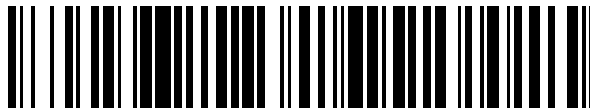


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 290**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10170455 .9**
96 Fecha de presentación: **29.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2243803**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.10.2010**

54 Título: **Composición tenaz para aplicaciones alimentarias**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.04.2012

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

72 Inventor/es:
Bernreitner, Klaus y
Grein, Christelle

74 Agente/Representante:
Mir Plaja, Mireia

ES 2 378 290 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 tenaz para aplicaciones alimentarias

5 La presente invención está dirigida a una nueva composición de polipropileno heterofásico, a su fabricación y a su uso.

10 Los copolímeros de polipropileno heterofásico están totalmente establecidos en muchas aplicaciones, tales como aplicaciones de moldeo, películas, hilos y cables o tuberías, debido a su buena relación rigidez/resistencia al choque, junto con una buena fluidez. Por ejemplo se usan polímeros heterofásicos para la producción de las partes exteriores e interiores de los automóviles, y en particular de tableros de instrumentos, revestimientos de puertas, consolas y guarniciones, así como en el sector del envasado para comestibles y productos médicos.

15 Los copolímeros heterofásicos son polímeros que tienen una fase matriz y una fase dispersa. La fase matriz es habitualmente un homopolímero o copolímero de propileno y la fase dispersa es a menudo un material elastomérico, tal como un copolímero de propileno que comprenda etileno y/u otra(s) α -olefina(s) superior(es).

Se han descrito muchos tipos distintos de sistemas heterofásicos, en dependencia de lo deseado en cada caso.

20 Por ejemplo se da a conocer en la WO 01/19915 A1 un polipropileno resistente al choque. Este producto está caracterizado por un razonable comportamiento en materia de rigidez y de resistencia al choque. Sin embargo, el material es difícil de obtener debido a los muy bajos índices de fusión, tanto si la medición de los mismos se efectúa en el producto final como si la misma se efectúa durante los distintos pasos de proceso.

25 La WO 03/106553 A1 está también dirigida a un polipropileno resistente al choque. Este polipropileno resistente al choque ha sido fabricado en presencia de un catalizador de metaloceno, que conduce a una estrecha distribución del peso molecular. Además, las buenas propiedades de resistencia al choque del producto se deben al hecho de haber sido añadidos agentes nucleantes.

30 Sin embargo, la tendencia en las industrias es hoy en día hacia materiales polímeros con buena fluidez, puesto que se desea una alta carga volumétrica del material en las líneas de proceso.

35 Es perfectamente sabido en la técnica que un índice de fusión (MFR) más alto mejora la procesabilidad. Desgraciadamente, los conocidos polipropilenos modificados para presentar resistencia al choque, con índice de fusión (MFR) bastante alto y respectivamente con bajo peso molecular, tienden a ser un material intrínsecamente muy frágil. A fin de mejorar su tenacidad tienen que añadirse grandes cantidades de polímero elastomérico. Esto tiene a su vez un efecto adverso en el flujo, la rigidez y los extraíbles en hexano (solubles en hexano).

40 Además, un alto índice de fusión (MFR) significa normalmente también un más alto contenido de la fracción de bajo peso molecular (LMW) en el polímero. La cola de bajo peso molecular del polímero comprende oligómeros. En consecuencia, también el contenido de oligómeros en las composiciones polímeras aumenta al aumentar el MFR. Los oligómeros pertenecen así a un grupo de compuestos del dominio público, que son en concreto los volátiles. Tales volátiles contribuyen también al así llamado problema del "empañamiento", es decir que estos compuestos tienden a separarse, p. ej. evaporándose, del material polímero y a provocar empañamiento en las superficies circundantes, como p. ej. en las ventanillas de los automóviles.

45 Por estas razones, a pesar de que se ha hecho mucho trabajo de desarrollo en el terreno de los copolímeros de polipropileno heterofásico, sigue habiendo necesidad de copolímeros de polipropileno heterofásico alternativos o mejorados que satisfagan las diversas y estrictas exigencias de los clientes en muchos sectores de aplicación final de materiales polímeros, tales como los sectores del envasado, incluyendo el envasado de comestibles y productos médicos, y la industria de las fibras, de las tuberías y del automóvil.

50 Así, el objeto de la presente invención es el de aportar una nueva composición de polipropileno heterofásico que tenga una baja temperatura de transición frágil-dúctil manteniendo las otras propiedades a un alto nivel, como por ejemplo la rigidez en términos del módulo de elasticidad a la tracción. Un deseo adicional es el de que la procesabilidad del material resistente al choque se vea mejorada en términos de una alta carga volumétrica del material en las líneas de proceso, puesto que esto ahorra costes. Se aprecia adicionalmente que la composición de polipropileno heterofásico esté caracterizada por una alta pureza, en particular en términos de unas bajas cantidades de solubles en hexano.

55 El descubrimiento de la presente invención es el de que la composición de polipropileno heterofásico debe comprender una fracción soluble en frío en xileno (XCS) caracterizada por una cola de alto peso molecular. Otro descubrimiento es el de que la fracción soluble en frío en xileno (XCS) debe tener adicionalmente o bien como alternativa una viscosidad intrínseca bastante alta.

La presente invención está dirigida a una composición de polipropileno heterofásico que comprende

- de un 73 a un 98% en peso de una matriz de polipropileno (M) y
 - de un 2 a un 27% en peso de un copolímero elastomérico (E) que está dispersado en la matriz (M), en donde el copolímero elastomérico (E) comprende unidades derivadas de
 - propileno y
- 5 - etileno y/o α -olefina de C4 a C20, y en donde además
- la relación Mz/Mn de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico es de menos de 15,2, en donde Mz es el peso molecular medio z medido según ISO 16014-4:2003 y Mn es el peso molecular medio en número medido según ISO 16014-4:2003,
- 10 - el Mz de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico es de al menos 950 kg/mol,
- la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico es de más de 2,1 dl/g medida según ISO 1628-1 (a 135°C en decalina), y/o
 - el MFR₂ (230°C) de la composición de polipropileno heterofásico medido según ISO 1133 es de más de 25 g/10 min.
- 15
- Adicionalmente se prefiere que la relación Mz/Mw de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico sea de más de 2,6, en donde Mz es el peso molecular medio z medido según ISO 16014-4:2003 y Mw es el peso molecular medio en peso medido según ISO 16014-4:2003.
- 20 Se ha descubierto sorprendentemente que una composición de polipropileno heterofásico según esta invención posee una muy buena fluidez, manteniendo a un alto nivel las otras propiedades, tales como la rigidez y el comportamiento en materia de resistencia al choque. En particular es muy baja la temperatura de transición frágil-dúctil de la nueva composición de polipropileno heterofásico. Esta baja temperatura de transición frágil-dúctil se logra en particular sin la ayuda de adicionales aditivos, tales como agentes nucleantes.
- 25
- Se define más detalladamente a continuación la invención, es decir, la primera y la segunda realización.
- Como se ha manifestado anteriormente, la composición de polipropileno heterofásico está caracterizada por el hecho de que su fracción soluble en frío en xileno (XCS) tiene una cola de alto peso molecular. Esta cola de alto peso molecular se observa en particular en la cromatografía de permeación en gel. En la presente solicitud se ha aplicado la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) usando el aparato de medida GPCV 2000 de Waters Alliance con viscosímetro en línea. La temperatura del horno es de 145°C. Se usa como solvente triclorobenceno (ISO 16014).
- 30
- El peso molecular medio en número (Mn) es un peso molecular medio de un polímero expresado como el primer momento de un gráfico del número de moléculas en cada gama de pesos moleculares referido al peso molecular. En efecto, esto es el peso molecular total de todas las moléculas dividido por el número de moléculas. El peso molecular medio en número (Mn) es muy sensible a las variaciones de las fracciones de peso de las especies de bajo peso molecular. A su vez, el peso molecular medio en peso (Mw) es el primer momento de un gráfico del peso de polímero en cada gama de pesos moleculares referido al peso molecular. El peso molecular medio en peso (Mw) es muy sensible a las variaciones del número de moléculas grandes en una muestra determinada de un polímero. Finalmente, el peso molecular medio z (Mz) da información acerca de las especies de peso molecular muy alto del polímero.
- 35
- 40
- En la presente invención se ha observado que el crítico equilibrio entre una buena fluidez y una buena temperatura de transición frágil-dúctil se logra tan sólo mediante el correcto equilibrio de especies moleculares cortas y especies moleculares largas en la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico. Como se ha expuesto anteriormente, unos altos valores del peso molecular medio z (Mz) y del peso molecular medio en peso (Mw) son indicadores de especies moleculares largas (Mw para moléculas largas y Mz para moléculas muy largas), mientras que el peso molecular medio en número (Mn) proporciona información acerca de las especies moleculares cortas. En consecuencia, al estar la presente invención caracterizada por una fracción soluble en frío en xileno (XCS) que tiene una cola de alto peso molecular, es un enfoque apropiado el de definir la composición de polipropileno heterofásico por medio de su peso molecular medio z (Mz) y de la relación del peso molecular medio z (Mz) al peso molecular medio en número (Mn) y al peso molecular medio en peso (Mw), respectivamente.
- 45
- 50
- En consecuencia, en una primera realización la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del sistema heterofásico está definida por la relación Mz/Mw, y en una segunda realización lo está por la relación Mz/Mn. Con particular preferencia, la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del sistema heterofásico debe cumplir con ambos requisitos, es decir, con la relación Mz/Mw y con la relación Mz/Mn que se indican en la presente invención.
- 55
- 60
- Así, en la primera realización está en particular definida la cola de alto peso molecular. Se ha observado en particular que para lograr las propiedades deseadas la fracción soluble en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico debe contener cantidades bastante altas de especies moleculares muy largas en comparación con las otras especies moleculares largas. En consecuencia, la relación Mz/Mw de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del sistema heterofásico es de más de 2,6, y preferiblemente de más de 2,7, tal como de al menos 2,8.

