

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 767**

51 Int. Cl.:  
**C08L 23/10** (2006.01)  
**C08L 23/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08161612 .0**  
96 Fecha de presentación: **01.08.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2154194**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE POLIPROPILENO DE BAJA CONTRACCIÓN.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.03.2012**

73 Titular/es:  
**BOREALIS AG**  
**WAGRAMERSTRASSE 17-19**  
**1220 VIENNA, AT**

72 Inventor/es:  
**Grein, Christelle y**  
**Machl, Doris**

74 Agente/Representante:  
**Mir Plaja, Mireia**

**ES 2 375 767 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 de polipropileno de baja contracción

5 **Descripción**

**[0001]** La invención se refiere a composiciones de polipropileno novedosas que contienen un copolímero de propileno heterofásico. Las composiciones de polipropileno presentan una densidad y una contracción muy bajas.

10 **Antecedentes de la invención**

**[0002]** En la actualidad, el polipropileno se usa de forma amplia y creciente para el equipamiento exterior e interior de automoción (por ejemplo, parachoques, salpicaderos, consolas centrales, revestimientos, etcétera). Dichos materiales deben satisfacer una gran cantidad de requisitos con unos costes razonables.

15

**[0003]** En general, los copolímeros de propileno heterofásicos se usan para productos de moldeo por inyección en aplicaciones de ingeniería. Las propiedades deseadas de la resina son una excelente procesabilidad, estabilidad dimensional, baja densidad, buen comportamiento mecánico y buenas propiedades ópticas (por ejemplo, brillo). Se han realizado muchos esfuerzos para lograr un buen equilibrio entre las propiedades antes mencionadas. La forma convencional de cumplir estos requisitos es la adición de sustancias de carga y/o aditivos especiales, los cuales presentan inconvenientes en cuanto al coste (más caros), una mayor densidad (aumento del peso) y propiedades de la superficie (brillo reducido).

20

**[0004]** Un peso pequeño es un requisito importante para las piezas moldeadas por inyección, especialmente piezas de automoción. Aunque es posible lograr una contracción todavía menor con un contenido más alto de sustancias de carga, esto también hace que aumente la densidad del polipropileno. El peso de las piezas de automoción y, por lo tanto, también el consumo de combustible de los automóviles en los que se usan dichas piezas, se incrementa, con lo que los polímeros con carga mineral no salen favorecidos.

25

**[0005]** Con frecuencia se requiere el desarrollo de una composición de polipropileno heterofásica que presente una contracción muy baja y, simultáneamente, una baja densidad.

30

**[0006]** Debido a las restricciones geométricas de un molde de inyección y de la pieza moldeada, en el presente caso se requirió el desarrollo de una composición de polipropileno heterofásica en la que las piezas moldeadas por inyección producidas a partir de la misma presentan una contracción<sub>L</sub> en la dirección longitudinal (es decir, medida en la dirección del flujo de la resina inyectada) por debajo del 0,5% y una densidad lo más baja posible, es decir, inferior a 910 kg/m<sup>3</sup>. Tal como se ha descrito anteriormente, el planteamiento habitual para proporcionar la baja contracción consistiría en adicionar una sustancia de carga mineral, especialmente talco. No obstante, las cantidades de sustancia de carga que se necesitan para el nivel deseado de contracción elevarían la densidad por encima del límite permisible. El requisito antes mencionado resulta difícil de lograr, ya que la densidad natural del polipropileno es solamente 905 kg/m<sup>3</sup>. Esto no deja muchas opciones para la composición.

35

40

**[0007]** Todas las muestras para la evaluación de la contracción se producen bajo condiciones idénticas según se explica en la sección de los ejemplos. La Contracción<sub>L</sub> en la dirección longitudinal (es decir, medida en la dirección del flujo de la resina inyectada) y la Contracción<sub>Q</sub> en la dirección transversal (es decir, medida en perpendicular a la dirección del flujo de la resina inyectada) son habitualmente diferentes. Una resina que presenta un bajo valor de contracción<sub>L</sub> no presenta también necesariamente un bajo valor de contracción<sub>Q</sub>, y viceversa. Para una resina diferente, la relación entre la contracción<sub>L</sub> y la contracción<sub>Q</sub> puede invertirse nuevamente. Los valores de contracción obtenidos con un método diferente o con una geometría diferente de las muestras tampoco proporcionan una indicación de si una resina particular presenta o no un bajo valor de contracción<sub>L</sub>. Simultáneamente, se requirió que las propiedades ópticas de la composición deberían permanecer en un nivel elevado. Especialmente, el brillo debería ser excelente.

45

50

**Objetivo**

**[0008]** El objetivo de la presente invención es por lo tanto proporcionar una composición de polipropileno heterofásica que presente una contracción en la dirección longitudinal por debajo de 0,5% y una densidad menor que 910 kg/m<sup>3</sup>.

55

**[0009]** Este objetivo se podría lograr con una composición de polipropileno que contiene un copolímero de propileno heterofásico, constandingo el copolímero de propileno heterofásico de

60

A) entre un 60 y un 75% en peso de un homopolímero de propileno que tiene un MFR<sub>A</sub> de entre 8 y 60 g/10 min (2,16 kg/230°C),

B) entre un 25 y un 40% en peso de un caucho de etileno-propileno,

presentando el copolímero de propileno heterofásico un contenido de XCS de entre un 22 y un 33% en peso, con lo cual el contenido de XCS tiene un contenido de etileno de entre un 45 y un 65% en peso y con lo cual el contenido de XCS tiene una viscosidad intrínseca IV de entre 1,0 y 1,6 dl/g,  
 5 presentando el copolímero de propileno heterofásico un MFR<sub>AB</sub> de entre 10 y 35 g/10 min, y con lo cual la composición de polipropileno está exenta de sustancia de carga.

**[0010]** Se prefiere todavía más lograr el objetivo antes mencionado con composiciones de polipropileno que presenten densidades incluso menores. Por consiguiente, preferentemente la densidad de la composición de polipropileno heterofásica es menor que 908 kg/m<sup>3</sup>, más preferentemente menor que 906 kg/m<sup>3</sup>, todavía más preferentemente menor que 904 kg/m<sup>3</sup>, incluso más preferentemente menor que 902 kg/m<sup>3</sup>, de la forma más preferente ≤ 901 kg/m<sup>3</sup>. Se prefieren particularmente realizaciones en las que la composición de polipropileno heterofásica tiene una densidad de ≤ 900 kg/m<sup>3</sup> aunque todavía cumpliendo el requisito de contracción.

**[0011]** Sorprendentemente, el objetivo básico de la presente invención se podría lograr con una composición de polipropileno tal como se ha descrito anteriormente. La densidad de la composición total es esencialmente la densidad del copolímero de propileno heterofásico. Esto es debido a la ausencia de sustancia de carga. La definición de sustancia de carga, tal como se entiende en el presente documento, abarca cualquier sustancia que – cuando está presente en una cantidad eficaz – influye en las propiedades mecánicas del polipropileno. Las sustancias de carga incluyen materiales orgánicos e inorgánicos, como ácidos silícicos y silicatos naturales como talco en polvo fino, caolinita, arcilla calcinada, pirofilita, sericita y wollastonita, carbonatos tales como carbonato de calcio precipitado, caliza molida y carbonato de magnesio, hidróxidos tales como hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio, óxidos tales como óxido de cinc, blanco de cinc y óxido de magnesio, y ácidos silícicos o silicatos sintéticos tales como silicato cálcico hidratado, silicato de aluminio hidratado, ácido silícico hidratado y anhídrido silícico; mica; sustancias de carga fibrosas, tales como filamentos de sulfato de magnesio básico, filamentos de titanato de calcio, filamentos de borato de aluminio, sepiolita, PMF (Fibras Minerales Procesadas), xonotolita, titanato potásico, ellestadita, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras metálicas y fibras de polímeros orgánicos que presentan una temperatura de fusión o descomposición de > 240°C, por ejemplo, poliéster, celulosa regenerada, por ejemplo, "Rayon", fibras naturales, por ejemplo, cáñamo, sisal, yute, algodón, lino. Las sustancias de carga incluyen además polvo de vidrio, perlas de vidrio, polvo de cenizas volantes, polvo de asbestos.

