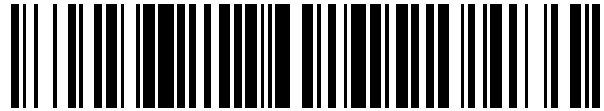


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 240**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10160393 .4**

96 Fecha de presentación: **20.04.2010**

97 Número de publicación de la solicitud: **2386602**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.2011**

54 Título: **Compuesto para interior de automóvil**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

07.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

07.12.2012

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**LEDERER, KLAUS y
KASTNER, ERWIN**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 392 240 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

Compuesto para interior de automóvil

5 **[0001]** La presente invención se refiere a una nueva composición de propileno adecuada para la industria del automóvil.

[0002] En la actualidad el polipropileno es el polímero elegido para piezas de automóvil como parachoques, paneles de puertas, y salpicaderos. En particular, los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO's) son adecuados en la medida en que combinan rigidez con un buen comportamiento al impacto. Los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO's) son bien conocidos en la técnica. Dichos copolímeros de propileno heterofásicos (HECO's) comprenden una matriz que es o bien un homopolímero de propileno o bien un copolímero de propileno aleatorio en el cual está dispersado un copolímero elastomérico. De este modo, la matriz de polipropileno contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz, y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico. El término inclusión indica que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico (HECO), dichas inclusiones son visibles, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerzas de barrido.

[0003] Aún cuando los copolímeros de propileno heterofásicos del mercado logran un equilibrio muy bueno entre rigidez e impacto, los requisitos del perfil para dichos sistemas se vuelven cada vez más exigentes. Por ejemplo, en la actualidad la industria del automóvil requiere materiales poliméricos con un rendimiento bajo impacto ultra-alto y un comportamiento de rotura dúctil total manteniendo la rigidez en un nivel muy alto.

[0004] No obstante, dichas propiedades exigentes no se pueden satisfacer por medio de copolímeros de propileno heterofásicos clásicos.

[0005] Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición polimérica que presente un comportamiento al impacto de por lo menos $5,0 \text{ kJ/m}^2$ (Izod con entalla a $-30 \text{ }^\circ\text{C}$), un comportamiento de rotura dúctil total en una prueba de impacto multiaxial de alta velocidad así como una rigidez (módulo de flexión) de por lo menos 1.750 MPa . Adicionalmente, la composición polimérica presentará un índice de fluidez (*melt flow rate*) bastante alto y preferentemente una resistencia a las ralladuras superior.

[0006] El hallazgo de la presente invención consiste en que se debe proporcionar una composición que comprenda un copolímero de propileno heterofásico, un componente de alto flujo en fusión, un copolímero en bloque estirénico, y una sustancia de carga mineral preferentemente con una relación de aspecto elevada.

[0007] Por consiguiente, la presente invención se refiere a una composición que tiene un índice de fluidez MFR_2 ($230 \text{ }^\circ\text{C}$), medido según la ISO 1133, en el intervalo de entre 15 y 30 g/10 minutos, comprendiendo dicha composición un copolímero de propileno heterofásico (H-PP1), un polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP), un copolímero en bloque estirénico (SBC) y una sustancia de carga mineral (F), en donde

(a) el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) tiene un contenido soluble en xileno en frío (XCS), medido según la ISO 6427, en el intervalo de entre el 22,0 y el 50,0 % en peso, y comprende

(a1) una matriz de polipropileno (M1) y

(a2) un copolímero elastomérico (E1) que comprende unidades obtenidas a partir de

- propileno y

- etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} ,

(b) el índice de fluidez MFR_2 ($230 \text{ }^\circ\text{C}$), medido según la ISO 1133, del polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) es mayor que el índice de fluidez MFR_2 ($230 \text{ }^\circ\text{C}$), medido según la ISO 1133, del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1), y

(c) el polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) tiene un índice de fluidez MFR_2 ($230 \text{ }^\circ\text{C}$), medido según la ISO 1133, de por lo menos 40,0 g/10 minutos.

[0008] Preferentemente, la composición comprende adicionalmente un polietileno de alta densidad (HDPE).

[0009] De forma más precisa, la presente invención se refiere a una composición que tiene un índice de fluidez MFR_2 ($230 \text{ }^\circ\text{C}$), medido según la ISO 1133, en el intervalo de entre 15 y 30 g/10 minutos, comprendiendo dicha composición

- entre un 20 y un 40 % en peso, preferentemente entre un 25 y un 35 % en peso, de un polipropileno heterofásico (H-PP1),
- 5 - entre un 17 y un 38 % en peso, preferentemente entre un 22 y un 30 % en peso, de un polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP),
- entre un 7 y un 25 % en peso, preferentemente entre un 12 y un 20 % en peso, de un copolímero en bloque estirénico (SBC)
- 10 - opcionalmente entre un 2 y un 10 % en peso, más preferentemente entre un 3 y un 7 % en peso, de un polietileno de alta densidad (HDPE), y
- entre un 15 y un 30 % en peso, preferentemente entre un 15 y un 25 % en peso, de una sustancia de carga mineral (F), sobre la base de la composición, más preferentemente sobre la base de los componentes H-PP1, HMF-PP, SBC; HDPE, y F,
- 15

en donde

20 (a) el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) tiene un contenido soluble en xileno en frío (XCS), medido según la ISO 6427, en el intervalo de entre un 22,0 y un 50,0 % en peso, y comprende

(a1) una matriz de polipropileno (M1) y

(a2) un copolímero elastomérico (E1) que comprende unidades obtenidas a partir de

25

- propileno y
- etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂,

30 (b) el índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido según la ISO 1133, del polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) es mayor que el índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido según la ISO 1133, del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1), y

35 (c) el polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido según la ISO 1133, de por lo menos 40,0 g/10 minutos.

[0010] Se pone de manifiesto a partir de la nomenclatura usada para los diferentes polímeros (H-PP1, HMF-PP, SBC y HDPE) según la presente invención, que los mismos deben diferir (químicamente) entre ellos. La expresión "heterofásico" indica que un copolímero elastomérico está dispersado (finamente) en una matriz. En otras palabras, el copolímero elastomérico forma inclusiones en la matriz. Así, la matriz contiene inclusiones dispersadas (finamente) que no son parte de la matriz, y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico. El término "inclusión" según esta invención indicará preferentemente que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico, siendo visibles dichas inclusiones, por ejemplo, por microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerzas de barrido. La composición final tiene probablemente una estructura compleja. Probablemente, la matriz de los copolímeros de propileno heterofásicos forma una fase continua que es la matriz de la composición en donde el(los) copolímero(s) elastomérico(s), el copolímero en bloque estirénico (SBC), y opcionalmente el polietileno de alta densidad (HDPE) forman juntos o individualmente inclusiones dispersadas en la misma.

