RSC y una estación de datos. Se aplica una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min en un ciclo de calor/frío/calor entre 23 y 210°C, la temperatura de cristalización T_c se determina en la etapa de enfriamiento y la temperatura de fusión T_m se determina a partir de la segunda etapa de calentamiento.

50

55

f) Contenido de comonomero

Se utilizó Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR) cuantitativo para cuantificar la cantidad de comonomero. La calibración se logró mediante la correlación con el contenido de comonomero cuantitativo determinado por resonancia magnética nuclear (RMN).

60

El procedimiento de calibración basado en los resultados obtenidos a partir de RMN de ¹³C cuantitativo se llevó a cabo de la manera convencional bien documentada en la literatura.

65

ES 2 375 253 T3

La cantidad de comonomero (N) se determinó como porcentaje en peso (% en peso) mediante:

$$N = k_1 (A / R) + k_2$$

5 en el que A es la absorbancia máxima definida de la banda del comonomero, R es la máxima absorbancia definida como la altura del pico de referencia y con k_1 y k_2 como las constantes lineales obtenidas mediante calibración. La banda utilizada para la cuantificación de contenido etileno se selecciona en función de si el contenido de etileno es aleatorio (730 cm^{-1}) o de tipo bloque (720 cm^{-1}). Se utilizó la absorbancia a 4324 cm^{-1} como banda de referencia.

10 g) Resistencia al impacto Charpy con muesca (NIS)

La resistencia al impacto Charpy se determinó según la norma ISO 179-1EA: 2000 en muestras con muescas en V de $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ a 23°C (resistencia al impacto Charpy (23°C)) y -20°C (resistencia al impacto Charpy (-20°C)). Cuando no se indique lo contrario, se utilizó una velocidad de impacto estándar de 2,9 m/s. Algunos de los ejemplos se han ensayado con una velocidad de impacto diferente de 1,5 m/s.

15 Las probetas de ensayo se prepararon por moldeo por inyección con máquinas IM V 60 TECH de acuerdo con la norma ISO 1872-2. La temperatura de fusión fue de 200°C y la temperatura del molde fue de 40°C .

20 h) Impacto por caída de peso instrumentada (IFW)

El impacto por caída de peso instrumentada se determina según la norma ISO 6603-2, con una velocidad de 4,4 m/s en placas de $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$ a -20°C .

25 i) Módulo de Tracción y alargamiento de rotura

Las propiedades mecánicas se determinaron según a la norma ISO 527-2. Se utilizaron probetas de tipo 1A moldeadas por inyección, las cuales se prepararon según la norma ISO 1872-2.

30 El módulo de Tracción (en MPa) se determinó según la norma ISO 527-2. La medición se realizó a 23°C de temperatura con una velocidad de alargamiento de 1 mm/min.

El alargamiento en la rotura es el porcentaje de alargamiento en el momento de la rotura de la probeta.

35 j) Factor de endurecimiento por tensión (SHF)

El factor de endurecimiento por tensión se define como

$$SHF = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{\eta_{LVE}^+(t)} = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{3\eta^+(t)}$$

40 en el que

$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ es la viscosidad extensional uniaxial, y $\eta_{LVE}^+(t)$ es tres veces la viscosidad de cizalladura $\eta^+(t)$ dependiente del tiempo en el intervalo lineal de deformación.

45 La determinación de la envolvente viscoelástica lineal en extensión $\eta_{LVE}^+(t)$ utilizando IRIS Rheo Hub de 2008, requiere el cálculo del espectro discreto de relajación temporal a partir de los datos del módulo de almacenamiento y de pérdida (G' , $G''(\omega)$). Los datos viscoelásticos lineales (G' , $G''(\omega)$) se obtienen mediante mediciones de frecuencia de barrido tomadas a 180°C , en un Anton Para MCR 300 acoplado con placas paralelas de 25mm. Los principios de cálculo subyacentes utilizados para la determinación del espectro discreto de relajación se describen en Baumgärtel M, Winter HH, "Determinación de los espectros discretos de relajación y tiempo de retraso a partir de datos mecánicos dinámicos", Rheol Acta 28:511519 (1989) que se incorpora como referencia en su totalidad.

50 IRIS RheoHub de 2008 expresa el espectro de tiempo de relajación como una suma de N modos de Maxwell

$$\overset{\circ}{G}(t) = G_e \cdot \sum_1^N g_i \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_i}}$$

55 en los que g_i y λ_i son parámetros del material y G_e es el módulo de equilibrio.