5 En la segunda realización se centra la atención en la relación Mz/Mn, es decir, la relación entre las especies moleculares cortas y las especies moleculares muy largas. La fluidez es de gran importancia en la presente invención y por consiguiente puede usarse ya sea como alternativa o bien adicionalmente para definir la invención. La fluidez es originada por las especies moleculares bastante inferiores. Un indicador de la cantidad de especies moleculares cortas es el peso molecular medio en número (Mn). Así, la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico tiene una relación Mz/Mn de menos de 15,2, preferiblemente de menos de 15,0, aun más preferiblemente de menos de 14,8, y todavía más preferiblemente de menos de 14,5, tal como de menos de 14,3. Por otra parte, la relación Mz/Mn debería ser de no menos de 12,5, y más preferiblemente de no menos de 13,5. En consecuencia, se prefiere que la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico tenga una relación Mz/Mn de 12,5 a 15,2, más preferiblemente de 13,3 a 15,0, y aun más preferiblemente de 13,8 a 14,5.

15 Además, la fracción soluble en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico preferiblemente comprende cantidades bastante considerables de dichas especies moleculares muy largas. En consecuencia, un adicional requisito preferido de la primera y la segunda realización es el de que el peso molecular medio \bar{z} (Mz) de la fracción soluble en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico medido según ISO 16014-4:003 sea de al menos 950, y más preferiblemente de al menos 1000 kg/mol, tal como de 1050 kg/mol.

20 Los requisitos de la primera realización son también requisitos preferidos para la segunda realización. Análogamente, los requisitos de la segunda realización son también requisitos preferidos para la primera realización.

Las adicionales características preferidas son de aplicación para ambas realizaciones anteriormente indicadas, y concretamente para la primera y la segunda realización.

25 Para mejorar la fluidez de la composición de polipropileno heterofásico, la cantidad de moléculas cortas deberá ser no demasiado pequeña. En consecuencia, el peso molecular medio en peso (Mw) medido según ISO 16014-4:003 de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico es preferiblemente al menos de 250 kg/mol, más preferiblemente de al menos 350 kg/mol, y aun más preferiblemente de al menos 390 kg/mol. Por otra parte, el peso molecular medio en peso (Mw) no deberá ser demasiado alto. Así, una preferida gama de valores para el peso molecular medio en peso (Mw) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico es la que va de 250 a 550 kg/mol, tal como la que va de 350 a 450 kg/mol.

30 Naturalmente, también es deseable que la distribución del peso molecular (MWD) esté situada dentro de una específica gama de valores. En consecuencia, se prefiere que la relación Mw/Mn (MWD) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico sea de 3,5 a 6,0, y más preferiblemente de 4,5 a 5,5.

35 Pero no tan sólo el específico patrón de la distribución del peso molecular (Mz, Mw, Mn, MWD) caracteriza la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención, sino que también lo hace su índice de fusión (MFR). Un objeto de la presente invención es el de aportar un material fácilmente procesable. El índice de fusión depende principalmente del peso molecular medio. Esto es debido al hecho de que las moléculas largas le imparten al material una menor tendencia a fluir en comparación con las moléculas cortas. Un incremento del peso molecular significa un decremento del valor del índice de fusión. El índice de fusión (MFR) se mide en g/10 min. del polímero que son descargados a través de una matriz definida bajo especificadas condiciones de temperatura y presión y constituye la medida de viscosidad del polímero que, a su vez, para cada tipo de polímero es principalmente influenciada por su peso molecular pero también por su grado de ramificación. El índice de fusión medido bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) se indica con la expresión MFR₂ (230°C). En consecuencia, se prefiere que en la presente invención la composición de polipropileno heterofásico tenga un MFR₂ (230°C) de al menos, es decir, de más de 25,0 g/10 min., más preferiblemente de al menos 30,0 g/10 min., y aun más preferiblemente de al menos 37,0 g/10 min. Por otro lado, la composición de polipropileno heterofásico no deberá ser demasiado viscosa. Así, la composición de polipropileno heterofásico tiene preferiblemente un MFR₂ (230°C) de 25 a 60 g/10 min., y más preferiblemente de 30 a 55 g/10 min., tal como de 35 a 50 g/10 min.

40 Otro requisito obligatorio de la presente invención es el de que la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) sea bastante alta. Los valores medianos de viscosidad intrínseca mejoran la temperatura de transición frágil-dúctil, es decir que hacen que descienda la temperatura de transición frágil-dúctil. En consecuencia, se aprecia que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico sea de más de 2,1 dl/g, más preferiblemente de al menos 2,3 dl/g, y aun más preferiblemente de al menos 2,5 dl/g, tal como de al menos 2,7 dl/g. Por otro lado, la viscosidad intrínseca no deberá ser demasiado alta, ya que de lo contrario disminuye significativamente la fluidez sin una apreciable contribución positiva a la resistencia a la rotura; pudiendo incluso observarse un empeoramiento de la resistencia al choque si la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) es demasiado alta. En consecuencia, la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico está preferiblemente comprendida dentro de la gama de valores que va desde 2,1 hasta 4,0 dl/g, más preferiblemente está situada dentro de la gama de valores que va desde 2,3 hasta 3,8 dl/g, y aun más preferiblemente está situada dentro de la gama de valores que va desde 2,5 hasta

3,5 dl/g, tal como dentro de la gama de valores que va desde 2,7 hasta 3,5 dl/g. La viscosidad intrínseca se mide según la norma ISO 1628 en decalina a 135°C.

5 Además, la composición de polipropileno heterofásico según esta invención puede especificarse adicionalmente por medio de la cantidad de unidades derivadas de propileno en la fracción soluble en xileno (XCS). Unas cantidades bastante altas de unidades derivadas de propileno en la fracción soluble en xileno (XCS) pueden lograrse tan sólo en caso de que también el copolímero elastomérico (E) comprenda predominantemente unidades derivadas de propileno. Se aprecian las cantidades relativamente altas de unidades de propileno por cuanto que unos niveles similares de propileno en la matriz así como en la fase elastomérica contribuyen a la reducción del tamaño de partículas de la fase dispersa y con ello a un incremento sistemático de la resistencia al choque y a una disminución de la temperatura de transición frágil-dúctil. Puesto que la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico está dominada por el copolímero elastomérico (E) (la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la matriz de polipropileno (M) es de no más de un 5,0% en peso, y preferiblemente de no más de un 4,0% en peso, tal como de no más de un 3,0% en peso), se aprecia que la cantidad de unidades derivadas de propileno en la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico sea de al menos un 52% en peso, más preferiblemente de al menos un 58% en peso, y aún más preferiblemente de al menos un 63% en peso. En consecuencia, la cantidad de la(s) otra(s) α -olefina(s) de C_2 a C_{20} , es decir, excluyendo el propileno, en la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico es de menos de un 48% en peso, más preferiblemente de menos de un 42%, y aun más preferiblemente de menos de un 37% en peso. Las gamas de cantidades preferidas para la(s) otra(s) α -olefina(s) de C_2 a C_{20} , es decir, excluyendo el propileno, en la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico son las que van de un 48 a un 10% en peso, y más preferiblemente las que van de un 40 a un 15% en peso. Los valores de comonomeros que se han mencionado son de aplicación en particular en caso de que se use un copolímero elastomérico (E) en el cual esté presente etileno como comonomero. Preferiblemente el copolímero elastomérico (E) es un caucho de etileno-propileno (EPR), en particular con un contenido de propileno y/o etileno como el que se ha definido en este párrafo.