50 [0011] Adicionalmente, las inclusiones de la composición final también pueden contener la sustancia de carga mineral (F); no obstante, preferentemente la sustancia de carga mineral (F) forma inclusiones independientes dentro de la matriz.

55 [0012] En otra realización, la matriz contiene inclusiones dispersadas (finamente) que no son parte de la matriz, y dichas inclusiones contienen el(los) copolímero(s) elastomérico(s) y el copolímero en bloque estirénico (SBC). En tal caso, el copolímero en bloque estirénico (SBC) puede formar preferentemente por su parte inclusiones (dispersadas finamente) dentro del(de los) copolímero(s) elastomérico(s).

60 [0013] Además, la composición según la presente invención comprende preferentemente el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1), el polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP), el copolímero en bloque estirénico (SBC), y opcionalmente el polipropileno de alta densidad (HDPE) como únicos componentes poliméricos dentro de la composición. En otras palabras, la presente invención puede contener otros aditivos, como la sustancia de carga mineral (F) pero ningún otro polímero en una cantidad que supere el 8 % en peso, más preferentemente que supere el 5 % en peso, por ejemplo que supere el 3 % en peso, sobre la base de la composición total. Un polímero adicional que

puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno que sea un producto de reacción obtenido mediante la preparación de copolímeros de propileno heterofásicos (consúltese de forma detallada posteriormente) o un polietileno que se origine a partir de mezclas maestras para pigmentos.

5 **[0014]** Sorprendentemente se ha averiguado que la composición según esta invención posee un comportamiento al impacto extremadamente alto, asociado a un comportamiento de rotura dúctil total, en una prueba de impacto multiaxial de alta velocidad a temperaturas muy bajas. Además, la composición presenta una rigidez muy elevada y una resistencia a las ralladuras excelente (véase la sección de ejemplos).

10 **[0015]** A continuación se describirá más detalladamente la presente invención.

[0016] Un requisito es que la composición final presente un índice de fluidez bastante alto. El índice de fluidez depende principalmente del peso molecular medio. Esto es debido al hecho de que las moléculas largas confieren al material una menor tendencia al flujo que las moléculas cortas. Un incremento del peso molecular significa una reducción del valor de MFR. El índice de fluidez (MFR) se mide en g/10 minutos del polímero descargado a través de una matriz definida bajo condiciones especificadas de temperatura y presión y la medida 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. El índice de fluidez medido bajo una carga de 2,16 kg a 230 °C (ISO 1133) se indica como MFR₂ (230 °C). Por consiguiente, se prefiere que en la presente invención la composición tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) en un intervalo de entre 15,0 y 30,0 g/10 minutos, preferentemente de entre 17,0 y 28,5 g/10 minutos.

[0017] Además, para obtener las propiedades deseadas de flujo en fusión de la composición, debe haber presente un polímero con un índice de fluidez bastante alto. Por consiguiente, la composición de la invención comprende un copolímero de propileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) que tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de por lo menos 40 g/10 minutos, preferentemente un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) en el intervalo de entre 40,0 y 1.000,0 g/10 minutos, más preferentemente en el intervalo de entre 60,0 y 500,0 g/10 minutos, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 70 y 200 g/10 minutos. En una realización, el copolímero de propileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) no se degrada. En una realización específica, el copolímero de propileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) es un copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) según se define de forma detallada posteriormente.

[0018] Además, el copolímero de propileno de alto flujo en fusión (HMF-P) difiere, entre otros aspectos, con respecto al copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) en su comportamiento del flujo en fusión. Por lo tanto, otro requisito según esta invención es que el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) sea mayor que el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1). Más específicamente, se valora que el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) sea por lo menos 30 g/10 minutos, más preferentemente por lo menos 50 g/10 minutos, mayor que el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1). Por consiguiente, en particular se valora que la relación del índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) con respecto al índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) [MFR (H-PP1) / MFR (HMF-PP)] esté en el intervalo de entre 1:4 y 1:80, más preferentemente en el intervalo de entre 1:5 y 1: 50.

[0019] El copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) es un material típico usado en este campo técnico. Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) tiene preferentemente un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) en el intervalo de entre 3,0 y 30,0 g/10 minutos, más preferentemente en el intervalo de entre 7,0 y 20,0 g/10 minutos, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 9,0 y 15,0 g/10 minutos.

[0020] Tal como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) según esta invención, comprende

50 (a) una matriz de polipropileno (M1) y

(b) un copolímero elastomérico (E1) que comprende unidades obtenidas a partir de

- propileno y

55

- etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂.

[0021] Preferentemente, el contenido de propileno en el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) está entre el 75,0 y el 92,0 % en peso, más preferentemente entre el 80,0 y el 90,0 % en peso, sobre la base del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) total, más preferentemente sobre la base de la cantidad de los componentes poliméricos del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1), aún más preferentemente sobre la base de la cantidad de la matriz (M1) y el copolímero elastomérico (E1) juntos. La parte restante constituye los comonomeros diferentes de propileno (etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂), preferentemente constituye etileno.

5 [0022] Tal como se ha definido en la presente, un copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) comprende como componentes poliméricos únicamente la matriz de polipropileno (M1) y el copolímero elastomérico (E1). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) puede contener otros aditivos aunque ningún otro polímero en una cantidad que supere el 5,0 % en peso, más preferentemente que supere el 3,0 % en peso, por ejemplo que supere el 1,0 % en peso, sobre la base del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) total, más preferentemente sobre la base de los polímeros presentes en el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1). Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno que sea un producto de reacción obtenido mediante la preparación del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1). Por consiguiente, en particular se valora que un copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) según se ha definido en la presente invención contenga solamente una matriz de polipropileno (M1), un copolímero elastomérico (E1) y opcionalmente un polietileno en cantidades según se menciona en este párrafo.

15 [0023] Además, durante toda la presente invención, la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) representa la matriz (M1) y opcionalmente el polietileno, mientras que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) representa la parte elastomérica del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1), es decir, el copolímero elastomérico (E1).

20 [0024] Por consiguiente, el contenido de la matriz (M1), es decir, el contenido insoluble en xileno en frío (XCI), en el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) está preferentemente en el intervalo de entre el 50,0 y el 78,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 55,0 y el 75,0 % en peso. En caso de que en el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) haya presente polietileno, los valores correspondientes al contenido de la matriz (M1) aunque no para el contenido insoluble en xileno en frío (XCI) se pueden reducir un poco.