La elección del número N de modos máximo, utilizado para la determinación del espectro discreto de relajación, se lleva a cabo mediante la utilización de la opción "óptima" de IRIS RheoHub 2008. El módulo de equilibrio G_e se establece igual a cero.

- 5 El ajuste no lineal utilizado para obtener $\eta_{LVE}^+(t)$ se realiza en el IRIS Rheo Hub de 2008 mediante el modelo de Doi-Edwards.

La viscosidad uniaxial extensional, $\eta_E^+(\dot{\epsilon}, \epsilon)$ se obtiene a partir de mediciones de flujo extensional uniaxial realizadas en un Anton Paar MCR 501, acoplado al dispositivo extensional de Sentmanat (SER-1). La temperatura para las mediciones del flujo extensional uniaxial se fijó a 180°C, aplicando velocidades de extensión que van desde 0,3 s⁻¹ a 10 s⁻¹. Se tuvo particular cuidado en la preparación de las muestras para el flujo extensional. Las muestras se prepararon por moldeo por compresión a 230°C seguido de un enfriamiento lento a temperatura ambiente (no se utilizaron ni agua de refrigeración ni aire forzado). Este procedimiento permite la obtención de muestras y bien conformadas libre de tensiones residuales. La muestra se deja durante cinco minutos a la temperatura de ensayo para asegurar la estabilidad térmica, antes de llevar a cabo las mediciones de flujo extensional uniaxial.

15

2. Composiciones:

Ejemplos comparativos (CE1 y CE2):

- 20 El ejemplo comparativo CE1 es el producto comercialmente disponible Borsoft SA233CF (Borealis Polyolefine GmbH, Austria) que es un copolímero aleatorio heterofásico con un MFR₂ de 0,8 g/10 min, un contenido XCS del 28,7% en peso y una densidad de 900 Kg/m³. El ejemplo comparativo CE2 es el producto comercialmente disponible Borsoft SD233CF (Borealis Polyolefine GmbH, Austria) es un copolímero aleatorio heterofásico con un MFR₂ de 7,0 g/10 min, un contenido XCS del 31,1% en peso y una densidad de 900 Kg/m³.

25

Ejemplos de la presente invención (IE1, IE2, IE3, IE4 e IE5):

Catalizador:

- 30 Se ha preparado un catalizador sin soporte (III) tal como se describe en el ejemplo 5 del documento WO 03/051934, a la vez que se usa el metaloceno asimétrico dicloruro de dimetilsilil [(2-metil-(4'-tertbutil)-4-fenil-indenilo) (2-isopropil-(4'-tertbutil)-4-fenil-indenilo)]circonio.

35

Polimerización:

- Los ejemplos de la presente invención IE1, IE2, IE3, IE4 e IE5 se prepararon en un reactor a escala de laboratorio de 2 l que inicialmente se llena con N₂ a una presión medida de 1 bar. Se añadieron en primer lugar el catalizador, una cantidad menor de trietilaluminio y el hidrógeno en el reactor. Posteriormente, se alimentó propileno líquido y se llevó a cabo una prepolimerización a 35°C durante 8 minutos. La agitación se inició y se elevó la temperatura a una temperatura fijada de 70°C, véase los datos de la tabla 1. En estas condiciones se llevó a cabo la polimerización del componente matriz. En una etapa posterior en el mismo recipiente en presencia de las partículas de la matriz con el catalizador aún activo se llevó a cabo una polimerización en fase gaseosa para formar la fase dispersa de etileno-propileno, manteniendo una relación C3/C2 [mol/mol] fija en la fase gaseosa mediante control por cromatografía de gases (GC). La temperatura de funcionamiento en la fase de gas fue de 85°C, véanse los datos de la tabla 1. Al final de la polimerización, se ventiló el reactor.

45

- Después del proceso de polimerización los materiales se procesaron en gránulos en presencia de antioxidantes y estabilizantes de proceso estándares, en concreto, 2.000 ppm de Irganox B 225 (suministrado por Ciba Speciality Chemicals, una mezcla de 50% Irganox 1010, pentaeritrilo tetrakis-(3-(3',5'-di-tertbutil-4-hidroxifenil)-propionato, No. de CAS 6683-19-8 y 50% Irgafos 168, Tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato No. de CAS 31570-04-4) y 500 ppm de estearato de calcio (suministrado por Croda Polymer Additives, No. de CAS 1592-23-0) La homogeneización a fusión se llevó a cabo en una extrusora de doble husillo con el siguiente perfil de temperatura: Zona 1, Zona 2, Zona 3, Zona 4, Zona 5, correspondientemente, 210°C, 215°C, 220°C, 215°C, 210°C. La velocidad del husillo se fijó a 250 rpm y la producción a 3 Kg/h, extruyéndose el polímero fundido a través de dos matrices en un baño de agua de enfriamiento para la solidificación y, posteriormente, convirtiéndose en gránulos.