**[0012]** La expresión "exenta de sustancia de carga" en el contexto de la invención significa que se excluye la presencia de cualquier sustancia de carga en una cantidad que elevaría la densidad de la composición de polipropileno por encima del nivel deseado.

**[0013]** En cualquier caso, "exenta de sustancia de carga" significa que cualquier sustancia de carga puede estar presente solamente en una cantidad de < 1,5% en peso sobre la base del peso de la composición de polipropileno, preferentemente, < 1,0% en peso, más preferentemente < 0,5% en peso, de la forma más preferente a la composición de polipropileno no se le adiciona ninguna sustancia de carga en absoluto.

**[0014]** En principio, las sustancias de carga no incluyen pigmentos inorgánicos u orgánicos, agentes nucleantes inorgánicos u orgánicos, estabilizadores del procesado y de temperatura, estabilizadores de UV, aditivos, agentes de deslizamiento, siempre que ninguna de estas sustancias esté presente en una cantidad tal que la densidad final de la composición de polipropileno esté por encima del límite permitido.

**[0015]** Debido al MFR final de la composición, la misma resulta fácilmente procesable y, por lo tanto, adecuada para el moldeo por inyección.

**[0016]** Según una realización, la composición de polipropileno de la presente invención comprende > 95% en peso de copolímero de propileno heterofásico, preferentemente > 96% en peso, más preferentemente > 97% en peso, todavía más preferentemente > 98% en peso, de la forma más preferente la proporción del copolímero de propileno heterofásico en la composición del polipropileno es de > 99% en peso.

**[0017]** El resto hasta el 100% está ocupado típicamente por aditivos, estabilizadores, opcionalmente agentes nucleantes, pigmentos y también puede comprender polímeros que se usan en mezclas madres, las cuales a su vez pueden contener los aditivos, pigmentos, etcétera, mencionados.

**[0018]** Según otra realización, la composición de polipropileno de acuerdo con la invención comprende menos que el 5% en peso de componentes poliméricos que no sean el copolímero de propileno heterofásico. Preferentemente menos que el 4% en peso, más preferentemente menos que el 3% en peso, todavía más preferentemente menos que el 2% en peso y de forma particularmente preferente menos que el 1% en peso de componentes poliméricos que no sean el copolímero de propileno heterofásico.

**[0019]** Por lo tanto, se excluyen en su totalidad o en gran medida, los modificadores poliméricos típicos, que se utilizan habitualmente en polipropilenos modificados para impactos en la técnica. Dichos modificadores incluyen típicamente

polietilenos, y plastómeros de etileno/alfa-olefinas. Su uso resulta desventajoso en la presente invención debido a razones de costes.

5 **[0020]** Según una realización preferida, la composición de polipropileno de la invención no contiene ningún plastómero de etileno/C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-alfa-olefina, en particular ningún plastómero de etileno/1-buteno o plastómero de etileno/1-octeno.

**[0021]** Según otra realización preferida, la composición de polipropileno de la invención no contiene ningún homopolímero de etileno adicionado externamente.

10 **[0022]** Según la invención, el copolímero de propileno heterofásico está compuesto por entre un 60 y un 75% en peso de un homopolímero de propileno y entre un 25 y un 40% en peso de un caucho de etileno-propileno. Preferentemente, la cantidad de homopolímero de propileno está entre un 62 y un 73% en peso, más preferentemente entre un 64 y un 71% en peso, todavía más preferentemente entre un 66 y un 70% en peso. Por consiguiente, la cantidad preferida de caucho de etileno-propileno está entre un 27 y un 38% en peso, más preferentemente entre un 29 y un 36% en peso, todavía más preferentemente entre un 30 y un 34% en peso.

15 **[0023]** Se requiere una relación cuidadosamente seleccionada de homopolímero de propileno con respecto a caucho de etileno-propileno dentro de los intervalos antes especificados para lograr un buen equilibrio de resistencia al impacto y rigidez.

20 **[0024]** El MFR<sub>A</sub> del homopolímero de propileno se selecciona tal que – junto con los otros componentes de la composición de polipropileno – el MFR<sub>tot</sub> de la composición de polipropileno garantiza una buena procesabilidad al mismo tiempo que manteniendo la totalidad del resto de propiedades deseadas. Por consiguiente, el MFR<sub>A</sub> del homopolímero de propileno está entre 8 y 60 g/10 min.

25 **[0025]** El MFR<sub>AB</sub> del copolímero de propileno heterofásico es el resultado de los MFR's de los componentes del copolímero de propileno heterofásico. En la mayoría de los casos, está en correlación íntima con el MFR<sub>tot</sub> de la composición de polipropileno. Para lograr una procesabilidad óptima al mismo tiempo que manteniendo la totalidad del resto de propiedades deseadas, el MFR<sub>AB</sub> del copolímero de propileno heterofásico está entre 10 y 50 g/10 min. Preferentemente, el MFR<sub>AB</sub> del copolímero de propileno heterofásico está entre 10 y 40 g/10 min, de la forma más preferente entre 10 y 35 g/10 min.

30 **[0026]** Preferentemente, el homopolímero de polipropileno es isotáctico. Por consiguiente, se valora que el homopolímero de polipropileno tenga una concentración de pentadas bastante elevada, es decir, mayor que un 90%, más preferentemente mayor que un 92%, todavía más preferentemente mayor que un 93% y aún más preferentemente mayor que un 95%.

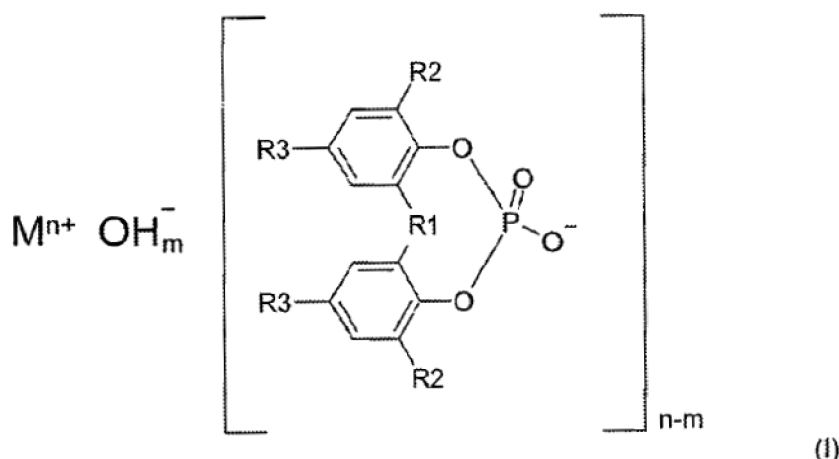
35 **[0027]** La expresión homopolímero de propileno usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consta, sustancialmente, por ejemplo, de por lo menos un 97% en peso, preferentemente de por lo menos un 98% en peso, más preferentemente de por lo menos un 99% en peso, todavía más preferentemente de por lo menos un 99,8% en peso de unidades de propileno. En una realización preferida, en el homopolímero de propileno son detectables solamente unidades de propileno. El contenido de comonomeros se puede determinar con espectroscopia infrarroja con FT, según se describe posteriormente en los ejemplos.