La composición de polipropileno heterofásico inventiva viene además especificada por sus componentes individuales. Como se ha manifestado anteriormente, la composición de polipropileno heterofásico debe comprender la matriz de propileno (M) y el copolímero elastomérico (E) dispersado en dicha matriz. Esto, sin embargo, no excluye la opción de que estén presentes otros polímeros, y en particular aquéllos que puedan también actuar como un modificador de la resistencia al choque, tales como el copolímero elastomérico (E). Sin embargo se prefiere que la composición de polipropileno heterofásico comprenda la matriz de polipropileno (M) y el copolímero elastomérico (E) en calidad de los únicos componentes polímeros, es decir que se prefiere que no estén presentes otros polímeros en la composición de polipropileno heterofásico.

35 Se logran resultados especialmente buenos en caso de que se mantenga una relación específica entre ambos tipos principales de polímeros de esta invención. En consecuencia, la composición de polipropileno heterofásico comprende - de un 73 a un 98% en peso, y más preferiblemente de un 80 a 95% en peso, de la matriz de polipropileno (M) y - de un 2 a un 27% en peso, y más preferiblemente de un 5 a un 20% en peso, del copolímero elastomérico (E), sobre la base de la matriz de polipropileno (M) y del copolímero elastomérico (E).

45 Más preferiblemente, la matriz de polipropileno (M) y el copolímero elastomérico (E) contribuyen juntamente a la composición de polipropileno heterofásico en un porcentaje de hasta un 85% en peso, y más preferiblemente de al menos un 90% en peso, tal como de al menos un 95% en peso. Esto es de aplicación en particular en caso de que la composición de polipropileno heterofásico comprenda tan sólo la matriz de polipropileno (M) y el copolímero elastomérico (E) como componentes polímeros. La parte restante puede ser aditivos, tales como antioxidantes y/o agentes nucleantes. Se aprecia en particular que la presente composición de polipropileno heterofásico pueda comprender agentes α -nucleantes, tales como talco, compuestos basados en fósforo (NA 11) y derivados de sorbitol. Se enumeran a continuación agentes α -nucleantes que son adecuados en particular, y de entre ellos el más preferido es el 2,2'-metilenbis(4,6,di-ter-butilfenil)fosfato sódico (NA 11).

55 Como se ha explicado anteriormente, una composición de polipropileno heterofásico debe comprender una matriz de propileno en la cual está dispersada la fase elastomérica. En la presente invención la matriz de propileno (M) puede ser un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno o mezclas de los mismos. Sin embargo se prefiere que la matriz de polipropileno (M) sea un homopolímero de propileno.

60 Preferiblemente la matriz de polipropileno (M) es isotáctica. En consecuencia se aprecia que la matriz de polipropileno (M) tenga una concentración de pentadas bastante alta, es decir, de más de un 90%, más preferiblemente de más de un 92%, todavía más preferiblemente de más de un 93% y aun más preferiblemente de más de un 95%, tal como de más de un 99%.

La expresión homopolímero que se usa en la presente invención se refiere a un polipropileno que consta prácticamente, es decir, en al menos un 97% en peso, preferiblemente en al menos un 98% en peso, más preferiblemente en al menos un 99% en peso, y aun más preferiblemente en al menos un 99,8% en peso, de unidades de propileno. En una

realización preferida son detectables en el homopolímero de propileno tan sólo unidades de propileno. El contenido de comonómeros puede determinarse con espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier, tal como se describe más adelante en los ejemplos.

- 5 En caso de que la matriz de polipropileno (M) comprenda o sea un copolímero de propileno, se prefiere que el copolímero de propileno sea un copolímero aleatorio de propileno.

10 Cuando la matriz de polipropileno (M) comprende un copolímero de propileno o es un copolímero de propileno aleatorio, el copolímero comprende monómeros copolimerizables con propileno, como por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o alfa-olefinas de C₄ a C₂₀, y en particular etileno y/o alfa-olefinas de C₄ a C₁₀, como p. ej. 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno, es decir, el copolímero aleatorio de propileno, comprende monómeros que son copolimerizables con propileno y pertenecen al grupo que consta de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno, es decir el copolímero aleatorio de propileno, comprende - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno, es decir, el copolímero aleatorio de propileno, comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente. El contenido de comonómeros en la matriz de polipropileno (M) (tanto si la misma es un copolímero de propileno como si es una mezcla de homopolímero de propileno y copolímero de propileno) es con preferencia relativamente bajo, es decir, de hasta un 6,0% en peso, más preferiblemente de un 0,5 a un 6,0% en peso, todavía más preferiblemente de un 0,5 a un 4,0% en peso, y aun más preferiblemente de un 0,5 a un 2,0% en peso.

20 Para mejorar además la procesabilidad de la composición de polipropileno heterofásico se desea que la matriz de polipropileno (M) tenga un índice de fusión bastante alto. En consecuencia se aprecia que la matriz de polipropileno (M) de la composición de polipropileno heterofásico inventiva tenga un MFR₂ (230°C) medido según ISO 1133 de más de 50 g/10 min., más preferiblemente de más de 55 g/10 min., y aun más preferiblemente de más de 60 g/10 min. Por otro lado no debería ser demasiado alto el índice de fusión. Así, la matriz de polipropileno (M) tiene preferiblemente un MFR₂ (230°C) medido según ISO 1133 de más de 50 a 100 g/10 min., más preferiblemente de 52 a 95 g/10 min., y aun más preferiblemente de 58 a 85 g/10 min.

30 Adicionalmente se desea que la matriz de polipropileno (M) tenga no tan sólo un índice de fusión bastante alto, sino también una fracción soluble en frío en xileno (XCS) bastante baja. Así, se prefiere que la matriz de polipropileno (M) cumpla con la ecuación

$$\text{MFR/XS} > 25, \text{ preferiblemente } \text{MFR/XS} > 30, \text{ y más preferiblemente } \text{MFR/XS} > 33$$

en donde

35 "MFR" es el MFR₂ (230°C) [g/10 min] de la matriz de polipropileno (M) medido según ISO 1133, y
"XS" es la cantidad de la fracción soluble en frío en xileno [% en peso] de la matriz de polipropileno (M) medida según ISO 6427 (23°C).

40 Preferiblemente la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la matriz de polipropileno (M) medida según ISO 6427 (23°C) asciende a al menos un 1,0% en peso. Aun más preferiblemente la matriz de polipropileno (M) tiene una fracción soluble en frío en xileno (XCS) de no más de un 3,5% en peso, y preferiblemente de no más de un 3,0% en peso, tal como de no más de un 2,6% en peso. Así, una gama de contenidos preferida es la que va de un 1,0 a un 3,5% en peso, una gama de contenidos más preferida es la que va de un 1,0 a un 3,0% en peso, y una gama de contenidos aun más preferida es la que va de un 1,2 a un 2,6% en peso.

45 La matriz de polipropileno (M) puede ser unimodal o multimodal, tal como bimodal en vista de la distribución del peso molecular y/o de la distribución del contenido de comonómeros. Sin embargo, se prefiere que la matriz de polipropileno (M) sea unimodal. Con respecto a la definición de unimodal y multimodal, tal como bimodal, se hace referencia a la definición que se da más adelante.

50 Cuando la matriz de polipropileno (M) es unimodal con respecto a la distribución del peso molecular y/o al contenido de comonómeros, dicha matriz puede ser preparada en un proceso de una sola etapa, o sea p. ej. en un proceso en fase gaseosa o de lechada en un reactor de fase gaseosa o de lechada. Preferiblemente, la matriz unimodal es polimerizada en un proceso de polimerización en lechada. Como alternativa, la matriz unimodal puede ser producida en un proceso multietápico usando el cada etapa unas condiciones de proceso que redunden en similares propiedades del polímero.