55

El polímero se secó en un horno, con la asistencia de un flujo de nitrógeno caliente, y las muestras se analizaron. Los resultados se resumen en la tabla 2.

60

Tabla 1: Parámetros de polimerización

	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
Fase sólida:					
Temperatura [°C]	70	70	70	70	70
Cantidad de H ₂ [bar]	0,1	0,06-0,1	0,3	0,3	0,3
Tiempo [min]	70-85	75-85	45-50	70	55-65
Fase gaseosa:					
Temperatura [°C]	80	80	80	80	80
cantidad de H ₂ [bar]	0	0	0	0	0
C3/C2 por GC [mol/mol]	70/30	80/20	80/20	80/20	80/20
Tiempo [min]	110	90-120	150	180	150-200

Los datos sobre la composición material de los ejemplos IE1, IE2, IE3, IE4 e IE5 de la presente invención y los ejemplos comparativos CE1 y CE2 se muestran en la tabla 2:

5

Tabla 2: Caracterización analítica

	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	CE1	CE2
XCS (resina) [% en peso]	32,1	28,7	40,9	26,4	39,6	28,7	31,1
C2 (XCS) [% en peso]	22,4	14,7	14,8	14,5	15,1	30,5	30,3
M _w (XCS) [Kg/mol]	196	200	240	210	230	380	220
M _w /M _n (XCS)	3,0	3,2	3,0	2,7	3,2	4,7	4,5
VI (XCS) [dl/g]	1,55	1,51	1,43	1,5	1,67	2,34	1,62
T _m (XCS) [°C]	53	53	54	54	52	67	66
XCU (resina)	67,9	71,3	59,1	73,6	60,4	71,3	68,9
C2 (XCU) [% en peso]	3,9	2,7	4,2	4,1	2,9	8,3	5,8
IV (XCU) [dl/g]	2,03	2,05	1,92	1,94	1,72	2,66	1,94
M _w (XCU) [Kg/mol]	259	269	235	242	205	450	310
M _w /M _n (XCU)	2,5	2,4	2,5	2,4	2,4	5,9	5,4
T _m (XCU) [°C]	148	148	140	139	148	144	145
T _c (XCU) [°C]	112	111	101	107	109	104	104

Las propiedades de los ejemplos de la presente invención y el ejemplo comparativo se comparan en la tabla 3.

10

Tabla 3: Propiedades de los ejemplos IE1, IE2, IE3, IE4 e IE5 de la presente invención en comparación con los ejemplos comparativos CE1 y CE2.

	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	CE1	CE2
MFR (resina) [g/10 min]	2,2	2,4	3,0	4,0	6,0	0,8	7,0
T _m (resina) [°C]	146,0	145,0	137,1	135,3	145,2	141,0	142,9
T _c (resina) [°C]	110,5	108,5	99,8	99,1	107,1	99,0	105,1
Charpy NIS, 23°C [KJ/m ²]	95	97	99	108	103	83	59,7
Charpy NIS, -20°C [KJ/m ²]	78	11	106	13	104	5	3,1
IFW, fuerza al máximo, -20°C [N]	4335	260	3834	500	4470	3103	2998
IFW, deflexión al máximo, -20°C [mm]	12,6	0,9	12	3,7	12,5	11,4	11,2
IFW, -20°C, tipo de fallo	dúctil	frágil	dúctil	frágil	dúctil	dúctil	dúctil
Módulo de tracción [MPa]	420	380	225	345	290	471	523
Alargamiento a la rotura [%]	468	466	580	589	611	458	505

Tabla 4: Factores de endurecimiento por tensión (SHF) para tensiones Hencky seleccionadas (ϵ_H) de ejemplos de la presente invención IE3, IE4 IE5 y en comparación con los ejemplos comparativos.