40 **[0028]** Según la presente invención, el copolímero heterofásico tiene un contenido de XCS de entre un 22 y un 33% en peso. El contenido de XCS del copolímero heterofásico está relacionado con la cantidad de caucho de etileno-propileno, aunque no es necesariamente de forma exacta el mismo. Por ejemplo, el caucho de etileno-propileno también puede comprender una fracción con una concentración de etileno muy alta, que sea cristalina y, por lo tanto, insoluble en xileno frío. Más preferentemente, el copolímero heterofásico tiene un contenido de XCS de entre un 23 y un 32% en peso y, de la forma más preferente, entre un 24 y un 31% en peso.

45 **[0029]** Otro parámetro que resulta útil para ajustar de forma precisa las propiedades de la composición de polipropileno de la presente invención es el contenido de etileno del contenido de XCS del copolímero de propileno heterofásico. Se ha observado que un contenido de etileno bastante alto ayuda a garantizar una relación favorable entre la contracción y las propiedades mecánicas. Por consiguiente, el contenido de etileno del contenido de XCS del copolímero de propileno heterofásico está en el intervalo de entre un 45 y un 65% en peso, preferentemente entre un 48 y un 65% en peso, más preferentemente entre un 50 y un 64% en peso, de la forma más preferente entre un 52 y un 63% en peso.

50 **[0030]** Cuando el contenido de etileno del contenido de XCS es menor, el copolímero de propileno heterofásico resulta problemático en cuanto a su producción ya que un copolímero de propileno heterofásico con un caucho con alto contenido de propileno es bastante adherente y puede provocar interrupciones de la producción. Además, la contracción es mayor cuando el contenido de etileno es demasiado pequeño.

- [0031] Cuando el contenido de etileno del contenido de XCS es mayor, también se incrementa la contracción y además el comportamiento mecánico en términos de resistencia a la fractura bajo tensión biaxial o triaxial se reduce a un nivel no aceptable.
- 5 [0032] Un parámetro importante que se usa para personalizar la contracción y las propiedades ópticas de la composición de polipropileno es la viscosidad intrínseca (IV) del contenido de XCS del copolímero de propileno heterofásico. Según la invención, la IV del contenido de XCS del copolímero de propileno heterofásico es bastante baja y está en un intervalo de entre 1,0 y 1,5 dl/g, preferentemente entre 1,1 y 1,5 dl/g, más preferentemente entre 1,2 y 1,5 dl/g, de la forma más preferente entre 1,3 y 1,4 dl/g. Este intervalo para la viscosidad intrínseca – junto con las otras propiedades del copolímero de propileno heterofásico – garantiza una contracción (contracción<sub>L</sub>) y unas propiedades ópticas (brillo) óptimas.
- 10 [0033] Para la presente invención, se valora cuando las viscosidades del homopolímero de propileno y el caucho de etileno-propileno son bastante similares. Puesto que la viscosidad está en correlación con el peso molecular que, a su vez, está en correlación con el índice de fluidez, esto se puede expresar como una relación  $MFR_{AB}/MFR_A$ . Por consiguiente, la composición de polipropileno de la presente invención presenta una relación  $MFR_{AB}/MFR_A$  de entre 0,4 y 1,3.
- 15 [0034] Para el contenido total de etileno del copolímero de propileno heterofásico, se prefiere que el mismo esté entre un 17 y un 25% en peso. Este contenido de etileno se ajusta mediante la relación entre homopolímero de propileno y caucho de etileno/propileno y mediante el contenido de etileno del caucho de etileno/propileno. Si el contenido de etileno del copolímero de propileno heterofásico es demasiado alto, las propiedades ópticas y las propiedades mecánicas de la composición de polipropileno no resultarían satisfactorias. Si el contenido de etileno del copolímero de propileno heterofásico es demasiado pequeño, se deteriorarían la contracción y también las propiedades mecánicas.
- 20 [0035] Según la presente invención, la densidad de la composición de polipropileno es lo más baja posible. Por consiguiente, se prefiere que la densidad de la composición de polipropileno sea  $< 910 \text{ kg/m}^3$ , más preferentemente  $< 908 \text{ kg/m}^3$ , todavía más preferentemente  $< 906 \text{ kg/m}^3$ , incluso más preferentemente  $< 904 \text{ kg/m}^3$ , todavía más preferentemente  $< 902 \text{ kg/m}^3$ , de la forma más preferente  $\leq 901 \text{ kg/m}^3$ , prefiriéndose particularmente una densidad  $\leq 900 \text{ kg/m}^3$ . Dichos valores bajos de densidad únicamente se pueden alcanzar cuando se evita de forma correspondiente el uso de sustancias de carga. Todavía más interesante, en la presente invención aún resultó posible lograr valores muy bajos de la contracción<sub>L</sub>.
- 25 [0036] Según una realización ventajosa de la presente invención, la composición de polipropileno comprende un agente alfa-nucleante.
- 30 [0037] Sorprendentemente se ha observado que la adición de por lo menos un agente alfa-nucleante reduce todavía más la contracción<sub>L</sub>, aunque no presenta ningún efecto perjudicial sobre el brillo, la rigidez y la resistencia al impacto.
- 35 [0038] En la técnica se ha intentado mejorar las propiedades mecánicas, en particular la resistencia al impacto, de copolímeros de propileno heterofásico mediante la adición de agentes  $\beta$ -nucleantes, por ejemplo, pigmentos de quinacridona o sales de metales alcalinotérreos de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, pimelato de calcio. Para la presente invención, esto reduciría la rigidez de los copolímeros de propileno heterofásicos y, por lo tanto, no resulta favorable.
- 40 [0039] Por tanto, según una realización preferida de la presente invención, la composición de polipropileno no comprende ningún agente  $\beta$ -nucleante.
- 45 [0040] La composición de polipropileno puede contener hasta un 1% en peso de agente alfa-nucleante. Se prefiere un límite inferior de un 0,0001% en peso de agente alfa-nucleante. Preferentemente, la composición de polipropileno comprende entre un 0,001% y un 0,50% en peso, más preferentemente entre un 0,005 y un 0,50% en peso, todavía más preferentemente entre un 0,01 y un 0,50% en peso, incluso más preferentemente entre un 0,01 y un 0,30% en peso, de la forma más preferente entre un 0,03 y un 0,20% en peso de agente alfa-nucleante.
- 50 [0041] Cantidades menores de agente alfa-nucleante que un 0,0001% en peso habitualmente no proporcionan el nivel deseado de efecto, mientras que con cantidades mayores que un 1% en peso, aunque se obtiene el efecto deseado, las composiciones de polipropileno resultan demasiado caras debido al alto precio de los agentes nucleantes.
- 55 [0042] Los agentes alfa-nucleantes que se pueden usar para la composición de polipropileno de la invención incluyen agentes alfa-nucleantes orgánicos seleccionados del grupo de agentes nucleantes basados en fósforo como sales metálicas de ésteres de ácido fosfórico representadas por la fórmula I
- 60



20 en donde R1 es oxígeno, azufre o un grupo hidrocarburo de entre 1 y 10 átomos de carbono; cada uno de R2 y R3 es hidrógeno o un hidrocarburo o un grupo hidrocarburo de entre 1 y 10 átomos de carbono; R2 y R3 pueden ser iguales o diferentes entre sí, dos de R2, dos de R3, o R2 y R3 pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, M es un átomo metálico monovalente a trivalente; n es un entero de 1 a 3 y m es o bien 0 ó bien 1, siempre que  $n > m$ .