55 En el sentido en el que aquí se la utiliza, la expresión "multimodal" o "bimodal" se refiere a la modalidad del polímero, es decir

- a la forma de su curva de la distribución del peso molecular, que es el gráfico de la fracción de peso molecular en función de su peso molecular,
- 60 o más preferiblemente
- a la forma de su curva de la distribución del contenido de comonómeros, que es el gráfico del contenido de comonómeros en función del peso molecular de las fracciones de polímero.

Como se explicará más adelante, los componentes polímeros de la matriz de propileno (M) pueden ser producidos en un proceso en pasos secuenciales, usando reactores en configuración serial y operando en distintas condiciones de reacción. En consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución del peso molecular y/o distribución del contenido de comonómeros.

5

Cuando las curvas de la distribución (del peso molecular o del contenido de comonómeros) de estas fracciones son superpuestas para obtener la curva de la distribución del peso molecular o la curva de la distribución del contenido de comonómeros del polímero final, estas curvas pueden presentar dos o más máximos, o bien al menos pueden estar claramente ensanchadas en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Un polímero de este tipo, producido en dos o más pasos seriales, recibe el nombre de bimodal o multimodal, en dependencia del número de pasos.

10

En consecuencia, la matriz de polipropileno (M) que es un homopolímero de propileno puede ser multimodal o bimodal en vista del peso molecular. A su vez, la matriz de polipropileno (M) que es un copolímero de propileno, tal como un copolímero aleatorio de propileno, puede ser multimodal, tal como bimodal, en vista del contenido de comonómeros y/o del peso molecular. En caso de que la matriz de polipropileno (M) sea un copolímero de propileno, tal como un copolímero aleatorio de propileno, se aprecia en particular que la misma sea multimodal, tal como bimodal, en vista del contenido de comonómeros.

15

Además, en caso de que la matriz de polipropileno (M) sea de carácter multimodal, tal como bimodal, y en particular multimodal, tal como bimodal, en vista del contenido de comonómeros, se aprecia que las fracciones individuales estén presentes en cantidades que influyen las propiedades del material. En consecuencia, se aprecia que cada una de estas fracciones esté al menos presente en una cantidad de un 10% en peso sobre la base de la matriz de polipropileno (M). En consecuencia, en caso de un sistema bimodal, en particular en vista del contenido de comonómeros, la proporción de las dos fracciones es de aproximadamente 50 : 50.

20

25

Así, en una realización la matriz de polipropileno (M) comprende dos fracciones que se diferencian en su contenido de comonómeros, tal como en su contenido de etileno (preferiblemente como único comonómero en la matriz de polipropileno (M)), en donde la primera fracción está presente en un contenido de un 40 a un 60% en peso y la segunda fracción está presente en un contenido de un 60 a un 40% en peso. En un caso así la matriz de polipropileno (M) comprende al menos dos fracciones, y más preferiblemente consta de dos fracciones, que tienen un contenido de comonómeros, tal como un contenido de etileno, que se diferencia en al menos un 2,0% en peso, y que más preferiblemente se diferencia en al menos un 2,5% en peso. Por otro lado, la diferencia en el contenido de comonómeros en las dos fracciones no deberá ser demasiado grande, es decir que no deberá ser de más de un 6,0% en peso, y preferiblemente no deberá ser de más de un 5,0% en peso, para evitar cualesquiera tendencias a la separación de fases. Así, se aprecia que la matriz de polipropileno (M) comprenda al menos dos fracciones, y más preferiblemente conste de dos fracciones, que tengan contenidos de comonómeros que se diferencien en un porcentaje de un 2,0 a un 6,0% en peso, y que más preferiblemente se diferencien en un porcentaje de un 2,5 a un 5,0% en peso. En consecuencia, en una realización la matriz de polipropileno (M) consta de una primera fracción que es un homopolímero de propileno y una segunda fracción que es un copolímero de propileno que tiene un contenido de comonómeros, y preferiblemente un contenido de etileno, de al menos un 2,0% en peso, y más preferiblemente de al menos un 3,0% en peso, tal como de al menos un 3,5% en peso, y p. ej. de un 4,0% en peso.

30

35

40

Adicionalmente se aprecia que la matriz de polipropileno (M) no esté modificada químicamente como es sabido, por ejemplo, por los polímeros de alta resistencia en estado de fusión (polímero HMS). Así, el copolímero de propileno (A) no está reticulado. El comportamiento en materia de la resistencia al choque puede normalmente también ser mejorado usando polipropilenos ramificados como se describe por ejemplo en la EP 0 787 750, es decir, tipos de polipropileno con una sola ramificación (polipropilenos en Y que tienen una cadena principal con una única cadena lateral larga y una arquitectura que se asemeja a una "Y"). Tales polipropilenos están caracterizados por una resistencia en estado de fusión bastante alta. Un parámetro del grado de ramificación es el índice de ramificación g' . El índice de ramificación g' se correlaciona con la cantidad de ramificaciones de un polímero. El índice de ramificación g' está definido como $g' = \frac{[IV]_{br}}{[IV]_{lin}}$, en donde g' es el índice de ramificación, $[IV]_{br}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno ramificado y $[IV]_{lin}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno lineal que tiene el mismo peso molecular medio en peso (dentro de un margen de tolerancia de $\pm 10\%$) como el polipropileno ramificado. Con ello, un bajo valor g' es un indicador de un polímero altamente ramificado. En otras palabras, si disminuye el valor g' , aumenta la ramificación del polipropileno. Se hace referencia en este contexto a B.H. Zimm y W.H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17,1301 (1949). Este documento queda incluido a la presente por referencia. Así, se prefiere que el índice de ramificación g' de la matriz de polipropileno (M) sea de al menos 0,85, más preferiblemente de al menos 0,90, y aun más preferiblemente de al menos 0,95, tal como de 1,00. Lo mismo es de aplicación para el copolímero elastomérico (E), así como para la composición de polipropileno heterofásico total. En consecuencia, se aprecia adicionalmente que tampoco el copolímero elastomérico (E) esté reticulado, es decir, que tenga un índice de ramificación g' de al menos 0,85, más preferiblemente de al menos 0,90, y aun más preferiblemente de al menos 0,95, tal como de 1,00. Así, en una realización preferida la composición de polipropileno heterofásico total no está reticulada, es decir que tiene un índice de ramificación g' de al menos 0,85, más preferiblemente de al menos 0,90, y aun más preferiblemente de al menos 0,95, tal como de 1,00.

45

50

55

60

Como adicional requisito de la invención, debe estar presente un copolímero elastomérico (E).

El copolímero elastomérico (E) debe comprender unidades derivadas de

- 5 - propileno y
- etileno y/o α -olefina de C4 a C20.

Preferiblemente, el copolímero elastomérico (E) comprende, y preferiblemente consta de, unidades derivadas de propileno y al menos un comonomero de alfa-olefina seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Preferiblemente, el copolímero elastomérico (E) comprende al menos unidades derivadas de propileno y etileno y puede comprender adicionales unidades derivadas de alfa-olefinas como las definidas en este párrafo. Sin embargo, se prefiere en particular que el copolímero elastomérico (E) comprenda, y más preferiblemente conste de, propileno y etileno como únicas unidades polimerizables. Así, un caucho de etileno-propileno (EPR) es el más preferido como copolímero elastomérico (E).

Como la matriz de polipropileno (M), el copolímero elastomérico (E) puede ser unimodal o multimodal, tal como bimodal. Sin embargo se prefiere que el copolímero elastomérico (E) sea unimodal. Con respecto a la definición de unimodal y multimodal, tal como bimodal, se hace referencia a la definición que se da más adelante.

El copolímero elastomérico (E) está en particular caracterizado por una cantidad de etileno y/o alfa-olefina de C₄ a C₁₀ de menos de un 50% en peso. En consecuencia, la cantidad de la(s) otra(s) alfa-olefina(s) de C₂ a C₁₀, es decir, excluyendo el propileno, en el copolímero elastomérico (E) es de hasta un 50% en peso, y más preferiblemente de hasta un 45% en peso, tal como de hasta un 43% en peso. Las preferidas gamas de cantidades para la(s) otra(s) alfa-olefina(s) de C₂ a C₁₀, es decir, excluyendo el propileno, en el copolímero elastomérico (E) son las que van de un 20 a un 50% en peso, y preferiblemente de un 20 a un 45% en peso. Preferiblemente, el copolímero elastomérico (E) es un caucho de etileno-propileno (EPR), en particular con un contenido de propileno y/o etileno como el que se ha definido en este párrafo.