25 [0025] Por otro lado, el contenido de copolímero elastomérico (E1), es decir, el contenido soluble en xileno en frío (XCS), en el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) está preferentemente en el intervalo de entre un 22,0 y un 50,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre un 25,0 y un 45,0 % en peso.

30 [0026] La matriz de polipropileno (M1) es preferentemente un copolímero de propileno aleatorio (R1) o un homopolímero de propileno (H1), prefiriéndose especialmente este último.

[0027] Por consiguiente, el contenido de comonómeros de la matriz de polipropileno (M1) es igual al o está por debajo del 1,0 % en peso, aún más preferentemente no mayor que el 0,8 % en peso, todavía más preferentemente no mayor que el 0,5 % en peso, por ejemplo no mayor que el 0,2 % en peso.

35 [0028] Tal como se ha mencionado anteriormente, la matriz de polipropileno (M1) es preferentemente un homopolímero de propileno (H1).

40 [0029] La expresión homopolímero de propileno usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consta sustancialmente, por ejemplo, de más de un 99,7 % 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 únicamente unidades de propileno. El contenido de comonómeros se puede determinar por espectroscopia infrarroja de FT, según se describe posteriormente en los ejemplares.

45 [0030] En caso de que la matriz de polipropileno (M1) sea un copolímero de propileno aleatorio (R1), se valora que el copolímero de propileno aleatorio (R1) comprenda monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α-olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R1) según esta invención comprende, especialmente consta de, monómeros copolimerizables con propileno del grupo consistente en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno aleatorio (R1) de esta invención comprende – aparte de propileno, unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R1) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno únicamente.

50 [0031] Adicionalmente, se valora que el copolímero de propileno aleatorio (R1) tenga preferentemente un contenido de comonómeros en el intervalo de entre más del 0,3 y el 1,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre más del 0,3 y el 0,8 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 0,3 y el 0,7 % en peso.

55 [0032] El término “aleatorio” indica que los comonómeros de los copolímeros de propileno aleatorios (R1) y (R2) están distribuidos aleatoriamente dentro de los copolímeros de propileno. El término aleatorio se interpreta según la IUPAC (Glosario de términos básicos en la ciencia de los polímeros; recomendaciones de la IUPAC 1996).

60 [0033] La matriz de polipropileno (M1) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1), preferentemente la matriz de polipropileno (M1) que es el homopolímero de propileno (H1), puede ser multimodal o bimodal teniendo en cuenta el peso molecular.

[0034] La expresión “multimodal” o “bimodal” usada durante la totalidad de la presente invención se refiere a la modalidad del polímero, es decir

■ la forma de su curva de distribución del peso molecular, que es la gráfica de la fracción del peso molecular en función de su peso molecular, y/o

■ la forma de su curva de distribución del contenido de comonomeros, que es la gráfica del contenido de comonomeros en función del peso molecular de las fracciones poliméricas.

[0035] Tal como se explicará posteriormente, los copolímeros de propileno heterofásicos así como sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) se pueden producir mezclando diferentes tipos de polímero, es decir, de diferentes peso molecular y/o contenido de comonomeros. No obstante, se prefiere que los copolímeros de propileno heterofásicos así como sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) se produzcan en un proceso de etapas secuenciales, usando reactores en configuración en serie y funcionando en condiciones de reacción diferentes. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su distribución de peso molecular y/o distribución de contenido de comonomeros propias.

[0036] Además, se valora que la matriz de polipropileno (M1) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) moderado. Tal como se ha mencionado anteriormente, el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) de la matriz de polipropileno (M1) equivale al índice de fluidez MFR_2 (230 °C) de la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1). Así, se prefiere que la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido según la ISO 1133, de entre 20,0 y 150,0 g/10 minutos, más preferentemente de entre 25,0 y 90,0 g/10 minutos, todavía más preferentemente de entre 30,0 y 75,0 g/10 minutos.

[0037] Preferentemente, la matriz de polipropileno (M1) es isotáctica. Por consiguiente, se valora que la matriz de polipropileno (M1) tenga una concentración de pentadas bastante alta, es decir, mayor que el 80 %, más preferentemente mayor que el 85 %, aún más preferentemente mayor que el 90 %, todavía más preferentemente mayor que el 92 %, aún todavía más preferentemente mayor que el 93 %, por ejemplo mayor que el 95 %.

[0038] El segundo componente del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) es el copolímero elastomérico (E1).

[0039] El copolímero elastomérico (E1) comprende, preferentemente consta de, unidades obtenibles a partir de (i) propileno y (ii) etileno y/o por lo menos otra α -olefina C_4 a C_{12} , como α -olefina C_4 a C_{10} , más preferentemente unidades obtenibles a partir de (i) propileno y (ii) etileno y por lo menos otra α -olefina seleccionada del grupo consistente en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. El copolímero elastomérico (E1) puede contener adicionalmente unidades obtenidas a partir de un dieno conjugado, como butadieno, o un dieno no conjugado, aunque se prefiere que el copolímero elastomérico (E1) conste de unidades obtenibles a partir de (i) propileno y (ii) etileno y α -olefinas C_4 a C_{12} únicamente. Los dienos no conjugados adecuados, si se usan, incluyen dienos acíclicos de cadena lineal y de cadena ramificada, tales como 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-octadieno, 5-metil-1, 4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, y los isómeros mezclados de dihidromirceno y dihidro-ocimeno, y dienos alicíclicos de un solo anillo tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 4-vinil ciclohexeno, 1-alil-4-isopropiliden ciclohexano, 3-alil ciclopenteno, 4-ciclohexeno y 1-isopropenil-4-(4-butenil) ciclohexano. Son también adecuados dienos de anillos fusionados y puenteados, alicíclicos, multi-anillo, incluyendo tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitlopentadieno, biciclo(2,2,1) hepta-2,5-dieno, 2-metil bicicloheptadieno, y norbornenos de alqueno, alquilideno, cicloalqueno y cicloalquilideno, tales como 5-metilen-2-norborneno, 5-isopropiliden norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno; y 5-ciclohexiliden-2-norborneno. Los dienos no conjugados preferidos son 5-etiliden-2-norborneno, 1,4-hexadieno y dicitlopentadieno.

[0040] Por consiguiente, el copolímero elastomérico (E1) comprende por lo menos unidades obtenibles a partir de propileno y etileno y puede comprender otras unidades obtenibles a partir de otra α -olefina según se ha definido en el párrafo anterior. No obstante, se prefiere en particular que el copolímero elastomérico (E1) comprenda unidades únicamente obtenibles a partir de propileno y etileno y opcionalmente un dieno conjugado, como butadieno, o un dieno no conjugado según se define en el párrafo anterior, como 1,4-hexadieno. De este modo, se prefiere especialmente un polímero de monómero diénico no conjugado -etileno-propileno (EPDM1) y/o un caucho de etileno-propileno (EPR1) como copolímero elastomérico (E1), siendo este último el más preferido.