25 **[0043]** Ejemplos preferidos de los agentes alfa nucleantes representados por la fórmula anterior incluyen 2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butil-fenil)fosfato de sodio, 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato de sodio, 2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de litio, 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de litio, 2,2'-etiliden-bis(4-i-propil-6-t-butilfenil)fosfato de sodio, 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenil)fosfato de litio, 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-t-butilfenil)fosfato de litio, bis[2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butil-fenil)-fosfato] de calcio, bis[2,2'-tiobis(4-etil-6-t-butilfenil)-fosfato] de calcio, bis[2,2'-tiobis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de calcio, bis[2,2'-tiobis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de magnesio, bis[2,2'-tiobis(4-t-octilfenil)fosfato] de magnesio, 2,2'-butiliden-bis(4,6-dimetilfenil)fosfato de sodio, 2,2'-butiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato de sodio, 2,2'-t-octilmetilen-bis(4,6-dimetil-fenil)fosfato de sodio, 2,2'-t-octilmetilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato de sodio, bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato] de calcio, bis[2,2'-metilmetilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato] de magnesio, bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato] de bario, 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenil)-fosfato de sodio, 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-t-butilfenil)fosfato de sodio, (4,4'-dimetil-5,6'-dit-butil-2,2'-bifenil)fosfato de sodio, bis-[(4,4'-dimetil-6,6'-di-t-butil-2,2'-bifenil)fosfato] de calcio, 2,2'-etiliden-bis(4-m-butil-6-t-butil-fenil)fosfato de sodio, 2,2'-metilen-bis(4,6-di-metilfenil)-fosfato de sodio, 2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-etil-fenil)fosfato de sodio, 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato de potasio, bis[2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato] de calcio, bis[2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato] de magnesio, bis[2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato] de bario, hidrox-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, tris[2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato] de aluminio.

40 **[0044]** Un segundo grupo de agentes nucleantes basados en fósforo incluye, por ejemplo, hidrox-bis[2,4,8,10-tetraquis(1,1-dimetiletil)-6-hidroxi-12H-dibenzo-[d,g]-diox-fosfocin-6-oxidato] aluminio (CAS 151841-65-5) y mezclas del mismo con miristato de Li o estearato de Li.

45 **[0045]** Todavía otro agente nucleante basado en fósforo comprende di-(4-tert-butilfenil)fosfato de sodio.

50 **[0046]** De los agentes nucleantes basados en fósforo, se prefieren especialmente 2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de sodio o hidrox-bis[2,4,8,10-tetraquis(1,1-dimetiletil)-6-hidroxi-12H-dibenzo-[d,g]-diox-fosfocin-6-oxidato] aluminio o mezclas de los mismos con miristato de Li o estearato de Li.

55 **[0047]** Como agentes nucleantes también se pueden usar agentes nucleantes basados en sorbitol, como dibencilidina sorbitol opcionalmente sustituido (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibenciliden sorbitol, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol, 1,3 : 2,4 di(etilbenciliden) sorbitol, 1,3:2,4 bis(3,4-dimetilbenciliden) sorbitol, etcétera).

60 **[0048]** Todavía otro grupo de agentes nucleantes adecuados incluye ácidos resínicos (denominados también ácidos de colofonia) y ésteres y sales metálicas de ácidos resínicos, en particular sales de sodio, calcio y magnesio.

**[0049]** Todavía otro agente nucleante adecuado comprende 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-O((4-propilfenil) metilen) nonitol (disponible comercialmente como Millad NX 8000 en Milliken Chemical).

**[0050]** Otros agentes alfa-nucleantes adecuados son agentes nucleantes poliméricos seleccionados del grupo consistente en polímeros de vinilcicloalcano y polímeros de vinilalcano. La nucleación con estos agentes nucleantes poliméricos se logra o bien mediante una técnica de reactores especial, en donde el catalizador se polimeriza previamente con monómeros como, por ejemplo, vinilciclohexano (VCH), o bien mezclando el polímero de propileno con el polímero de vinil(ciclo)alcano. Estos métodos se describen más detalladamente, por ejemplo, en los documentos EP 0 316 187 A2 y WO 99/24479, cuya descripción se incorpora a la presente a título de referencia.

- 5 **[0051]** Agentes alfa-nucleantes adecuados para la composición de polipropileno de la invención son también aquellos agentes alfa-nucleantes según se describe en Macromolecules 2005, 38, 3688-3695, cuya descripción se incorpora a la presente a título de referencia.
- 10 **[0052]** Otra realización de la presente invención comprende una composición de polipropileno según se reivindica de forma básica (es decir, de acuerdo con la reivindicación 1) y un alfa-nucleante, que está disponible con el nombre ADK NA-71 en Asahi Denka Kokai.
- 15 **[0053]** Agentes nucleantes tales como ADK NA-11 (sal sódica de Metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato) y ADK-NA21 (que comprende hidroxibis[2,4,8,10-tetraquis(1,1-dimetiletil)-6-hidroxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxafosfocin-6-oxidato]de aluminio) están disponibles comercialmente en Asahi Denka Kokai y se encuentran entre aquellos que se adicionan preferentemente a la composición de polipropileno de la invención. Millad 3988 (3,4-dimetilbenciliden sorbitol), Millad 3905 y Millad 3940 disponibles en Milliken & Company son otros ejemplos de agentes nucleantes que se pueden utilizar en la invención.
- 20 **[0054]** Otros agentes alfa-nucleantes disponibles comerciales, que se pueden usar para la composición de la invención, son, por ejemplo, Irgaclear XT 386 (N-[3,5-bis-(2,2-dimetil-propionilamino)-fenil]-2,2-dimetilpropionamida) de Ciba Speciality Chemicals, Hyperform HPN-68L e Hyperform HPN-20E de Milliken & Company.
- 25 **[0055]** De entre todos los agentes alfa-nucleantes antes mencionados, se prefieren particularmente agentes nucleantes basados en hidroxibis[2,4,8,10-tetraquis(1,1-dimetiletil)-6-hidroxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxafosfocin-6-oxidato] de aluminio, como ADK NA-21, NA-21 E, NA-21 F, etcétera, 2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de sodio (ADK NA-11), hidroxibis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butil-fenil)-fosfato] de aluminio, agentes nucleantes basados en sorbitol como Millad 3988, Millad 3905 y Millad 3940 y agentes nucleantes poliméricos seleccionados del grupo consistente en polímeros de vinilcicloalcano y polímeros de vinilalcano.
- 30 **[0056]** Se prefiere incluso más que la composición de polipropileno de la invención comprenda un agente alfa-nucleante seleccionado del grupo de agente nucleante polimérico, seleccionado del grupo que consiste en polímeros de vinilcicloalcano y polímeros de vinilalcano, preferentemente poli-vinil-ciclohexano (pVCH), y agentes nucleantes basados en hidroxibis[2,4,8,10-tetraquis(1,1-dimetiletil)-6-hidroxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxafosfocin-6-oxidato] de aluminio (por ejemplo, ADK NA-21, NA-21 E, NA-21 F), 2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de sodio (ADK NA-11) e hidroxibis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butil-fenil)-fosfato] de aluminio.
- 35 **[0057]** Las más preferidas son composiciones de polipropileno que contienen, como agente alfa-nucleante, poli-vinilciclohexano (pVCH), 2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de sodio (ADK NA-11) o mezclas de los mismos.
- 40 **[0058]** Para aquellas realizaciones en las que el agente alfa-nucleante se selecciona del grupo consistente en polímeros de vinilcicloalcano y polímeros de vinilalcano, preferentemente poli-vinilciclohexano (pVCH), la concentración típica de polímero de vinil(ciclo)alcano en la composición de polipropileno está entre un 0,0001 y un 1,0% en peso, preferentemente entre un 0,0001 y un 0,1% en peso, más preferentemente entre un 0,001 y un 0,05% en peso, de la forma más preferente entre un 0,001 y un 0,01% en peso.
- 45 **[0059]** Para aquellas realizaciones en las que el agente alfa-nucleante no es un agente nucleante polimérico, el agente nucleante está presente típicamente en la composición de polipropileno en una cantidad de entre un 0,001 y un 1,0% en peso, preferentemente entre un 0,001 y un 0,50% en peso, más preferentemente entre un 0,01 y un 0,50% en peso, incluso más preferentemente entre un 0,01 y un 0,30% en peso, de la forma más preferente entre un 0,03 y un 0,20% en peso.
- 50 **[0060]** Las composiciones de polipropileno que se usan para la invención pueden contener varios aditivos, los cuales se usan generalmente en composiciones de polipropileno, tales como estabilizadores, antioxidantes, agentes neutralizadores de ácido, lubricantes, absorbentes de ultravioletas, pigmentos, siempre que los mismos no afecten negativamente a las propiedades deseadas de la composición.
- 55 **[0061]** Las composiciones de polipropileno de la presente invención son adecuadas para una amplia gama de aplicaciones.
- 60 **[0062]** Las mismas son particularmente adecuadas para la producción de artículos moldeados, en particular para la producción de artículos moldeados por inyección. Los ejemplos preferidos de dichos artículos moldeados por inyección son piezas grandes para aplicaciones interiores y exteriores en la industria de la automoción, en particular parachoques, salpicaderos, consolas centrales, revestimientos, etcétera.
- [0063]** Por consiguiente, otro aspecto de la invención es un artículo moldeado que comprende una composición de polipropileno según se describe en el presente documento.