Como se ha manifestado anteriormente, la composición de polipropileno heterofásico puede adicionalmente comprender pequeñas cantidades de aditivos de los que son conocidos para los expertos en la materia, tales como p. ej. estabilizadores, eliminadores de ácidos, lubricantes y agentes de desmoldeo, cargas, agentes nucleantes, agentes antiestática, plastificantes, colorantes, pigmentos o agentes piroretardantes. En general, estos aditivos son incorporados durante la granulación del producto pulverulento obtenido en la polimerización.

Los estabilizadores incluyen a miembros del grupo que consta de antioxidantes tales como fenoles estéricamente impedidos, estabilizadores del procesamiento tales como fosfitos o fosfonitas, eliminadores de ácidos tales como estearato cálcico o estearato de cinc o dihidrotalcita, aminas estéricamente impedidas o estabilizadores UV. En general, la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención contiene uno o varios estabilizadores en cantidades de hasta un 2% en peso.

Son adecuados lubricantes y agentes de desmoldeo por ejemplo ácidos grasos, sales de calcio o cinc de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos o ceras de poliolefina de bajo peso molecular, que se usan habitualmente en concentraciones de hasta un 2% en peso.

Son posibles cargas, por ejemplo, los miembros del grupo que consta de talco, tiza o fibras de vidrio, y estas cargas se usan habitualmente en cantidades de hasta un 50% en peso, tales como de un 0,3 a un 40% en peso.

Son ejemplos de adecuados agentes α -nucleantes los miembros del grupo que consta de aditivos tales como talco, sílice o caolín, sales de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, como p. ej. benzoato sódico o ter-butilbenzoato de aluminio, dibencilidenosorbitol o sus derivados C₁-C₈-alquilsustituidos tales como metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol o sales de diésteres de ácido fosfórico, como p. ej. 2,2'-metilenbis(4,6,-di-ter-butilfenil)fosfato sódico.

En consecuencia, los agentes α -nucleantes preferidos se seleccionan de entre los miembros del grupo que consta de (I) sales de ácidos monocarboxílicos y de ácidos policarboxílicos, como p. ej. benzoato sódico o ter-butilbenzoato de aluminio, y

(II) dibencilidenosorbitol (como p. ej. 1,3 : 2,4 dibencilidenosorbitol) y derivados de dibencilidenosorbitol C₁-C₈-alquilsustituidos, tales como metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol (como p. ej. 1,3 : 2,4 di(metilbencilideno)sorbitol), nonitol, 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol, y

(III) sales de diésteres de ácido fosfórico, como p. ej. 2,2'-metilenbis(4,6,-di-ter-butilfenil)fosfato sódico o hidroxibis[2,2'-metilebis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, y

(IV) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano.

El contenido de agente nucleante de la composición de polipropileno heterofásico es preferiblemente de hasta un 5% en peso.

5 Tales aditivos están en general disponibles comercialmente y están descritos, por ejemplo, en Gachter/Muller, *Plastics Additives Handbook*, 4ª edición, Hansa Publishers, Munich, 1993.

10 En una realización preferida, la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención contiene de un 0,1 a un 1% en peso, y preferiblemente de un 0,15 a 0,25% en peso, de un agente nucleante, que es en particular un miembro del grupo que consta de sales de diésteres de ácido fosfórico, como p. ej. 2,2'-metilenbis(4,6-di-ter-butilfenil)fosfato sódico o hidroxibis[2,2'-metilenbis(4,6-di-ter-butilfenil)fosfato] de aluminio.

Se describe más detalladamente a continuación el proceso de preparación de la composición de polipropileno heterofásico.

15 Según la presente invención la composición de polipropileno heterofásico de la que se ha hablado anteriormente es producida en un proceso multietápico, en donde la matriz de polipropileno (M) es producida en al menos un reactor de lechada y a continuación el copolímero elastomérico (E) es producido en al menos un reactor de fase gaseosa.

20 Así, el sistema de polimerización puede comprender uno o varios reactores de lechada en agitación convencionales y/o uno o varios reactores de fase gaseosa. Preferiblemente, los reactores que se usen se seleccionan de entre los miembros del grupo que consta de reactores de bucle y reactores de fase gaseosa, y en particular el proceso emplea al menos un reactor de bucle y al menos un reactor de fase gaseosa. Es también posible usar varios reactores de cada tipo, tal como p. ej. un reactor de bucle y dos o tres reactores de fase gaseosa, o bien dos reactores de bucle y uno o dos reactores de fase gaseosa, en serie.

25 Preferiblemente el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador elegido, tal como el que se describe detalladamente más adelante, que comprende al procatalizador de Ziegler-Natta, al dador externo y opcionalmente al cocatalizador.

30 En una realización preferida, la prepolimerización es llevada a cabo como polimerización masiva en lechada en propileno líquido, es decir que la fase líquida principalmente comprende propileno, con pequeñas cantidades de otros reactivos y opcionalmente de componentes inertes disueltas en la misma.

35 La reacción de prepolimerización es típicamente llevada a cabo a una temperatura de 0 a 50°C, preferiblemente de 10 a 45°C, y más preferiblemente de 15 a 40°C.

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

40 Los componentes catalizadores son preferiblemente todos ellos introducidos en el paso de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido (I) y el cocatalizador (II) pueden ser aportados por separado, es posible introducir en la etapa de prepolimerización solamente una parte del cocatalizador y la parte restante en posteriores etapas de polimerización. También en tales casos es necesario introducir en la etapa de prepolimerización tanto cocatalizador como para obtener en la misma una suficiente reacción de polimerización.

45 Es posible añadir también a la etapa de prepolimerización otros componentes. Así, puede añadirse hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como es sabido en la técnica. Además puede usarse aditivo antiestática para impedir que las partículas se adhieran unas a otras o a las paredes del reactor.

50 Está dentro de los conocimientos de los expertos en la materia el preciso control de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción.

55 La expresión "reactor de lechada" designa a todo reactor, tal como un tanque reactor o un reactor de bucle continuo o sencillo discontinuo con agitación que opere en masa o en lechada y en el cual el polímero se forme en forma particulada. La expresión "masiva" (o "en masa") significa una polimerización en medio de reacción que comprende al menos un 60% en peso de monómero. Según una realización preferida, el reactor de lechada consta de un reactor masivo de bucle.

60 La expresión "reactor de fase gaseosa" significa todo reactor de lecho fluidizado o reactor en el que la mezcla sea efectuada mecánicamente. El reactor de fase gaseosa consta preferiblemente de un reactor de lecho fluidizado con agitación mecánica con velocidades del gas de al menos 0,2 m/seg.

La realización particularmente preferida de la invención comprende la realización de la polimerización en un proceso que comprende ya sea una combinación de un reactor de bucle y uno o dos reactores de fase gaseosa o bien una combinación de dos reactores de bucle y uno o dos reactores de fase gaseosa.

5 Un proceso multietápico preferido es un proceso en fase gaseosa-lechada tal como el desarrollado por la Borealis y conocido como la tecnología Borstar®. Se hace a este respecto referencia a los documentos EP 0 887 379 A1, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 y WO 00/68315. Dichos documentos queda incorporados a la presente por referencia.

10 Otro adecuado proceso en fase gaseosa-lechada es el proceso Spheripol® de Basell.

Preferiblemente, la composición de polipropileno heterofásico según esta invención es producida usando un procatalizador especial de Ziegler-Natta en combinación con un dador externo especial, como se describe detalladamente más adelante, preferiblemente en el proceso Spheripol® o en el proceso Borstar®-PP.

15 Un proceso multietápico preferido puede por consiguiente comprender los pasos de:

- producir una matriz de polipropileno (M) en presencia del sistema catalizador elegido, como el que se describe detalladamente más adelante, que comprende al procatalizador especial de Ziegler-Natta (I), a un dador externo (III) y opcionalmente al cocatalizador (II) en un primer reactor de lechada y opcionalmente en un segundo reactor de lechada, usando ambos reactores de lechada las mismas condiciones de polimerización,
- transferir el producto del reactor de lechada al interior de al menos de un primer reactor de fase gaseosa, tal como un reactor de fase gaseosa o un primer y un segundo reactor de fase gaseosa conectados en serie,
- producir un copolímero elastomérico (E) en presencia de la matriz de polipropileno (M) y en presencia del sistema catalizador en dicho reactor de fase gaseosa que es al menos un primer reactor de fase gaseosa,
- 25 - recuperar el producto polímero para su adicional procesamiento.