[0041] Igual que la matriz de polipropileno (M1), el copolímero elastomérico (E1) puede ser unimodal o multimodal, como bimodal, siendo este último el preferido. En relación con la definición de unimodal y multimodal, igual que bimodal, se hace referencia la definición anterior.

[0042] En la presente invención, el contenido de unidades obtenibles a partir de propileno en el copolímero elastomérico (EP1) equivale al contenido de propileno detectable en la fracción soluble en xileno en frío (XCS). Por consiguiente, el propileno detectable en la fracción soluble en xileno en frío (XCS) está en el intervalo de entre el 50,0 y el 75,0 % en

peso, más preferentemente entre el 55,0 y el 70,0 % en peso. Así, en una realización específica, el copolímero elastomérico (E1), es decir, la fracción soluble en xileno en frío (XCS), comprende entre un 25,0 y un 50,0 % en peso, más preferentemente entre un 30,0 y un 45,0 % en peso, de unidades obtenibles a partir de etileno y/o por lo menos otra α -olefina C_4 a C_{12} . Preferentemente, el copolímero elastomérico (E1) es un polímero de monómero diénico no conjugado –etileno-propileno (EPDM1) o un caucho de etileno-propileno (EPR1), prefiriéndose especialmente este último, con un contenido de propileno y/o etileno según se ha definido en este párrafo.

[0043] Otro requisito preferido de la presente invención es que la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) sea bastante alta. Los valores bastante altos de la viscosidad intrínseca (IV) hacen que mejore la resistencia al impacto. Por consiguiente, se aprecia que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) esté por encima de 2,0 dl/g, más preferentemente por lo menos 2,3 dl/g. Por otro lado, la viscosidad intrínseca (IV) no debería ser demasiado alta, si no se reduce la fluxibilidad. Así, la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) está preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 4,5 dl/g, más preferentemente en el intervalo de entre 2,3 y 4,1 dl/g. La viscosidad intrínseca se mide según la ISO 1628 en decalina a 135 °C.

[0044] Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) está α -nucleado. Son ejemplos de agentes α -nucleantes adecuados los aditivos inorgánicos tales como talco, sílice o caolín, sales de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, dibencilidensorbitol o sus derivados C_1 - C_8 -alquil-sustituídos tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol o sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis (4,6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio o derivados de nonitol como 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-O[(4-propilfenil)metilen]-nonitol.

[0045] Los agentes α -nucleantes preferidos se seleccionan del grupo consistente en

(i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, y

(ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol C_1 - C_8 -alquilsustituídos, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol), nonitol, 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y

(iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis (4, 6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio o hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, y

(iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano.

[0046] El contenido de agente nucleante del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) es preferentemente hasta el 5 % en peso.

[0047] Dichos aditivos están en general disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en Gachter/Muller, *Plastics Additives Handbook*, 4ª Edición, Hansa Publishers, Munich, 1993.

[0048] En una realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) de la presente invención contiene entre un 0,1 y un 1,0 % en peso, preferentemente entre un 0,15 y un 0,25 % en peso, de un agente nucleante, en particular sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis (4, 6,-di-tert-butilfenil)fosfato de sodio o hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio. En otra realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) está nucleado por BNT según se menciona posteriormente.

[0049] Tal como se ha mencionado anteriormente, como componente polimérico adicional debe haber presente un polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP). Preferentemente, dicho polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) es un copolímero de propileno heterofásico (H-PP2). Por consiguiente, en lo sucesivo se definen más detalladamente el copolímero de propileno heterofásico (H-PP2).

[0050] En relación con el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2), se hace referencia a la información proporcionada para el propileno de alto flujo en fusión (HMF-PP).

[0051] Además, el copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) según esta invención, comprende

(a) una matriz de polipropileno (M2) y

(b) un copolímero elastomérico (E2) que comprende unidades obtenidas a partir de

- propileno y
- etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂.

5 **[0052]** Preferentemente, el contenido de propileno en el copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) está entre el 85,0 y el 96,0 % en peso, más preferentemente entre el 88,0 y el 94,0 % en peso, sobre la base del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) total, más preferentemente sobre la base de la cantidad de los componentes poliméricos del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2), aún más preferentemente sobre la base de la cantidad de la matriz (M2) y el copolímero elastomérico (E2) juntos. La parte restante constituye los comonómeros diferentes de propileno (etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂), preferentemente constituye etileno.

15 **[0053]** En relación con la definición de un polipropileno heterofásico, véase la información proporcionada cuando se describe el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1). Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) comprende como componentes poliméricos únicamente la matriz de polipropileno (M2) y el copolímero elastomérico (E2). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) puede contener aditivos adicionales aunque ningún otro polímero en una cantidad que supere el 5 % en peso, más preferentemente que supere el 3 % en peso, por ejemplo que supere el 1 % en peso, sobre la base del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) total, más preferentemente sobre la base de los polímeros presentes en el copolímero de propileno heterofásico (H-PP2). Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno que es un producto de reacción obtenido mediante la preparación del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2). Por consiguiente, se valora en particular que un copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) según se define en la presente invención contenga solamente una matriz de polipropileno (M2), un copolímero elastomérico (E2) y opcionalmente un polietileno en cantidades según se menciona en este párrafo. Además, durante la totalidad de la presente invención, la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) representa la matriz (M2) y opcionalmente el polietileno, mientras que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) representa la parte elastomérica del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2), es decir, el copolímero elastomérico (E2).

25 **[0054]** Por consiguiente, el contenido de la matriz (M2), es decir, el contenido insoluble en xileno en frío (XCI), en el copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) está preferentemente en el intervalo de entre el 80,0 y el 93,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 82,0 y el 91,0 % en peso, por ejemplo entre el 83,0 y el 89,0 % en peso. En caso de que en el copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) haya presente polietileno, los valores para el contenido de la matriz (M2) aunque no para el contenido insoluble en xileno en frío (XCI) se pueden reducir un poco.

35 **[0055]** Por otro lado, el contenido de copolímero elastomérico (E2), es decir, el contenido soluble en xileno en frío (XCS), en el copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) está preferentemente en el intervalo de entre el 7,0 y el 20,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 9,0 y el 18,0 % en peso, por ejemplo entre el 11,0 y el 17,0 % en peso.