[0064] Todavía otro aspecto de la invención es un artículo moldeado por inyección que comprende una composición de polipropileno según se describe en el presente documento.

5 [0065] Todavía otro aspecto de la invención se refiere al uso de una composición de polipropileno según se describe en el presente documento para producir una pieza moldeada, preferentemente una pieza moldeada por inyección, que tiene una densidad  $< 910 \text{ kg/m}^3$ , y una contracción<sub>L</sub> de  $< 0,5\%$ , preferentemente  $< 0,4\%$ . Son más preferibles densidades todavía menores, según se describe en el presente documento.

10 [0066] De acuerdo con una realización preferida, la invención se refiere al uso de una composición de polipropileno según se describe en el presente documento para producir una pieza moldeada, preferentemente una pieza moldeada por inyección, que tiene una densidad  $< 910 \text{ kg/m}^3$  y una contracción<sub>L</sub> de  $< 0,5\%$ , preferentemente  $< 0,4\%$  y un brillo de  $> 50\%$ , preferentemente  $> 60\%$ , más preferentemente  $> 70\%$ .

### 15 Descripción de copolímero de propileno heterofásico

[0067] Un copolímero de propileno heterofásico según la invención tiene preferentemente una estructura multifásica con una matriz de homopolímero de propileno continua e inclusiones de caucho de etileno-propileno que comprende por lo menos una fase elastomérica amorfa. Opcionalmente, el caucho comprende también algo de polietileno cristalino.  
20 Normalmente, un copolímero de propileno heterofásico de este tipo se obtiene llevando a cabo un proceso de múltiples etapas, tal como por lo menos un proceso de dos etapas, que da como resultado dicho sistema heterofásico.

[0068] Adicionalmente, se valora que el homopolímero de polipropileno no esté modificado químicamente tal como se sabe, por ejemplo, a partir de polímeros de alta resistencia en fusión (polímero de HMS). De este modo, el copolímero de propileno heterofásico no está reticulado. El comportamiento al impacto normalmente también se puede mejorar usando polipropilenos ramificados tal como, por ejemplo, se describe en el documento EP 0 787 750, es decir, tipos de polipropileno de una sola ramificación (polipropilenos en Y que tienen un esqueleto estructural con una única cadena lateral larga y una arquitectura parecida a una "Y"). Dichos polipropilenos se caracterizan por una resistencia en fusión bastante alta. Un parámetro del grado de ramificación es el índice de ramificación  $g'$ . El índice de ramificación  $g'$  está en correlación con la cantidad de ramas de un polímero. El índice de ramificación  $g'$  se define como  $g' = [IV]_{br}/[IV]_{lin}$ , en la que  $g'$  es el índice de ramificación,  $[IV]_{br}$  es la viscosidad intrínseca del polipropileno ramificado e  $[IV]_{lin}$  es la viscosidad intrínseca del polipropileno lineal que tiene el mismo peso molecular medio en peso (dentro de un intervalo de  $\pm 10\%$ ) que el polipropileno ramificado. Así, un valor bajo de  $g'$  es un indicador de un polímero altamente ramificado. En otras palabras, si el valor de  $g'$  disminuye, la ramificación del polipropileno aumenta. En este contexto se hace referencia a B.H. Zimm y W.H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949). Este documento se incluye con la presente a título de referencia. De este modo, se prefiere que el índice de ramificación  $g'$  del homopolímero de polipropileno sea por lo menos 0,85, más preferentemente por lo menos 0,90, aún más preferentemente por lo menos 0,95, tal como 1,00.

[0069] El homopolímero de propileno puede ser unimodal o multimodal, por ejemplo bimodal considerando la distribución de pesos moleculares.

[0070] La expresión "multimodal" o "bimodal" usada en el presente documento se refiere a la modalidad del polímero, es decir, la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, que es el gráfico de la fracción de pesos moleculares en función de su peso molecular.

[0071] Tal como se explicará posteriormente, el homopolímero de propileno se puede producir en una sola etapa o en un proceso de etapas secuenciales, usando reactores en una configuración en serie y que se pueden hacer funcionar con diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico puede tener su propia distribución de pesos moleculares.

[0072] Cuando las curvas de distribución de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de pesos moleculares del polímero final, estas curvas pueden presentar dos o más máximos o por lo menos quedar ensanchadas de forma diferenciada cuando se comparan con curvas correspondientes a las fracciones individuales. A un polímero de este tipo, producido en dos o más etapas en serie, se le denomina bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

[0073] Además, en caso de que el homopolímero de polipropileno sea multimodal, igual que bimodal, considerando el peso molecular, se valora que las fracciones individuales estén presentes en cantidades que influyan en las propiedades del material. Por consiguiente, se valora que cada una de estas fracciones esté por lo menos presente en una cantidad del 10% en peso sobre la base del homopolímero de polipropileno. Por consiguiente, en caso de un sistema bimodal, en particular considerando el peso molecular, la distribución de las dos fracciones es aproximadamente 50 : 50. De este modo, en una realización preferida, el homopolímero de polipropileno comprende dos fracciones que difieren en su peso molecular, en donde la primera fracción que tiene el peso molecular inferior está presente entre un 40 y un 60 % en peso y la segunda fracción que tiene el peso molecular mayor entre un 60 y un 40 % en peso.