	IE3 (Raheco1)						
SHF a velocidad de tensión	0,3	1	3	10	SHF promedio	D.E. SHF (absoluta)	D.E. SHF (en % relativo)
$\epsilon_H = 1,5$	1,25	1,23	1,23	1,23	1,24	0,01	0,9
$\epsilon_H = 2,0$	1,53	1,61	1,50	1,43	1,52	0,07	4,9
$\epsilon_H = 2,5$	1,93	1,97	1,93	1,76	1,90	0,09	4,9
$\epsilon_H = 3,0$	2,45	2,57	2,39	2,25	2,42	0,13	5,5
	IE4 (Raheco4)						
SHF a velocidad de tensión	0,3	1	3	10	SHF promedio	D.E. SHF (absoluta)	D.E. SHF (en % relativo)
$\epsilon_H = 1,5$	1,20	1,23	1,19	1,18	1,20	0,02	1,8
$\epsilon_H = 2,0$	1,56	1,49	1,41	1,39	1,46	0,08	5,3

$\epsilon_H = 2,5$	1,81	1,93	1,75	1,63	1,78	0,12	7,0
$\epsilon_H = 3,0$	2,36	2,33	2,10	1,93	2,18	0,20	9,3
	IE5 (Raheco2)						
SHF a velocidad de tensión	0,3	1	3	10	SHF promedio	D.E. SHF (absoluta)	D.E. SHF (en % relativo)
$\epsilon_H = 1,5$	1,30	1,28	1,24	1,30	1,28	0,03	2,2
$\epsilon_H = 2,0$	1,70	1,62	1,53	1,50	1,59	0,09	5,7
$\epsilon_H = 2,5$	2,10	2,07	1,90	1,86	1,98	0,12	6,1
$\epsilon_H = 3,0$	2,77	2,78	2,48	2,29	2,58	0,24	9,2
	CE 1 (ZN)						
SHF a velocidad de tensión	0,3	1	3	10	SHF promedio	D.E. SHF (absoluta)	D.E. SHF (en % relativo)
$\epsilon_H = 1,5$	1,02	1,05	0,97	1,06	1,03	0,04	3,9
$\epsilon_H = 2,0$	1,04	1,07	0,88	0,96	0,99	0,09	8,6
$\epsilon_H = 2,5$	1,00	1,06	0,81	0,80	0,92	0,13	14,4
$\epsilon_H = 3,0$	1,00	1,05	0,72	-	0,92	0,18	19,3
	CE 2 (ZN)						
SHF a velocidad de tensión	0,3	1	3	10	SHF promedio	D.E. SHF (absoluta)	D.E. SHF (en % relativo)
$\epsilon_H = 1,5$	-	1,00	1,01	1,05	1,02	0,03	2,6
$\epsilon_H = 2,0$	-	1,07	1,02	1,06	1,05	0,03	2,5
$\epsilon_H = 2,5$	-	1,13	1,00	1,01	1,05	0,07	6,9
$\epsilon_H = 3,0$	-	1,10	1,00	0,97	1,02	0,07	6,7
	SSC-Homo (Homo3)						
SHF a velocidad de tensión	0,3	1	3	10	SHF promedio	D.E. SHF (absoluta)	D.E. SHF (en % relativo)
$\epsilon_H = 1,5$	1,14	1,11	1,08	1,10	1,11	0,02	2,3
$\epsilon_H = 2,0$	1,33	1,23	1,17	1,19	1,23	0,07	5,8
$\epsilon_H = 2,5$	1,59	1,44	1,37	1,31	1,43	0,12	8,5
$\epsilon_H = 3,0$	1,96	1,65	1,55	1,44	1,65	0,22	13,6
	WE100HMS						
SHF a velocidad de tensión	0,3	1	3	10	SHF promedio	D.E. SHF (absoluta)	D.E. SHF (en % relativo)
$\epsilon_H = 1,5$	1,52	1,84	1,39	1,20	1,49	0,27	18,1
$\epsilon_H = 2,0$	2,50	3,28	2,11	1,52	2,35	0,74	31,4
$\epsilon_H = 2,5$	3,94	5,78	3,25	2,24	3,80	1,49	39,2
$\epsilon_H = 3,0$	7,07	9,18	5,06	4,20	6,38	2,22	34,8
	WB130HMS						
SHF a velocidad de tensión	0,3	1	3	10	SHF promedio	D.E. SHF (absoluta)	D.E. SHF (en % relativo)
$\epsilon_H = 1,5$	2,18	2,04	2,19	1,96	2,09	0,11	5,3
$\epsilon_H = 2,0$	4,08	3,99	4,03	3,72	3,96	0,16	4,1
$\epsilon_H = 2,5$	8,54	7,80	6,90	7,01	7,56	0,77	10,1
$\epsilon_H = 3,0$	16,03	14,40	12,62	12,00	13,76	1,82	13,2