Con respecto al susodicho y preferido proceso en fase gaseosa-lechada, puede darse la siguiente información general con respecto a las condiciones de proceso.

30 La temperatura es preferiblemente de 40 a 110°C, preferiblemente de entre 50 y 100°C, y en particular de entre 60 y 90°C, con una presión situada dentro de la gama de valores que va desde 20 hasta 80 bares, y preferiblemente desde 30 hasta 60 bares, con la opción de añadir hidrógeno a fin de controlar el peso molecular de una manera en sí conocida.

35 El producto de reacción de la polimerización en lechada, que es preferiblemente realizada en un reactor de bucle, es luego transferido al (a los) subsiguiente(s) reactor(es) de fase gaseosa, en donde la temperatura está preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 50 hasta 130°C, y más preferiblemente desde 60 hasta 100°C, a una presión situada dentro de la gama de valores que va desde 5 hasta 50 bares, y preferiblemente desde 8 a 35 bares, de nuevo con la opción de añadir hidrógeno a fin de controlar el peso molecular de una manera en sí conocida.

40 El tiempo medio de permanencia puede variar en las zonas de reactor anteriormente identificadas. En una realización, el tiempo medio de permanencia en el reactor de lechada, que será por ejemplo un reactor de bucle, está situado dentro de la gama de valores que va desde 0,5 hasta 5 horas, y por ejemplo desde 0,5 hasta 2 horas, mientras que el tiempo medio de permanencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 1 a 8 horas.

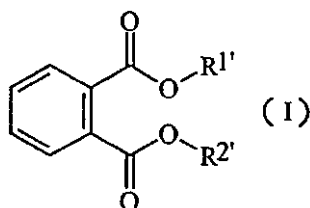
45 Si se desea, la polimerización puede efectuarse de manera conocida bajo condiciones supercríticas en el reactor de lechada, que será preferiblemente un reactor de bucle, y/o en un modo condensado en el reactor de fase gaseosa.

Según la invención, la composición de polipropileno heterofásico es obtenida mediante un proceso de polimerización multietapa, como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprende como componente (1) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

El procatalizador que se usa según la invención se prepara

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

60



en donde R^1 y R^2 son independientemente al menos un alquilo de C_5
bajo condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol de C_1 a C_2 y dicho ftalato de dialquilo
de fórmula (I) para formar el dador interno

- 5 c) lavando el producto de la etapa b) o bien
d) haciendo opcionalmente que el producto del paso c) reaccione con $TiCl_4$ adicional.

El procatalizador se produce como se define por ejemplo en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653,
WO 92/19658 y EP 0 491 566. El contenido de estos documentos queda incluido en la presente por referencia.

10

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

15 El aducto, que es primeramente fundido y es luego cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión, se usa
como soporte del catalizador.

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

20

• añadir a dicho soporte titanizado
(I) un ftalato de dialquilo de fórmula (I), siendo R^1 y R^2 independientemente al menos un alquilo de C_5 , tal como al
menos un alquilo de C_8 , o preferiblemente

(II) un ftalato de dialquilo de fórmula (I), siendo R^1 y R^2 iguales y siendo al menos un alquilo de C_5 , tal como al menos
un alquilo de C_8 ,

25

o bien más preferiblemente

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

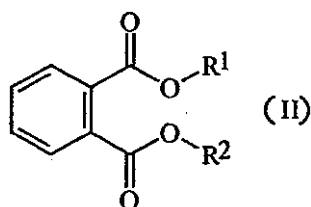
30

para así formar un primer producto,

• someter a dicho primer producto a unas adecuadas condiciones de transesterificación, es decir, a una temperatura de
más de $100^\circ C$, preferiblemente de entre 100 y $150^\circ C$, y más preferiblemente de entre 130 y $150^\circ C$, de forma tal que
dicho metanol o etanol es transesterificado con dichos grupos éster de dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para así
formar preferiblemente al menos un 80% molar, más preferiblemente un 90% molar, y con la máxima preferencia un
35 95% molar de un ftalato de dialquilo de fórmula (II)

35

40



45 siendo R^1 y R^2 metilo o etilo, y preferiblemente etilo, siendo el ftalato de dialquilo de fórmula (II) el dador interno, y
• recuperar dicho producto de transesterificación en calidad de la composición procatalizadora (componente (I)).

El aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es un número de 1 a 6, es en una realización
preferida fundido y luego la masa fundida es preferiblemente inyectada mediante un gas en un solvente enfriado o un
gas enfriado, con lo cual el aducto es cristalizado en una forma morfológicamente ventajosa, como se describe por
ejemplo en el documento WO 87/07620. Este aducto cristalizado es preferiblemente usado en calidad del soporte del
catalizador y se le hace reaccionar con el procatalizador que es útil en la presente invención como se describe en los
documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

50

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

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

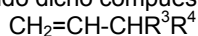
60 De otro modo, se repite la titanización tras el tratamiento anteriormente mencionado a fin de asegurar una suficiente
concentración y por consiguiente actividad de titanio.

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

5 Más preferiblemente, el procatalizador que se usa según la invención ha sido producido usando etanol en calidad de alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) en calidad de ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciéndose ftalato de dietilo (DEP) en calidad del compuesto dador interno.

10 Aun más preferiblemente, el catalizador que se usa según la invención es el catalizador BC-1 de Borealis (preparado según la WO 92/19653 como se da a conocer en la WO 99/24479; especialmente con el uso de ftalato de dioctilo en calidad de ftalato de dialquilo de fórmula (I) según la WO 92/19658) o el catalizador Polytrack 8502, que es suministrado comercialmente por la firma Grace.

15 En una realización adicional, el procatalizador de Ziegler-Natta puede ser modificado polimerizando un compuesto vinílico en presencia del sistema catalizador, que comprende al procatalizador especial de Ziegler-Natta, a un dador externo y opcionalmente a un cocatalizador, teniendo dicho compuesto vinílico la fórmula:



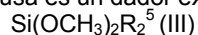
20 en donde R^3 y R^4 forman juntamente un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros o bien representan independientemente a un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado es usado para la preparación de la composición de polipropileno heterofásico según esta invención. El compuesto vinílico polimerizado puede actuar como un agente α -nucleante.

25 Con respecto a la modificación del catalizador, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479, y en particular WO 00/68315, que quedan incorporadas a la presente por referencia, con respecto a las condiciones de reacción relativas a la modificación del catalizador, así como con respecto a la reacción de polimerización.

30 Para la producción de la composición de polipropileno heterofásico según la invención, el sistema catalizador que se usa preferiblemente comprende además del procatalizador especial de Ziegler-Natta un cocatalizador organometálico como componente (II).

En consecuencia, se prefiere seleccionar el cocatalizador de entre los miembros del grupo que consta de trialquilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.

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



40 en donde R^5 representa a un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, y preferiblemente a un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o a un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, y preferiblemente a un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

Se prefiere en particular que R^5 sea seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de isopropilo, isobutilo, isopentilo, terbutilo, teramilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

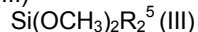
45 Más preferiblemente, el dador externo es dicitopentildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentil})_2]$ o diisopropildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$.

La invención está también dirigida al uso de un sistema catalizador que comprende

(I) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico y

50 (II) opcionalmente un cocatalizador organometálico y

(III) un dador externo representado por la fórmula (III)



55 en donde R^5 representa a un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, y preferiblemente a un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o a un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, y preferiblemente a un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono,

para la fabricación de una composición de polipropileno heterofásico como la que se define en la presente invención.

Adicionales dadores externos preferidos están representados por la fórmula (III) en donde R^5 es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de isopropilo, isobutilo, isopentilo, terbutilo, teramilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo. Más preferiblemente, el dador externo es dicitopentildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentil})_2]$ o diisopropildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$.

60 Además, la presente invención también aporta un proceso multietápico para producir una composición de polipropileno heterofásico como la aquí definida usando el sistema catalizador que comprende los componentes (I), (III) y opcionalmente (II).