5 **[0074]** Se valora además que el homopolímero de propileno tenga un índice de fluidez (MFR) mediano, es decir, un peso molecular mediano. El índice de fluidez depende principalmente del peso molecular medio. Esto es debido al hecho de que las moléculas largas le confieren al material una tendencia al flujo menor que las moléculas cortas. Un aumento del peso molecular significa una reducción del valor de MFR. El índice de fluidez (MFR) se mide en g/10 min del polímero descargado a través de una matriz definida, bajo condiciones especificadas de temperatura y presión, y la medición de la viscosidad del polímero en la que, a su vez, para cada tipo de polímero, influye principalmente su peso molecular aunque también su grado de ramificación. Como requisito adicional de la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico debe comprender un caucho de etileno/propileno.

10 **[0075]** Igual que el homopolímero de polipropileno, el caucho de etileno-propileno elastomérico puede ser unimodal o multimodal, por ejemplo bimodal. En relación con la definición de unimodal y multimodal, por ejemplo, bimodal, se hace referencia a la definición anterior.

15 **[0076]** Según la presente invención, se proporciona también un proceso para la fabricación de la composición de polipropileno antes descrita. El caucho de etileno-propileno se puede mezclar con el homopolímero de polipropileno después de sus polimerizaciones, y posteriormente se mezclan con todos los aditivos y el agente alfa-nucleante opcional. No obstante, de la forma más deseable, el copolímero de propileno heterofásico se produce en un proceso de múltiples etapas y, posteriormente, se mezcla con aditivos y el agente alfa-nucleante opcional. En una realización preferida particular, el homopolímero de polipropileno se produce en por lo menos un reactor de suspensión o un reactor de suspensión y uno de fase gaseosa y, posteriormente, el caucho de etileno-propileno se produce en por lo menos un reactor de fase gaseosa. Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico de la presente invención se puede producir típicamente en una cascada de hasta cuatro reactores, donde el primer reactor es un reactor de masa líquida preferentemente de diseño en bucle, el segundo reactor es o bien un reactor de masa líquida, preferentemente de diseño en bucle, o bien un reactor de fase gaseosa, y todos los reactores posteriores son reactores de fase gaseosa, preferentemente de diseño de lecho fluidificado. Los componentes producidos en los dos primeros reactores es(son) homopolímero(s) de propileno cristalizable(s), mientras que el componente producido en el tercer y/o cuarto reactor es un copolímero ampliamente amorfo con cantidades mayores de etileno. De acuerdo con una realización específica, se utilizan únicamente tres reactores, de manera que o bien dos reactores producen homopolímero y el tercer reactor produce caucho de etileno-propileno o bien un reactor produce homopolímero y dos reactores posteriores producen caucho de etileno-propileno. De acuerdo con otra realización específica, se usan solamente dos reactores, uno produciendo homopolímero y el segundo produciendo caucho de etileno-propileno.

35 **[0077]** A continuación se describe más detalladamente un proceso preferido: dicho proceso para la fabricación de la presente invención comprende las siguientes etapas:

- (i) polimerizar propileno en un primer sistema de reactores, que comprende preferentemente un reactor de bucle en masa y un reactor de fase gaseosa opcional, para obtener un homopolímero de propileno,
- 40 (ii) transferir el homopolímero de propileno obtenido a un segundo sistema de reactores que comprende preferentemente por lo menos un reactor de fase gaseosa,
- (iii) polimerizar propileno y etileno en dicho segundo sistema de reactores en presencia del homopolímero de propileno para obtener un caucho de etileno-propileno y,
- (iii) mezclar, en particular mezclar en fusión, el material obtenido con aditivos y un agente alfa-nucleante opcional.

45 **[0078]** Las secuencias (i) y (iii) se pueden ejecutar de manera inversa, es decir, se puede producir primero el caucho de etileno-propileno y posteriormente el homopolímero de propileno. No obstante, se prefiere disponer la secuencia (i) a (iii) según se ha mencionado anteriormente.

50 **[0079]** Las alimentaciones de comonomero a los diversos reactores se pueden adaptar para producir el copolímero de propileno heterofásico con las propiedades deseadas, y las cantidades de etileno serán determinadas fácilmente por los expertos en la materia.

55 **[0080]** A partir del documento WO 97/40080 se pueden deducir otros detalles referentes a la fabricación de copolímeros de propileno heterofásicos.

**[0081]** En un procedimiento de este tipo, el sistema catalizador usado puede variar entre las etapas aunque, preferentemente, es el mismo para todas ellas. Se usa de forma especialmente preferentemente un catalizador heterogéneo prepolymerizado.

60 **[0082]** Como catalizador para la preparación del copolímero de propileno heterofásico, se usa preferentemente un sistema catalizador de Ziegler-Natta. Dichos sistemas catalizadores de Ziegler-Natta son conocidos en la técnica y comprenden un componente catalizador, un componente cocatalizador y un dador externo. El componente catalizador del sistema catalizador contiene principalmente magnesio, titanio, halógeno y un dador interno. Los dadores de

electrones controlan las propiedades estereoespecíficas y/o mejoran la actividad del sistema catalizador. En la técnica se conocen varios dadores de electrones incluyendo éteres, ésteres, polisilanos, polisiloxanos, y alcoxisilanos.

5 Para producir los polímeros de propileno heterofásicos de la invención se pueden usar catalizadores de Ziegler-Natta, los cuales están disponibles comercialmente, por ejemplo, Z104, en Basell.

10 **[0083]** El catalizador contiene preferentemente un compuesto de metal de transición como componente procatalizador. El compuesto de metal de transición se selecciona del grupo consistente en compuestos de titanio que tienen un grado de oxidación de 3 ó 4, compuestos de vanadio, compuestos de circonio, compuestos de cobalto, compuestos de níquel, compuestos de tungsteno y compuestos de metales de las tierras raras, prefiriéndose particularmente el tricloruro de titanio y el tetracloruro de titanio.

15 **[0084]** Se prefiere usar catalizadores que puedan resistir las altas temperaturas que predominan en el reactor de bucle. Los catalizadores de Ziegler-Natta convencionales para la polimerización isotáctica de propileno presentan en general un límite de temperatura de funcionamiento de aproximadamente 80°C, por encima de la cual los mismos o bien se desactivan o bien pierden su estereo-selectividad. Esta baja temperatura de polimerización puede imponer un límite práctico sobre la eficacia de eliminación de calor del reactor de bucle.

20 **[0085]** Según una realización, un catalizador a usar en la invención se da a conocer en el documento EP 591 224 el cual describe un método para preparar una composición de procatalizador a partir de dicloruro de magnesio, un compuesto de titanio, un alcohol inferior y un éster de ácido ftálico que contiene por lo menos cinco átomos de carbono. De acuerdo con el documento EP 591 224, se lleva a cabo una reacción de transesterificación a una temperatura elevada, entre el alcohol inferior y el éster de ácido ftálico, con lo cual los grupos éster del alcohol inferior y éster ftálico cambian de posición.