Como se puede observar en la tabla 4, todos los ejemplos de la presente invención muestran moderado endurecimiento por tensión tanto a tensión elevada como baja, lo que indica la presencia de ramificación de cadena larga (LCB). Por el contrario, los ejemplos comparativos sólo mostraron algo de endurecimiento por tensión a la velocidad de tensión menor, pero no a las velocidades de tensión elevadas.

5

El factor de endurecimiento por tensión (SHF) de los ejemplos de la presente invención se caracteriza además por una desviación estándar pequeña. Esto indica una ramificación más homogénea que contrasta con las características de endurecimiento por tensión del polipropileno de elevada resistencia a la fusión.

10

5 Los factores de endurecimiento por tensión (SHF) de las resinas de polipropileno de elevada resistencia a la fusión WE100HMS WE130HMS se caracterizan por una desviación estándar de 31,4% y 10,1%, respectivamente, a una tensión Hencky de 2,5 y un 34,8% y 13,2%, respectivamente, a una tensión Hencky de 3,0. Esta desviación estándar significativamente mayor en comparación con los ejemplos de la presente invención indica la estructura de ramificación de significativamente menor homogeneidad del polipropileno de elevada resistencia a la fusión.

Leyendas de las figuras

10 La figura 1 muestra el factor de endurecimiento por tensión en función de la tensión Hencky a cuatro tipos de tensiones diferentes para el ejemplo 3 de la presente invención (IE3).

La figura 2 muestra el factor de endurecimiento por tensión en función de la tensión Hencky a cuatro tipos de tensiones diferentes, para el ejemplo comparativo 3 (CE3).

15 La figura 3 muestra el factor de endurecimiento por tensión en función de la tensión Hencky a cuatro tipos de tensión diferente para un polipropileno de elevada resistencia a la fusión (WB130HMS).