Los aditivos como los indicados anteriormente son añadidos posteriormente a la composición de polipropileno heterofásico, que se saca del reactor final de la serie de reactores. Preferiblemente, estos aditivos son mezclados con la composición antes del proceso de extrusión o durante el mismo en un proceso de mezcla en un solo paso. Como alternativa puede hacerse una mezcla madre, en donde la composición de polipropileno heterofásico es primeramente mezclada con tan sólo algunos de los aditivos.

Para la mezcla puede usarse un aparato amalgamador o mezclador convencional, como p. ej. una mezcladora Banbury, un mezclador de caucho de 2 rodillos, una amasadora Buss-co o una extrusionadora de doble husillo. Los materiales polímeros recuperados de la extrusionadora están habitualmente en forma de pellets. Estos pellets son luego preferiblemente sometidos a procesamiento adicional, p. ej. por moldeo por inyección, para así generar artículos y productos de la composición de polipropileno heterofásico inventiva.

La composición de polipropileno heterofásico según la invención puede ser pelletizada y combinada usando cualesquiera de los de la variedad de métodos de combinación y mezcla que son perfectamente conocidos y se usan comúnmente en la técnica de la combinación de resinas.

La composición de la presente invención es preferiblemente usada para la producción de artículos moldeados, y preferiblemente para la producción de artículos moldeados por inyección. Es aun más preferido el uso para la producción de artículos de envasado de pared delgada, materiales eléctricos para uso doméstico y aplicaciones de la automoción, y especialmente para la producción de elementos interiores y exteriores del automóvil, y en particular de elementos interiores del automóvil tales como por ejemplo tableros de instrumentos, revestimientos de puertas, consolas, guarniciones y elementos similares y para el envasado de comestibles y productos médicos.

La presente invención también aporta artículos que comprenden la composición de polipropileno heterofásico inventiva.

En consecuencia, la presente invención define artículos moldeados que comprenden una composición de polipropileno heterofásico como la que se define en la presente invención. En particular, estos artículos son producidos por moldeo por inyección.

Sorprendentemente se descubrió que los artículos moldeados fabricados con la composición de polipropileno heterofásico preparada según la invención están caracterizados por una muy baja temperatura de transición frágil-dúctil, mientras que las otras propiedades se mantienen a un alto nivel.

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

Ejemplos

A. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación son de aplicación a la anterior descripción general de la invención, así como a los ejemplos que se dan a continuación, a no ser que se defina otra cosa.

1. Mediciones por espectroscopia de resonancia magnética nuclear:

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{13}C de los polipropilenos fueron registrados en espectrómetro Bruker 400MHz a 130°C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno- d_6 (90/10 en peso). Para el análisis de pentadas la tarea se hace según los métodos descritos en la literatura: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō y T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) y Chujo R, et al., Polymer 35 339 (1994).

La medición por espectroscopia de resonancia magnética nuclear fue usada para determinar la concentración de pentadas mmmm de una manera perfectamente conocida en la técnica.

2. Mw, Mn, Mz, MWD

El Mw, el Mn, el Mz y la MWD se miden por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) según el método siguiente:

El peso molecular medio en peso (Mw), el peso molecular medio en número (Mn), el peso molecular medio z (Mz) y la distribución del peso molecular (MWD = Mw/Mn) se miden por un método basado en la norma ISO 16014-1:2003 y en la norma ISO 16014-4:2003. Se usa un aparato de medida GPCV 2000 de Waters Alliance, equipado con detector de índice refractivo y viscosímetro en línea con 3 columnas de gel TSK (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol) como solvente a 145°C y a razón de un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectan por cada análisis 216,5 μl de solución de muestra. El conjunto de columnas se calibra usando calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de estrecha distribución del peso molecular dentro de la gama de valores que va desde 0,5 kg/mol hasta 11500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno de ancha distribución del peso molecular perfectamente caracterizados. Todas las muestras se preparan disolviendo de 5 a 10 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (igual como la fase móvil) y manteniéndolos por espacio de 3 horas en continua agitación antes de pasar las muestras al aparato de medida por cromatografía de permeación en gel.

3. Índice de Fusión (MFR)

Los índices de fusión se miden con una carga de 2,16 kg (MFR₂) a 230°C. El índice de fusión es la cantidad de polímero en gramos que el aparato de ensayo normalizado según la norma ISO 1133 extrusiona en 10 minutos a una temperatura de 230°C bajo una carga de 2,16 kg.

4. Contenido de comonomeros

El contenido de comonomeros (en % en peso) se determina de una manera conocida basada en la determinación por espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con resonancia magnética nuclear de C¹³.

5. Fracción soluble en frío en xileno (XCS en % en peso)

La fracción soluble en frío en xileno (XCS) se determina a 23°C según la norma ISO 6427.

6. Viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca (IV) se determina según la norma ISO 1628-1 a 135°C con decalina como solvente.

7. Módulo de elasticidad a la flexión

El módulo de elasticidad a la flexión fue medido según la norma ISO 178 usando probetas de ensayo moldeadas por inyección como las que se describen en la norma EN ISO 1873-2 (de 80 x 10 x 4 mm).

8. Módulo de Elasticidad a la Tracción; Alargamiento de Rotura; Límite de Elasticidad

El módulo de elasticidad a la tracción, el alargamiento de rotura y el límite de elasticidad se miden según la norma ISO 527-2 (velocidad de desplazamiento del cabezal = 50 mm/min.; 23°C) usando probetas moldeadas por inyección como las que se describen en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, de 4 mm de espesor).

9. Ensayo de la resistencia al choque según Charpy

La resistencia al choque con probeta entallada según el ensayo de Charpy (NIS según Charpy) se mide según la norma ISO 179 1eA (a +23°C, 0°C, -20°C). Se usan para este ensayo probetas con forma de barras moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm preparadas según la norma EN ISO 1873-2.

10. Solubles en hexano (en % en peso)

El contenido de solubles en hexano fue determinado según la norma FDA CFR 21 § 177.1520.

Procedimiento: una muestra de 1 g de una película de polímero de 100 µm de espesor (producida en una línea PM30 de producción de película fundida usando una temperatura del rodillo de enfriamiento de 40°C) fue sometida a extracción a 50°C en 400 ml de n-hexano por espacio de 2 horas y fue luego sometida a filtración con un papel filtro del N° 41. El filtrado fue luego evaporado y el residuo total fue pesado como medida de la fracción extraíble en n-hexano.

11. Temperatura de transición frágil-dúctil mediante el ensayo de la resistencia al choque por caída de peso controlada

La temperatura a la cual se producía la transición frágil-dúctil se determinó mediante ensayos de la resistencia al choque por caída de peso controlada (llevados a cabo según la norma ISO 6603-2 con una velocidad de 4,4 m/seg., en un aparato de medida SCHENK de la Hydropuls VHS Co.) usando placas moldeadas por inyección de 60 x 60 x 3 mm (preparadas según la norma ISO 1873-2).

Se usó el procedimiento siguiente: Se sometió a examen una ventana de temperatura de -60°C a 60°C en pasos de 3°K. Se repitió la medición 5 veces a cada temperatura. Se registró gráficamente en función de la temperatura la energía media de perforación [J] (es decir, el área bajo la curva de fuerza-desplazamiento). La temperatura a la cual se registró un máximo de la energía de perforación se tomó como la temperatura de transición frágil-dúctil.

12. Contracción

La contracción fue medida según una norma interna usando placas moldeadas por inyección de 150 x 80 x 2 mm. Tras la inyección y el acondicionamiento a temperatura ambiente por espacio de al menos 96 h, las mediciones fueron llevadas a cabo en la dirección de flujo y perpendicularmente a la dirección de flujo. Se usaron las condiciones siguientes para el moldeo por inyección: tiempo de inyección: 3 seg., temperatura de fusión: 240°C, temperatura del molde: 50°C, presión de permanencia: de 73 a 23 bares en 10 pasos, tiempo de permanencia: 10 seg., tiempo de enfriamiento: 20 seg.

B. Preparación de los Ejemplos

Las composiciones de polipropileno heterofásico 1 a 3 contienen una matriz unimodal (M) y un copolímero elastomérico unimodal (E).

Las composiciones de polipropileno heterofásico fueron producidas en una instalación que tenía un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle y un reactor de lecho fluidizado con gas conectados en serie. El catalizador que se usó en la polimerización se preparó según la WO 92/19653 con DOP como ftalato de dialquilo de fórmula (I) y con

etanol como alcohol, el cocatalizador fue trietilaluminio (TEA), y como dador externo se usaron los indicados en la Tabla 1.