25 **[0086]** Se puede usar dicloruro de magnesio como tal o el mismo se puede combinar con sílice, por ejemplo, absorbiendo la sílice con una solución o suspensión que contenga dicloruro de magnesio. El alcohol inferior usado puede ser preferentemente metanol o etanol, particularmente etanol.

30 **[0087]** El compuesto de titanio usado en la preparación del procatalizador es preferentemente un compuesto de titanio orgánico o inorgánico, el cual se encuentra en el estado de oxidación de 3 ó 4. Con el compuesto de titanio también se pueden mezclar otros compuestos de metales de transición, tales como compuestos de vanadio, circonio, cromo, molibdeno y tungsteno. El compuesto de titanio es habitualmente un haluro u oxihaluro, un haluro de metal orgánico, o un compuesto orgánico puramente de metal en el cual, al metal de transición, se han unido solamente ligandos orgánicos. Se prefieren particularmente los haluros de titanio, especialmente tetracloruro de titanio.

35 **[0088]** El grupo alcoxi del éster de ácido ftálico usado comprende por lo menos cinco átomos de carbono, preferentemente por lo menos 8 átomos de carbono. De este modo, como éster se puede usar, por ejemplo, ftalato de propilhexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de di-isodecilo y ftalato de ditridecilo. La relación del éster de ácido ftálico y el haluro de magnesio es de forma preferente aproximadamente 0,2:1.

40 **[0089]** La transesterificación se puede llevar a cabo, por ejemplo, seleccionando un par de alcohol inferior – éster de ácido ftálico, el cual, espontáneamente o con la ayuda de un catalizador que no dañe la composición del procatalizador, transesterifique el catalizador a una temperatura elevada. Se prefiere llevar a cabo la transesterificación a una temperatura que esté entre 110 y 115°C, preferentemente entre 120 y 140°C.

**[0090]** El catalizador se usa junto con un cocatalizador organometálico y con un dador externo.

50 **[0091]** En general, el dador externo tiene la fórmula



en donde

R y R' pueden ser iguales o diferentes, y representan un grupo aromático o alifático lineal, ramificado o cíclico;

55 R'' es metilo o etilo;

n es un entero de 0 a 3;

m es un entero de 0 a 3; y

n+m es 1 a 3.

60 **[0092]** En particular, el dador externo se selecciona del grupo consistente en ciclohexil metilmetoxi silano (CHMMS), dicitopentil dimetoxi silano (DCPDMS), diisopropil dimetoxi silano, di-isobutil dimetoxi silano, y di-t-butil dimetoxi silano.

**[0093]** Como cocatalizador se usa un compuesto de organoaluminio. El compuesto de organoaluminio se selecciona preferentemente del grupo consistente en trialquilaluminio, cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.

**[0094]** Según la invención, dichos catalizadores se introducen típicamente solo en el primer reactor. Los componentes del catalizador se pueden alimentar al reactor por separado o simultáneamente, o los componentes del sistema catalizador se pueden someter a contacto previamente antes del reactor.

5

**[0095]** Dicha puesta en contacto también puede incluir una prepolimerización del catalizador antes de alimentarlo al propio reactor de polimerización. En la prepolimerización, los componentes del catalizador se hacen entrar en contacto durante un periodo breve con un monómero antes de su alimentación hacia el reactor.

10

**[0096]** Si la composición de polipropileno comprende un agente nucleante polimérico que se logra prepolimerizando el catalizador con vinil(ciclo)hexano, esto también se realiza preferentemente en la prepolimerización del catalizador antes mencionada.

15

**[0097]** Tal como se ha descrito anteriormente, después de la polimerización del copolímero de propileno heterofásico, sigue la mezcla con aditivos y un agente alfa-nucleante opcional.

### **Composición**

20

**[0098]** El copolímero de propileno heterofásico, los aditivos y el agente alfa-nucleante opcional se pueden mezclar, en particular mezclar en fusión, de acuerdo con cualquier procedimiento convencional conocido en la técnica.

25

**[0099]** Las composiciones de polipropileno de la presente invención se producen preferentemente combinando el copolímero de propileno heterofásico y agente alfa-nucleantes opcionales y todos los aditivos, como pigmentos, estabilizadores, medios auxiliares de procesado, etcétera, en un dispositivo de mezcla en fusión.

30

**[0100]** Son dispositivos de mezcla en fusión adecuados para este proceso las amasadoras discontinuas y continuas, las extrusoras de doble husillo y las extrusoras de un solo husillo con secciones de mezcla especiales y co-amasadoras. El tiempo de residencia se debe seleccionar tal que se logre un grado suficientemente alto de homogeneización.

### **Métodos de medición**

#### **XCS**

35

**[0101]** Se determinaron los solubles en xileno en frío a 23°C de acuerdo con la ISO 6427. Los solubles en xileno se definen como el porcentaje en peso que permanece en solución después de que la muestra polimérica se haya disuelto en xileno caliente y la solución se deje enfriar a 23°C.

#### **MFR**

40

**[0102]** Los índices de fluidez se midieron con una carga de 2,16 kg a 230°C para polipropileno y las composiciones de polipropileno de la invención correspondientes a los ejemplos. El índice de fluidez es aquella cantidad de polímero en gramos que extruye el aparato de prueba normalizado a la ISO 1133, en 10 minutos a una temperatura de 230°C bajo una carga de 2,16 kg.

45

#### **Módulo de flexión**

**[0103]** El módulo de flexión se midió de acuerdo con la ISO 178 a 23°C, usando muestras de prueba moldeadas por inyección tal como se describe en la EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

50

#### **Resistencia al impacto Charpy con entalla**

**[0104]** La resistencia al impacto Charpy con entalla (NIS) se determinó de acuerdo con la ISO 179 / 1eA a 23°C y -20°C, usando muestras de prueba moldeadas por inyección según se describe en EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

55

#### **Viscosidad intrínseca**

**[0105]** La viscosidad intrínseca se midió de acuerdo con la DIN ISO 1628-1 (octubre de 1999) en Decalin a 135°C.

#### **Densidad**

60

**[0106]** La densidad se determinó de acuerdo con la ISO 1183.

#### **Brillo**

[0107] El brillo se determinó de acuerdo con la ISO 2813 sobre placas de prueba moldeadas por inyección (60 x 60 x 2 mm) con un ángulo de 20°C.

**Contracción<sub>L</sub>**

5

[0108] La contracción<sub>L</sub> se midió de acuerdo con una norma interna usando placas moldeadas por inyección de 150 x 80 x 2 mm. Las mediciones se realizaron después de la inyección y un acondicionamiento a temperatura ambiente durante 96 h. La contracción<sub>L</sub> se midió en la dirección del flujo. Se usaron las siguientes condiciones para el moldeo por inyección: tiempo de inyección: 3 s, temperatura de fusión: 240°C, temperatura del molde: 50°C, presión de retención: de 73 a 23 bares en 10 pasos, tiempo de retención: 10 s, tiempo de enfriamiento: 20 s.

10

**Ejemplos**

[0109] Se usaron los siguientes materiales:

15

[0110] Los copolímeros de propileno heterofásicos se produjeron en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, un homopolímero de propileno A (fase matricial) se polimerizó en propileno líquido y, en la segunda etapa, un caucho de etileno-propileno B (fase dispersa) se polimerizó en un reactor de fase gaseosa. Como catalizador se usó un catalizador de Ziegler-Natta comercialmente disponible (ZN104 de Basell) con diciclo-pentil dimetoxi silano (DCPDMS) como dador externo y trietilaluminio como cocatalizador.