40 **[0056]** Por consiguiente, el contenido del copolímero elastomérico (E2), es decir, el contenido soluble en xileno en frío (XCS), en el copolímero de propileno heterofásico (H-PP2), es bastante bajo en comparación con el contenido del copolímero elastomérico (E2), es decir, el contenido soluble en xileno en frío (XCS), en el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1). Así, se valora que la cantidad de contenido soluble en xileno en frío (XCS) del polipropileno heterofásico (H-PP1), medida según la ISO 6427, sea mayor, preferentemente por lo menos un 8,0 % en peso mayor, más preferentemente por lo menos un 11,0 % en peso mayor, en comparación con el contenido soluble en xileno en frío (XCS) del polipropileno heterofásico (H-PP2), medido según la ISO 6427. Por consiguiente, se valora que se cumpla la siguiente fórmula (I), preferentemente (Ia)

$$XCS (H-PP1) \geq 1,5 \times XCS (H-PP2) \quad (I)$$

$$XCS (H-PP1) \geq 1,7 \times XCS (H-PP2) \quad (Ia)$$

en donde

55 XCS (H-PP1) es el contenido soluble en xileno medido según la ISO 6427, ofrecido en porcentaje en peso del polipropileno heterofásico (H-PP1), y

XCS (H-PP2) es el contenido soluble en xileno medido según la ISO 6427, ofrecido en porcentaje en peso del polipropileno heterofásico (H-PP2).

60 **[0057]** Además, la matriz de polipropileno (M2) es preferentemente un copolímero de propileno aleatorio (R2) o un homopolímero de propileno (H2), prefiriéndose especialmente este último.

[0058] Por consiguiente, el contenido de comonómeros de la matriz de polipropileno (M2) es igual al o está por debajo del 1,0 % en peso, aún más preferentemente no mayor que el 0,8 % en peso, todavía más preferentemente no mayor que el 0,5 % en peso, por ejemplo no mayor que el 0,2 % en peso.

5 **[0059]** Tal como se ha mencionado anteriormente, la matriz de polipropileno (M2) es preferentemente un homopolímero de propileno (H2).

10 **[0060]** En caso de que la matriz de polipropileno (M2) sea un copolímero de propileno aleatorio (R2) se valora que el copolímero de propileno aleatorio (R2) comprenda monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , en particular etileno y/o α -olefinas C_4 a C_8 , por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R2) según esta invención comprende, especialmente consta de, monómeros copolimerizables con propileno del grupo consistente en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno aleatorio (R2) de esta invención comprende – aparte de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R2) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente.

15 **[0061]** Adicionalmente, se valora que el copolímero de propileno aleatorio (R2) tenga preferentemente un contenido de comonómeros en el intervalo de entre más del 0,3 y el 1,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre más del 0,3 y el 0,8 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 0,3 y el 0,7 % en peso.

20 **[0062]** La matriz de polipropileno (M2) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2), preferentemente la matriz de polipropileno (M2) que es el homopolímero de propileno (H2), puede ser multimodal o bimodal teniendo en cuenta el peso molecular.

25 **[0063]** Además y preferentemente, la matriz de polipropileno (M2) tiene un índice de fluidez bastante alto. Tal como se ha mencionado anteriormente cuando se hablaba sobre el índice de fluidez de la matriz de un polipropileno heterofásico, el índice de fluidez de la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) de dicho polipropileno heterofásico tiene un objetivo. Por consiguiente, el índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido según la ISO 1133, de la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del polipropileno heterofásico (H-PP1) es preferiblemente menor, más preferentemente por lo menos 80 g/10 minutos menor, aún más preferentemente por lo menos 100 g/10 minutos menor, en comparación con el índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido según la ISO 1133, de la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del polipropileno heterofásico (H-PP2).

30 **[0064]** Por consiguiente, se prefiere que, en la presente invención, la matriz de polipropileno (M2), es decir, la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2), tenga un MFR_2 (230 °C) en un intervalo de entre 100,0 y 1.500,0 g/10 minutos, más preferentemente de entre 120,0 y 800,0 g/10 minutos, todavía más preferentemente de entre 150,0 y 500 g/10 minutos.

35 **[0065]** Preferentemente, la matriz de polipropileno (M2) es isotáctica. Por consiguiente, se valora que la matriz de polipropileno (M2) tenga una concentración de pentadas bastante alta, es decir, mayor que el 80 %, más preferentemente mayor que el 85 %, aún más preferentemente mayor que el 90 %, todavía más preferentemente mayor que el 92 %, aún todavía más preferentemente mayor que el 93 %, por ejemplo mayor que el 95 %.

40 **[0066]** El segundo componente del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) es el copolímero elastomérico (E2).

45 **[0067]** El copolímero elastomérico (E2) comprende, preferentemente consta de, unidades obtenibles a partir de (i) propileno y (ii) etileno y/o por lo menos otra α -olefina C_4 a C_{12} , como α -olefina C_4 a C_{10} , más preferentemente unidades obtenibles a partir de (i) propileno y (ii) etileno y por lo menos otra α -olefina seleccionada del grupo consistente en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. El copolímero elastomérico (E2) puede contener adicionalmente unidades obtenidas a partir de un dieno conjugado, como butadieno, o un dieno no conjugado, aunque se prefiere que el copolímero elastomérico conste de unidades obtenibles a partir de (i) propileno y (ii) etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} únicamente. Los dienos no conjugados adecuados, si se usan, incluyen dienos acíclicos de cadena lineal y de cadena ramificada, tales como 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-octadieno, 5-metil-1, 4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, y los isómeros mezclados de dihidromirceno y dihidro-ocimeno, y dienos alicíclicos de un solo anillo tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 4-vinil ciclohexeno, 1-alil-4-isopropiliden ciclohexano, 3-alil ciclopenteno, 4-ciclohexeno y 1-isopropenil-4-(4-butenil) ciclohexano. Son también adecuados dienos de anillos fusionados y puenteados, alicíclicos, multi-anillo, incluyendo tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, diciticlohexadieno, biciclo(2,2,1) hepta-2,5-dieno, 2-metil bicicloheptadieno, y norbornenos de alqueno, alquilideno, cicloalqueno y cicloalquilideno, tales como 5-metilen-2-norborneno, 5-isopropiliden norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno; y 5-ciclohexiliden-2-norborneno. Los dienos no conjugados preferidos son 5-etiliden-2-norborneno, 1,4-hexadieno y diciticlohexadieno.

55 **[0068]** Por consiguiente, el copolímero elastomérico (E2) comprende por lo menos unidades obtenibles a partir de propileno y etileno y puede comprender otras unidades obtenibles a partir de otra α -olefina según se ha definido en el

párrafo anterior. No obstante, se prefiere en particular que el copolímero elastomérico (E2) comprenda unidades únicamente obtenibles a partir de propileno y etileno y opcionalmente un dieno conjugado, como butadieno, o un dieno no conjugado según se define en el párrafo anterior, como 1,4-hexadieno. De este modo, se prefiere especialmente un polímero de monómero diénico no conjugado -etileno-propileno (EPDM2) y/o un caucho de etileno-propileno (EPR2) como copolímero elastomérico (E2), siendo este último el más preferido.