REIVINDICACIONES

1. Resina de polipropileno heterofásica que tiene un MFR (2,16 Kg, 230°C), como mínimo, de 1,0 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133,
 5 que comprende
 una fase matriz (A) de copolímero de propileno aleatorio, y
 una fase de goma (B) de copolímero de etileno-propileno dispersa en la fase matriz,
 en la que la resina de polipropileno heterofásica tiene una fracción soluble en p-xileno a 25°C (fracción XCS) que
 10 está presente en la resina en una cantidad del 15 al 45% en peso, en la que dicha fracción soluble en p-xileno a
 25°C (fracción XCS) tiene un contenido de etileno del 25% en peso o menor, y
 una fracción insoluble en p-xileno a 25°C (fracción XCU),
caracterizándose dicha resina de polipropileno heterofásica por un factor de endurecimiento por tensión (SHF) de
 1,7 a 4,0 cuando se mide a una velocidad de tensión de 3,0 s⁻¹ y una tensión Hencky de 3,0.
- 15 2. Resina de polipropileno heterofásica que tiene un MFR (2,16 Kg, 230°C), como mínimo, de 1,0 g/10 min,
 determinado según la norma ISO 1133, y que tiene un módulo de tracción de 450 MPa o menor cuando se mide
 según la norma ISO 527-2 en una probeta de ensayo moldeada por inyección de tipo 1A preparada según la norma
 ISO 1872-2 a una temperatura de 23°C y a una velocidad de alargamiento de 1 mm/min, que comprende una fase
 20 matriz (A) de copolímero de propileno aleatorio, y
 una fase de goma (B) de copolímero de etileno-propileno dispersa en la fase matriz,
 en la que la resina de polipropileno heterofásica tiene una fracción soluble en p-xileno a 25°C (fracción XCS) que
 está presente en la resina en una cantidad del 15 al 45% en peso, en la que dicha fracción soluble en p-xileno a
 25°C (fracción XCS) tiene un contenido de etileno del 25% en peso o menor y una distribución de pesos moleculares
 Mw/Mn de 1,0 a 4,0, y
 25 una fracción insoluble en p-xileno a 25°C (fracción XCU).
3. Resina de polipropileno heterofásica, según la reivindicación 1, en la que la fracción soluble en p-xileno a 25°C
 (fracción XCS) tiene una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 1,0 a 4,0.
- 30 4. Resina de polipropileno heterofásica, según la reivindicación 1, que tiene un módulo de tracción de 450 MPa o
 menor cuando se mide según la norma ISO 527-2 en una probeta de tipo 1A moldeada por compresión preparada
 según la norma ISO 1872-2 a una temperatura de 23°C y una velocidad de alargamiento de 1 mm/min.
- 35 5. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción
 soluble en p-xileno a 25°C (fracción XCS) tiene un peso molecular medio en peso (M_w) de 180 a 250 Kg/mol, medido
 por GPC según la norma ISO 16014-1 y -4.
- 40 6. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción
 insoluble en xileno (fracción XCU) incluye un material formado a partir de propileno y, como mínimo, un comonomero
 seleccionado de etileno y/o olefinas alfa C₄ a C₁₂.
- 45 7. Resina de polipropileno heterofásica, según la reivindicación 6, en la que la cantidad de unidades derivadas de
 comonomeros seleccionados a partir de etileno y/o olefinas alfa C₄ a C₁₂ en la fracción insoluble en xileno (fracción
 XCU) es del 1,5 al 5,0% en peso con respecto al peso total de la fracción que es insoluble en p-xileno (fracción
 XCU).
8. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una
 temperatura de fusión (T_m) de 133 a 150°C.
- 50 9. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una
 resistencia al impacto Charpy con muesca a 23°C, como mínimo, de 90 KJ/m² y/o una resistencia al impacto Charpy
 con muesca a -20°C, como mínimo, de 10 KJ/m², determinado según la norma ISO 179-1/1eA.
- 55 10. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que soporta una fuerza
 máxima de peso que cae instrumentado a -20°C, como mínimo, de 250 N, determinada según la norma ISO 6603-2.
11. Artículo que comprende la resina de polipropileno heterofásica según cualquiera de las reivindicaciones
 anteriores.
- 60 12. Procedimiento para producir la resina de polipropileno heterofásica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a
 11, en el que el catalizador es el mismo para la producción de la matriz y la fase dispersa.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, el que el catalizador es capaz de producir una fracción que es soluble
 en p-xileno a 25°C con una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 1,0 a 4,0.
- 65

14. Procedimiento según las reivindicaciones 12 ó 13, el que el catalizador es un catalizador de sitio único de fórmula (I)



- 5 en la que
M es un metal de transición del grupo 3 a 10 o de la tabla periódica (IUPAC), o de un actínido o lantánido,
cada X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ ,
cada L es independientemente un ligando orgánico que se coordina a M,
10 R es un grupo puente que une dos ligandos L,
m es 2 ó 3,
n es 0 ó 1,
q es 1, 2 ó 3,
m + q es igual a la valencia del metal, y
15 con la condición de que, como mínimo, dos ligandos "L" son de estructura química diferente.

15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la resina de polipropileno heterofásica se produce en un proceso multietapas en el que participan, como mínimo, dos reactores, en el que un reactor se hace funcionar con una relación de peso C3/C2 de 68/32 a 90/10.
20