20

[0111] Las características de los polímeros de propileno heterofásicos se proporcionan en la tabla 1.

**Tabla 1**

	distribución		MFR <sub>4</sub>	XCS <sub>A</sub>	MFR <sub>AB</sub>	XCS <sub>AB</sub>	C2 <sub>AB</sub>	C2/XCS <sub>AB</sub>	IV/XCS <sub>AB</sub>
	[%peso/%peso]								
	matriz/caucho		[g/10']	[%peso]	[g/10']	[%peso]	[%peso]	[%peso]	[dl/g]
P1	68,0	32,0	10,7	2,5	12,0	27,7	20,0	54,0	1,3
P2	67,5	32,5	25,9	2,9	18,8	24,9	23,4	62,5	1,4
P3	67,0	33,0	24,2	2,9	20,9	25,4	19,2	57,0	1,4
P4	67,0	33,0	54,0	3,1	27,4	30,5	22,4	54,0	1,5
P5	67,5	32,5	11,3	2,5	3,5	28,5	19,8	53,0	2,9
P6	67,0	33,0	24,6	2,9	7	25,9	20,2	55,0	3,0
P7	67,5	32,5	26,7	2,9	7,1	23,7	23,7	63,0	3,0
P8	69,5	30,5	50,0	3,4	9,9	29,0	21,6	54,5	3,0

MFR<sub>A</sub> ... MFR de la fase matricial del homopolímero en g/10 min (230°C, 2,16 kg)  
XCS<sub>4</sub> ... Contenido soluble en xileno en frío (XCS) de la fase matricial de homopolímero  
MFR<sub>AB</sub> ... MFR (en g/10 min (230°C, 2,16 kg)) del polvo de copolímero de propileno heterofásico después del reactor  
XCS<sub>AB</sub> ... Contenido soluble en xileno en frío (XCS) de copolímero de propileno heterofásico  
C2<sub>AB</sub> ... Contenido de etileno total del copolímero de propileno heterofásico  
C2/XCS<sub>AB</sub> contenido de etileno del contenido soluble en xileno en frío del copolímero de propileno heterofásico  
IV/XCS<sub>AB</sub> Viscosidad intrínseca (en dl/g) del contenido soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico.

25

[0112] Básicamente, todos los polímeros se mezclaron con los siguientes aditivos:

[0113] 0,10% en peso de propionato de pentaeritritil-tetraquis(3-3',5'-di-tert. butil-4-hidroxifenilo), 0,05% en peso de fosfito de Tris(2,4-di-t-butilfenilo), 0,05% en peso de estearato de calcio y 0,05% en peso de hidroxicarbonato de magnesio y aluminio.

30

[0114] Para el ejemplo E5, el polímero P3 se mezcló adicionalmente con un 0,10% en peso de fosfato de sodio-2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenilo) como agente alfa-nucleante.

35

[0115] Para el ejemplo CE5, el polímero P3 se mezcló adicionalmente con un 10,0% en peso de talco como sustancia de carga.

[0116] Los polímeros se mezclaron con sus cantidades respectivas de aditivos y sustancias de carga en un mezclador intensivo (mezclador Henschel) durante 25 segundos. Las composiciones se compusieron en una extrusora de doble husillo a una temperatura de 250°C. Las hebras se templaron en agua fría y se peletizaron.

40

[0117] Las composiciones se muestran detalladamente en la tabla 2.

**Tabla 2**

		E1	E2	E3	E4	E5	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
P1	[%peso]	99,80									
P2	[%peso]		99,8								
P3	[%peso]			99,80		99,7					89,8
P4	[%peso]				99,8						
P5	[%peso]						99,8				
P6	[%peso]							99,8			
P7	[%peso]								99,8		
P8	[%peso]									99,8	
1010	[%peso]	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
168	[%peso]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
CaSt	[%peso]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
NA11	[%peso]	-	-	-	-	0,10	-	-	-	-	-
Talco	[%peso]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0

1010 ... Propionato de pentaeritritil-tetraquis(3-(3',5'-di-tert. butil-4-hidroxifenilo)

168 ... Fosfito de tris(2,4-di-*t*-butilfenilo)

CaSt ... Estearato de calcio

NA11 ... fosfato de sodio-2,2'-metilen-bis(4,6-di-*t*-butilfenilo)

Talco ... talco A7 disponible comercialmente en Luzenac

5 **[0118]** Las propiedades, especialmente las propiedades mecánicas y ópticas según se muestra en la tabla 3, se midieron a partir de las composiciones de los ejemplos de acuerdo con los métodos de medición antes descritos. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3**

	MFR	NIS 23°C	NIS-20°C	Mod. Flex.	Densidad	Contrac_L	Brillo
	[g/10']	[kJ/m <sup>2</sup> ]	[kJ/m <sup>2</sup> ]	[MPa]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[%]	[%]
E1	12	28,9	3,1	866	900	0,20	75
E2	18	4,5	2,2	966	901	0,39	75,3
E3	20	5,6	2,5	934	899	0,38	75,5
E4	26	7,2	3,9	850	899	0,38	73
E5	20	7,0	2,1	1.184	899	0,32	75
CE1	4	52	8,1	833	898	1,03	25,3
CE2	7	36,8	8,5	865	898	1,09	4,5
CE3	8	7,6	4,3	936	899	1,15	4,5
CE4	11	18,1	8,5	844	899	1,08	10
CE5	21	7,2	3,6	1.363	960	0,33	46,8

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición de polipropileno que contiene un copolímero de propileno heterofásico, constando el copolímero de propileno heterofásico de
  - A) entre un 60 y un 75% en peso de un homopolímero de propileno que tiene un  $MFR_A$  de entre 8 y 60 g/10 min (2,16 kg/230°C),
  - B) entre un 25 y un 40% en peso de un caucho de etileno-propileno,
- 10 presentando el copolímero de propileno heterofásico un contenido de XCS de entre un 22 y un 33% en peso, con lo cual el contenido de XCS tiene un contenido de etileno de entre un 45 y un 65% en peso y con lo cual el contenido de XCS tiene una viscosidad intrínseca IV de entre 1,0 y 1,5 dl/g,
- 15 presentando la composición de polipropileno un  $MFR_{AB}$  de entre 10 y 35 g/10 min, y con lo cual la composición de polipropileno está exenta de sustancia de carga.
2. Composición de polipropileno según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende > 95% en peso de copolímero de propileno heterofásico.
- 20 3. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende menos que un 5% en peso de componentes poliméricos que no sean el copolímero de propileno heterofásico.
- 25 4. Composición de polipropileno según la reivindicación 1, caracterizada porque la relación  $MFR_{AB}/MFR_A$  está entre 0,4 y 1,3.
5. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el contenido de etileno del copolímero de propileno heterofásico está entre un 17 y un 25% en peso.
- 30 6. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque tiene una densidad de < 910 kg/m<sup>3</sup>.
7. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende un agente alfa-nucleante.
- 35 8. Pieza moldeada, en particular pieza moldeada por inyección, caracterizada porque comprende una composición según una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Uso de una composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para producir una pieza moldeada que tiene una densidad < 910 kg/m<sup>3</sup> y una contracción<sub>L</sub> de < 0,5%.
- 40 10. Uso según la reivindicación 9, caracterizado porque la pieza moldeada tiene un brillo de > 50%.