[0069] Igual que la matriz de polipropileno (M2), el copolímero elastomérico (E2) puede ser unimodal o multimodal, como bimodal. En relación con la definición de unimodal y multimodal, igual que bimodal, se hace referencia la definición anterior.

[0070] En la presente invención, el contenido de unidades obtenibles a partir de propileno en el copolímero elastomérico (E2) equivale al contenido de propileno detectable en la fracción soluble en xileno en frío (XCS). Por consiguiente, el propileno detectable en la fracción soluble en xileno en frío (XCS) está en el intervalo de entre el 50,0 y el 75,0 % en peso, más preferentemente entre el 55,0 y el 70,0 % en peso. Así, en una realización específica, el copolímero elastomérico (E2), es decir, la fracción soluble en xileno en frío (XCS), comprende entre un 25,0 y un 50,0 % en peso, más preferentemente entre un 30,0 y un 45,0 % en peso, de unidades obtenibles a partir de etileno y/o C₄ a C₁₂. Preferentemente, el copolímero elastomérico (E2) es un polímero de monómero diénico no conjugado -etileno-propileno (EPDM2) o un caucho de etileno-propileno (EPR2), prefiriéndose especialmente este último, con un contenido de propileno y/o etileno según se ha definido en este párrafo.

[0071] Para lograr un buen equilibrio entre rigidez y ductilidad, la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de los dos polipropilenos heterofásicos preferentemente será diferente. Así, se valora que la viscosidad intrínseca (IV), medida según la ISO 1268-1 (decalina), de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) sea mayor en comparación con la viscosidad intrínseca (IV), medida según la ISO 1268-1 (decalina), de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2).

[0072] Por consiguiente, se prefiere que la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) sea bastante baja. Valores bastante altos de viscosidad intrínseca hacen que mejore la ductilidad del sistema heterofásico. Por consiguiente, se valora que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) esté por debajo de 2,8 dl/g, más preferentemente por debajo de 2,5 dl/g, aún más preferentemente por debajo de 2,0 dl/g. Aún más preferentemente, la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) está en el intervalo de entre 1,7 y 3,0 dl/g, más preferentemente en el intervalo de entre 1,8 y 2,7 dl/g. La viscosidad intrínseca se mide según la ISO 1628 en decalina a 135 °C.

[0073] Otro requisito esencial de la presente invención es la presencia de un copolímero en bloque estirénico (SBC). Preferentemente, el copolímero en bloque estirénico (SBC) puede ser un copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) y/o un caucho en bloque de estireno-vinil isopreno (SIS) hidrogenado. Se prefiere especialmente que el copolímero en bloque estirénico (SBC) sea un copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS).

[0074] Por consiguiente, se valora que el copolímero en bloque estirénico (SBC), preferentemente el copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) y/o el caucho en bloque de estireno-vinil isopreno (SIS) hidrogenado, tenga(tengan) un contenido de estireno igual al o por debajo del 25 % en peso, más preferentemente igual al o por debajo del 20 % en peso, aún más preferentemente igual al o por debajo del 18 % en peso. Por otro lado, el contenido de estireno en el copolímero en bloque estirénico (SBC), preferentemente el copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) y/o el caucho en bloque de estireno-vinil isopreno (SIS) hidrogenado, no caiga por debajo del 10 % en peso. Así, un intervalo preferido es entre el 10 y el 25 % en peso, más preferentemente entre el 11 y el 20 % en peso, y aún más preferentemente entre el 12 y el 18 % en peso.

[0075] Además, se valora que el copolímero en bloque estirénico (SBC), preferentemente el copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) y/o el caucho en bloque de estireno-vinil isopreno (SIS) hidrogenado, tenga(tengan) un índice de fluidez MFR (230 °C/5,0 kg) de por lo menos 8,0 g/10 minutos, más preferentemente de por lo menos 15,0 g/10 minutos, todavía más preferentemente de por lo menos 20,0 g/10 minutos. Por otro lado, el índice de fluidez MFR (230 °C/5,0 kg) del copolímero en bloque estirénico (SBC), preferentemente el copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) y/o el caucho en bloque de estireno-vinil isopreno (SIS) hidrogenado, no será mayor que 30,0 g/10 minutos. Por consiguiente, un índice de fluidez MFR (230 °C/5,0 kg) preferido se sitúa en el intervalo de entre 8,0 y 30,0 g/10 minutos, más preferentemente de entre 15,0 y 28,0 g/10 minutos, todavía más preferentemente de entre 18,0 y 25,0 g/10 minutos.

[0076] Además, el copolímero en bloque estirénico (SBC), preferentemente el copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) y/o el caucho en bloque de estireno-vinil isopreno (SIS) hidrogenado, se puede definir por su densidad. De este modo, se valora que el copolímero en bloque estirénico (SBC), preferentemente el copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) y/o el caucho en bloque de estireno-vinil isopreno (SIS)

hidrogenado, tenga(tengan) una densidad igual a o por debajo de 0,910 g/cm³, más preferentemente igual a o por debajo de 0,900 g/cm³.

5 **[0077]** Opcionalmente, como componente polimérico adicional en la presente composición se tiene un polietileno de alta densidad (HDPE).

10 **[0078]** Con polietileno de alta densidad (HDPE) según esta invención se pretende significar un polietileno con una densidad, medida de acuerdo con la ISO 1183-187, de por lo menos 940 kg/m³, más preferentemente de por lo menos 955 kg/m³, aún más preferentemente en el intervalo de entre 940 y 975 kg/m³, aún todavía más preferentemente en el intervalo de entre 958 y 968 kg/m³, por ejemplo entre 960 y 966 kg/m³.

[0079] Preferentemente, el polietileno de alta densidad (HDPE) tiene un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) de entre 6,0 y 15 g/10 minutos, más preferentemente de entre 7,0 y 10,0 g/10 minutos, por ejemplo entre 7,5 y 9,0 g/10 minutos.

15 **[0080]** Finalmente, la presente composición debe comprender una sustancia de relleno mineral (F), preferentemente una sustancia de relleno mineral anisotrópica (F). Por consiguiente, la sustancia de relleno mineral se selecciona preferentemente del grupo consistente en talco, mica y wollastonita. De la forma más preferente, la sustancia de carga mineral (F) es talco.