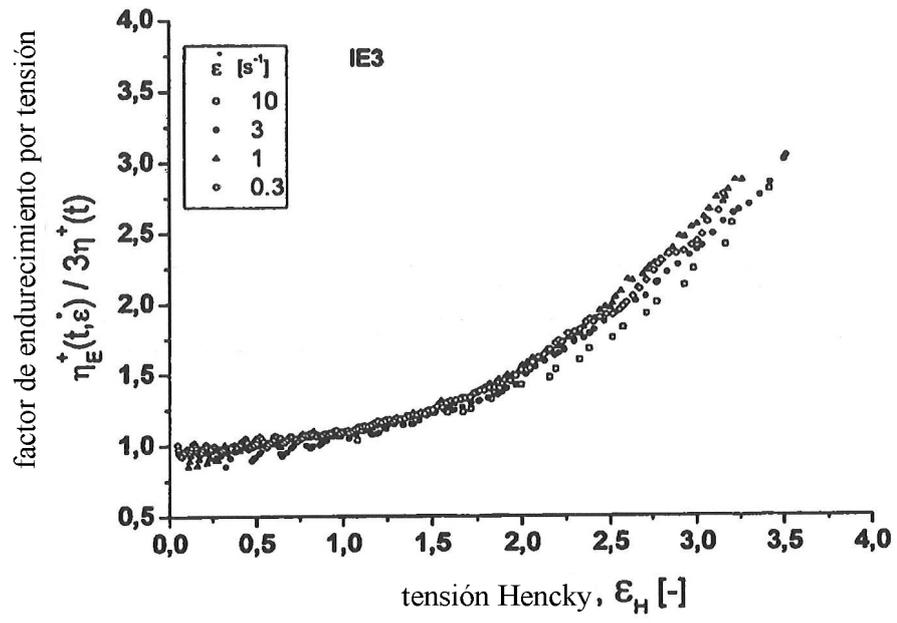


Figura 1

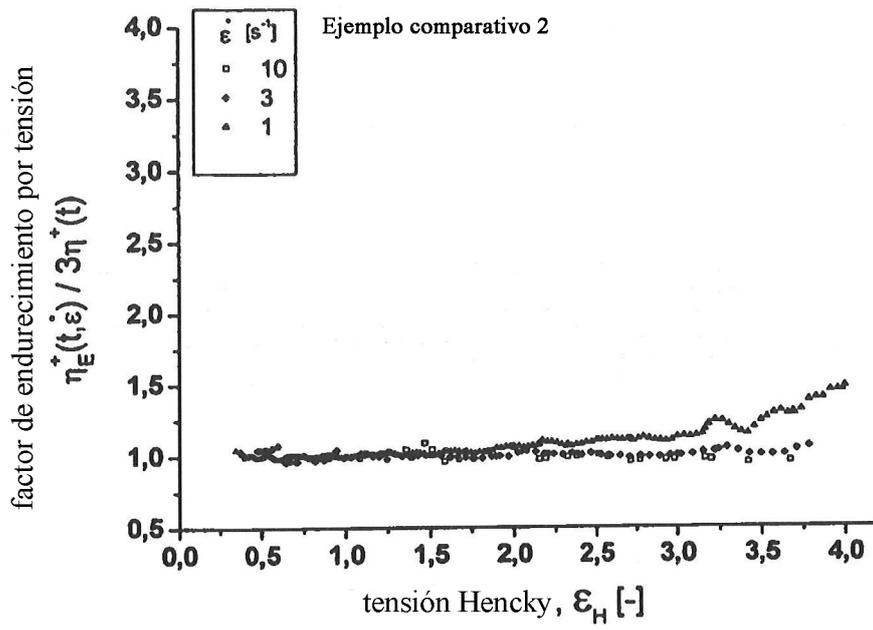


Figura 2

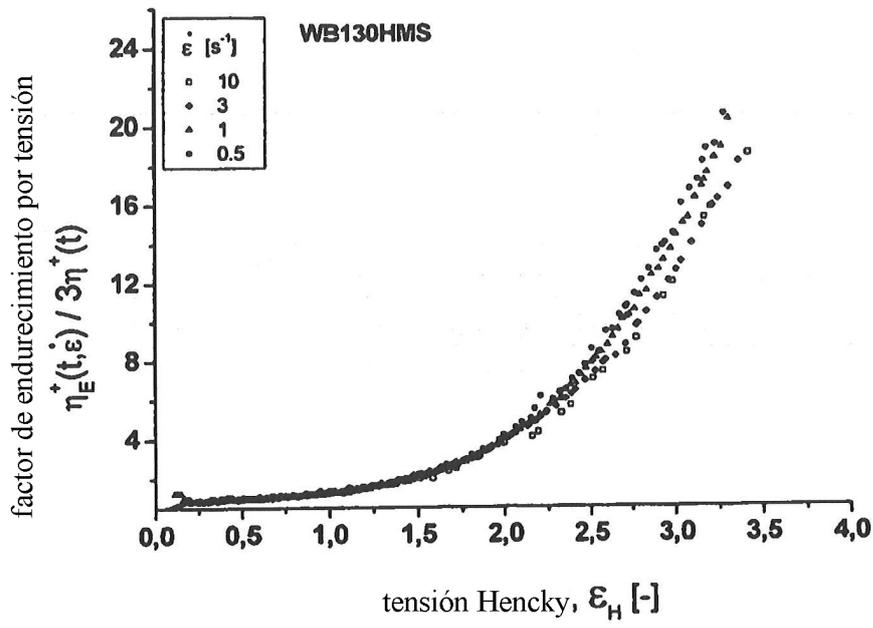


Figura 3