5 Tras un primer paso de prepolimerización el sistema catalizador fue aportado al reactor de lechada, donde fue llevada a cabo la polimerización de la fase matriz de homopolímero de polipropileno (M). El reactor de bucle en fase de lechada iba entonces seguido de un reactor de fase gaseosa en serie, en el cual fue producida la fase dispersa de copolímero elastomérico (E) por copolimerización de propileno como comonomero de etileno.

Tabla 1: Condiciones de reacción

		E 1	E 2	CE 1
Dador externo		C	I	C*
1) Prepolimerización				
temperatura	[°C]	20	20	20
TEA/D	[g/g]	3	3	3
TEA/C ₃	[g/kg]	0,2	0,2	0,2
2) Reactor de bucle				
temperatura	[°C]	62	65	62
presión	[bares]	34	34	34
MFR ₂	[g/10 min]	85	89	92
H ₂ /C ₃	[ppm]	8500	6050	7600
XCS	[% en peso]	2,4	1,6	2,6
3) Reactor de fase gaseosa				
temperatura	[°C]	80	80	80
presión	[bares]	11,5	11	10
C ₂	[% en peso]	6,2	7,3	6,8
C ₃ /XCS	[% en peso]	66,5	65,5	66,0
IV/XCS total	[dl/g]	2,81	2,62	2,72
MFR ₂ (230°C)	[g/10 min.]	40	41	45
XCS	[% en peso]	16,0	15,5	16,8
División bucle : GPR	[%]	84:16	82,5:17,5	81,5:18,5

10 C diciticlopentildimetoxisilano [Si(OCH₃)₂(ciclopentil)₂]
 I diisopropildimetoxisilano [Si(OCH₃)₂(CH(CH₃)₂)₂].
 D dador
 TEA trietilaluminio
 C2 etileno
 C3 propileno
 15 XCS fracción soluble en frío en xileno
 IV/XCS viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío en xileno
 GPR reactor de fase gaseosa
 * El catalizador que se usó en la polimerización fue el catalizador ZN118 que es suministrado comercialmente por la Basell, el cocatalizador fue trietilaluminio (TEA) y como dador externo se usó diciticlopentildimetoxisilano [Si(OCH₃)₂(ciclopentil)₂]
 20

Las composiciones de polipropileno heterofásico 1 a 3 fueron inicialmente obtenidas en forma de polvo.

25 Las composiciones de polipropileno heterofásico 1 a 3 fueron mezcladas con un 0,5% en peso de talco A3 (de Luzenac (Naintsch)), un 0,05% en peso de estearato cálcico y un 0,1% en peso de Irganox B215 (Antioxidante de la Ciba Speciality Chemicals).

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

Tabla 2: Propiedades de los productos

			E 1	E 2	CE 1
Fluidez Analítica	MFR	[g/10 min.]	38	41	40
	XCS	[% en peso]	15	14,9	15,9
	IV(XCS)	[dl/g]	3,45	3,5	2,7
	C3(XCS)	[% en peso]	66,4	65,2	66
	Mw (XCS)	[kg/mol]	437	390	381
	Mn (XCS)	[kg/mol]	85	77	76
	Mz (XCS)	[kg/mol]	1210	1072	860
	MWD(XCS)	[-]	5,2	5,1	5,1
	Mz/Mn (XCS)	[-]	1,42	13,9	11,3
	Mz/Mw (XCS)	[-]	2,8	2,8	2,2
Pureza	Solubles en C6	[% en peso]	3,1	3,1	4
Ensayo de tracción	Módulo	[MPa]	1453	1453	1424
	Límite elástico	[MPa]	26,6	26	26,2
	Alarg. rot.	[%]	23	20	24
Ensayo de flexión Choque - Charpy	Módulo	[MPa]	1348	1337	1330
	NIS (23°C)	[kJ/m ²]	6	6,2	6,4
	NIS (0°C)	[kJ/m ²]	4,3	4,2	4,6
	NIS (-20°C)	[kJ/m ²]	3,3	3,3	3,2
Transición frágil-dúctil	T (máx.)	[°C]	8	0	22
	Contracción	Longitudinal	[%]	1,044	1,093
		Lateral	[%]	1,136	1,175

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno heterofásico que comprende
- de un 73 a un 98% en peso de una matriz de polipropileno (M) y
 - de un 2 a un 27% en peso de un copolímero elastomérico (E) que está dispersado en la matriz (M), sobre la base de la matriz de polipropileno (M) y del copolímero elastomérico (E), en donde el copolímero elastomérico (E) comprende unidades derivadas de
 - propileno y
 - etileno y/o α -olefina de C4 a C20,
 y en donde además
 - la relación M_z/M_n de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico es de menos de 15,2, en donde M_z es el peso molecular medio z medido según ISO 16014-4:2003 y M_n es el peso molecular medio en número medido según ISO 16014-4:2003,
 - el M_z de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico es de al menos 950 kg/mol,
 - la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico es de más de 2,1 dl/g medida según ISO 1628-1 (a 135°C en decalina), y
 - el MFR_2 (230°C) de la composición de polipropileno heterofásico medido según ISO 1133 es de más de 25 g/10 min.
2. Composición de polipropileno heterofásico según la reivindicación 1, en donde la relación M_z/M_w de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico sea de más de 2,6, en donde M_z es el peso molecular medio z medido según ISO 16014-4:2003 y M_w es el peso molecular medio en peso medido según ISO 16014-4:2003.
3. Composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el peso molecular medio en peso (M_w) medido según la norma ISO 16014-4:2003 de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico es de al menos 250 kg/mol.
4. Composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación M_w/M_n (MWD) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico es de 3,5 a 6,0, en donde M_n es el peso molecular medio en número medido según la norma ISO 16014-4:2003 y M_w es el peso molecular medio en peso medido según la norma ISO 16014-4:2003.
5. Composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad de unidades de monómero derivadas de propileno en la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico es de al menos un 58% en peso.
6. Composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la matriz de polipropileno (M) cumple con la ecuación
- $$MFR/XS > 25$$
- en donde
- “MFR” es el MFR_2 (230°C) [g/10 min.] de la matriz de polipropileno (M) medido según la norma ISO 1133, y
 - “XS” es la cantidad de la fracción soluble en frío en xileno [% en peso] de la matriz de polipropileno (M) medida según la norma ISO 6427 (23°C), y preferiblemente la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la matriz de polipropileno (M) está presente en una cantidad de al menos un 1,0% en peso.
7. Composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la matriz de polipropileno (M) tiene un MFR_2 (230°C) medido según la norma ISO 1133 de más de 50 g/10 min.
8. Composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la matriz de polipropileno (M) tiene una fracción soluble en frío en xileno (XCS) medida según la norma ISO 6427 (23°C) de no más de un 3,5% en peso.
9. Composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde
- (a) la matriz de polipropileno (M) es un homopolímero de propileno isotáctico o un copolímero aleatorio de propileno isotáctico y/o
 - (b) el copolímero elastomérico (E) comprende unidades de monómero derivadas de propileno y etileno solamente.
10. Composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la matriz de polipropileno (M) y el copolímero elastomérico (E) contribuyen conjuntamente en hasta al menos un 85% en peso a la composición de polipropileno heterofásico.

11. Artículos, y en particular artículos moldeados, que comprenden una composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 5 12. Procedimiento que es para la preparación de una composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 10 y comprende los pasos de:
- producir en un primer reactor de lechada y opcionalmente en un segundo reactor de lechada, usando ambos reactores de lechada las mismas condiciones de polimerización, una matriz de polipropileno (M) usando un sistema catalizador que comprende
- 10 (I) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico,
- (II) opcionalmente un cocatalizador organometálico y
- (III) un dador externo representado por la fórmula (III)
- $$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{R}^5 \text{ (III)}$$
- 15 en donde R⁵ representa a un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono o a un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono,
- transferir el producto del reactor de lechada al interior de al menos un primer reactor de fase gaseosa,
 - producir un copolímero elastomérico (E) en presencia de la matriz de polipropileno (M) y en presencia del sistema catalizador en al menos dicho primer reactor de fase gaseosa,
 - recuperar el producto polímero para su adicional procesamiento.
- 20