20 **[0081]** Se pueden lograr resultados especialmente buenos en caso de que la sustancia de carga mineral (F) tenga una distribución del tamaño de las partículas d₉₅ en el intervalo de entre 1 y 20 µm, más preferentemente en el intervalo de entre 5 y 15 µm. Típicamente, la sustancia de carga mineral (F) tiene un área superficial, medida de acuerdo con el método BET comúnmente conocido, con gas N₂ como adsorbente del análisis, mayor que 5 m²/g, más preferentemente mayor que 10 m²/g, aún más preferentemente mayor que 12 m²/g, aún todavía más preferentemente en el intervalo de entre 5 y 25 m²/g, por ejemplo entre 10 y 20 m²/g.

25 **[0082]** La presente composición puede contener adicionalmente otros aditivos diferentes a la sustancia de carga mineral (F). Por ejemplo, se valora que la composición comprenda neutralizantes de ácidos (AS), antioxidantes (AO), agentes nucleantes (NA), estabilizantes lumínicos de aminas impedidas (HALS), agentes de deslizamiento (SA), y pigmentos. Preferentemente, la cantidad de aditivos excluyendo la sustancia de carga mineral (F) no superará el 7 % en peso, más preferentemente no superará el 5 % en peso, por ejemplo no más del 3,5 % en peso, dentro de la presente composición.

30 **[0083]** En lo sucesivo se enumeran aditivos preferidos.

35 **[0084]** Un neutralizante de ácidos (AS) preferido es estearato de Ca.

[0085] Como antioxidantes (AO), en la composición de la invención estarán presentes preferentemente antioxidante fenólico y/o antioxidante fosforoso.

40 **[0086]** Más preferentemente, el antioxidante fenólico se selecciona del grupo consistente en pentaeritritil-tetraquis (3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionato (n.º CAS 6683-19-8; 1.178 g/mol),

45 octadecil 3-(3',5'-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato (n.º CAS 2082-79-3; 531 g/mol),

glicoléster del bis(ácido 3,3-bis(3'-tert-butil-4'-hidroxifenil)butánico) (n.º CAS 32509-66-3; 794 g/mol),

3,3'-Bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-N,N'-hexametilendipropionamida (n.º CAS 23128-74-7; 637 g/mol),

50 3,9-bis(1,1-dimetil-2-(beta-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi)etil)-2,4,8,10-tetraoxaespиро[5,5]undecano (n.º CAS 90498-90-1; 741 g/mol),

1,6-hexanodil-bis(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxibenceno)propanoato (n.º CAS 35074-77-2; 639 g/mol),

55 trietilenglicol-bis-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil) propionato (n.º CSA 36443-68-2; 587 g/mol),

una mezcla de ésteres alquílicos lineales y ramificados C13 a C15 de ácido 3-(3',5'-di-tert-butil-4'-hidroxifenil) propiónico (n.º CAS 171090-93-0; 485 g/mol), y ésteres alquílicos ramificados y lineales C7-C9 de ácido 3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-bencenopropanoico (n.º CAS 125643-61-0; 399 g/mol),

60 **[0087]** El antioxidante fenólico más preferido es pentaeritritil-tetraquis (3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionato (n.º CAS 6683-19-8; 1.178 g/mol).

- [0088]** El antioxidante fosforoso preferido se selecciona del grupo consistente en tris-(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito (n.º CAS 31570-04-4; 647 g/mol), tetraquis-(2,4-di-tert-butilfenil)-4,4'-bifenileno-di-fosfonito (n.º CAS 38613-77-3; 991 g/mol),
- 5 bis-(2,4-di-tert-butilfenil)-pentaeritritil-di-fosfito (n.º CAS 26741-53-7; 604 g/mol), di-estearil-pentaeritritil-di-fosfito (n.º CAS 3806-34-6; M_w 733 g/mol), fosfito de tris-nonilfenil (n.º CAS 26523-78-74; 689 g/mol),
- bis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenil)pentaeritritil-di-fosfito (n.º CAS 80693-00-1; 633 g/mol),
- 10 2,2'-metileno-bis(4,6-di-tert-butilfenil) octil-fosfito (n.º CAS 126050-54-2; 583 g/mol),
- 1,1,3-tris(2-metil-4-ditridecil fosfito-5-tert-butilfenil) butano (n.º CAS 68958-97-4; 1.831 g/mol),
- 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-tert-butilfenil-di-tridecil) fosfito (n.º CAS 13003-12-8; 1.240 g/mol),
- 15 bis-(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol difosfito (n.º CAS 154862-43-8; 852 g/mol), éster etílico del ácido bis(2-metil-4,6-bis(1,1-dimetil-etil)fenil)fosforoso (n.º CAS 145650-60-8; 514 g/mol),
- 2,2',2''-nitrilo trietil-tris(3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito (n.º CAS 80410-33-9; 1.465 g/mol)
- 20 2,4,6-Tris(tert-butil)fenil-2-butil-2-etile-1,3-propandiolfosfito (n.º CAS 161717-32-4, 450 g/mol),
- 2,2'-etilideno-bis(4,6-di-tert-butilfenil)fluorofosfonito (n.º CAS 118337-09-0; 487 g/mol),
- 25 6-(3-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propoxi)-2,4,8,10-tetra-tert-butildibenc[d,f][1.3.2]dioxafosfepina (n.º CAS 203255-81-6; 660 g/mol), tetraquis-(2,4-di-tert-butil-5-metilfenil)-4,4'-bifenileno-di-fosfito (n.º CAS 147192-62-9; 1.092 g/mol), y
- 1,3-bis-(difenilfosfino)-2,2-dimetilpropano (n.º CAS 80326-98-3; 440,5 g/mol).
- [0089]** El antioxidante fosforoso más preferido es tris-(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito (n.º CAS 315770-04-4; 647 g/mol).
- 30 **[0090]** Los estabilizantes lumínicos de aminas impedidas (HALS) son conocidos en la técnica. Preferentemente, dichos estabilizantes lumínicos de aminas impedidas son derivados de 2,6-alkil-piperidina, en particular derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.
- 35 **[0091]** Por consiguiente, el estabilizante lumínico de aminas impedidas se selecciona preferentemente del grupo consistente en
- bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacato (n.º CAS 52829-07-9; 481 g/mol), bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) sebacato (n.º CAS 41556-26-7; 509 g/mol),
- 40 tetracarboxilato de tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano (n.º CAS 64022-61-3; 792 g/mol),
- tetracarboxilato de tetraquis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano (n.º CAS 91788-83-9; 847 g/mol),
- 45 1,2,3-tris(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil-4-tridecil butano-1,2,3,4-tetracarboxilato (n.º CAS 84696-72-0; 900 g/mol),
- 1,2,3-tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil-4-tridecil butano-1,2,3,4-tetracarboxilato (n.º CAS 84696-71-9; 900 g/mol),
- 50 N,N'-biformil-N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-hexametilendiamina (n.º CAS 124172-53-8; 450 g/mol),
- 1,3,5-triacin-2,4,6-triamina, N₅N''-1,2-etanodiilbi[N-[3-[[4,6,-bi[butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triacin-2-il]amino]propil]-N',N''-dibutyl-N',N''-bi(1,2,2,6,-pentametil-4-piperidinil)- (n.º CAS 106990-43-6; 2.286 g/mol), y bi-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) sebacato (n.º CAS 129757-67-1; 737 g/mol).
- 55 **[0092]** En caso de que se use un agente nucleante (NA), el mismo es preferentemente un agente α -nucleante. Aún más preferentemente, la presente invención está exenta de agentes β -nucleantes. Según la presente invención, el agente nucleante (NA) se interpreta como un agente nucleante diferente a la sustancia de carga mineral (F). Por consiguiente, el agente nucleante (NA) se selecciona preferentemente del grupo consistente en
- 60 (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, y

(ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol C₁-C₈-alquilsustituidos, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol), nonitol, 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y

5 (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis (4, 6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio o hidroxibis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, y

(iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano.

10 **[0093]** Se prefiere especialmente que el agente nucleante (NA) sea 2,2'-metilen bis (4,6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio

[0094] Un agente de deslizamiento preferido es, por ejemplo, una amida de ácido graso. Preferentemente, la cantidad de átomos de carbono del ácido graso está preferentemente en el intervalo de entre C₁₀ a C₂₅ átomos de carbono.

15 **[0095]** Por consiguiente, el agente de deslizamiento (SA) se selecciona preferentemente del grupo consistente en cis-13-docosenoico amida (n.º CAS 112-84-5; 337,6 g/mol),

cis-9,10 octadecenoamida (n.º CAS 301-02-0; 281,5 g/mol)

20 octadecanoilamida (n.º CAS 124-26-5; 283,5 g/mol),

behenamida (n.º CAS 3061-75-4; 339,5 g/mol),

25 N,N'-etilen-bis-estearamida (n.º CAS 110-30-5; 588 g/mol),

N-octadecil-13-docosenamida (n.º CAS 10094-45-8; 590 g/mol), y

30 oleilpalmitamida (n.º CAS 16260-09-6; 503 g/mol).

[0096] Es especialmente adecuada la cis-13-docosenoico amida (n.º CAS 112-84-5; 337,6 g/mol) y/o la cis-9-octadecenamida (n.º CAS 301-02-0; 281,5 g/mol).

35 **[0097]** Todos los componentes usados para la preparación de la presente invención son conocidos. Por consiguiente, también su preparación es bien conocida. Por ejemplo, los polipropilenos heterofásicos según esta invención se producen preferentemente en un proceso de múltiples etapas conocido en la técnica, en donde la matriz se produce por lo menos en un reactor de suspensión y posteriormente se produce el copolímero elastomérico por lo menos en un reactor de fase gaseosa.

40 **[0098]** De este modo, el sistema de polimerización puede comprender uno o más reactores de suspensión agitados convencionales y/o uno o más reactores de fase gaseosa. Preferentemente, los reactores usados se seleccionan del grupo de reactores de bucle y de fase gaseosa y, en particular, el proceso utiliza por lo menos un reactor de bucle y por lo menos un reactor de fase gaseosa. También es posible usar varios reactores de cada tipo, por ejemplo, un reactor de bucle y dos o tres reactores de fase gaseosa, o dos bucles y uno o dos reactores de fase gaseosa, en serie.

45 **[0099]** Preferentemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema de catalizador escogido, según se describe de forma detallada posteriormente, que comprende el procatalizador Ziegler-Natta, el dador externo y el cocatalizador.

50 **[0100]** En una realización preferida, la prepolimerización se efectúa como una polimerización de suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad menor de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos en la misma.

55 **[0101]** La reacción de prepolimerización se efectúa típicamente a una temperatura de entre 0 y 50 °C, preferentemente de entre 10 y 45 °C, y más preferentemente de entre 15 y 40 °C.

[0102] La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica aunque debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Así, la presión puede estar entre 20 y 100 bares, por ejemplo entre 30 y 70 bares.

60 **[0103]** Los componentes del catalizador se introducen preferentemente todos ellos en la etapa de prepolimerización. No obstante, cuando el componente sólido del catalizador (i) y el cocatalizador (ii) se pueden alimentar por separado, es posible que se introduzca solamente una parte del cocatalizador en la etapa de prepolimerización y la parte restante en etapas de polimerización posteriores. Además, en tales casos, es necesario introducir una cantidad tal de cocatalizador en la etapa de prepolimerización que se obtenga en la misma una reacción de polimerización suficiente.

- 5 **[0104]** Es posible adicionar otros componentes también en la etapa de prepolimerización. Así, en la etapa de prepolimerización se puede adicionar hidrógeno para controlar el peso molecular del prepolímero tal como es sabido en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.
- [0105]** El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de la reacción se sitúa dentro de los conocimientos de la técnica.
- 10 **[0106]** Un reactor de suspensión designa cualquier reactor, tal como un reactor de bucle o reactor de tanque agitado discontinuo sencillo o continuo, que funcione en masa o en suspensión y en el cual el polímero se constituya en forma de partículas. "En masa" significa una polimerización en un medio de reacción que comprende por lo menos un 60 % en peso de monómero. Según una realización preferida, el reactor de suspensión comprende un reactor de bucle en masa.
- 15 **[0107]** "Reactor de fase gaseosa" significa cualquier reactor mezclado mecánicamente o de lecho fluido. Preferentemente, el reactor de fase gaseosa comprende un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de por lo menos 0,2 m/segundo.
- 20 **[0108]** La realización particularmente preferida para la preparación de los polipropilenos heterofásicos de la invención comprende llevar a cabo la polimerización en un proceso que comprende o bien una combinación de un bucle y uno o dos reactores de fase gaseosa o bien una combinación de dos bucles y uno o dos reactores de fase gaseosa.
- 25 **[0109]** Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de suspensión-fase gaseosa, tal como el desarrollado por Borealis, y conocido como tecnología Borstar. En este respecto, se hace 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. Los mismos se incorporan a la presente a título de referencia.
- [0110]** Otro proceso adecuado de suspensión-fase gaseosa es el proceso Spheripol[®] de Basell.
- 30 **[0111]** Preferentemente, la composición de polipropileno heterofásico según esta invención se produce usando un procatalizador Ziegler-Natta especial en combinación con un dador externo especial, según se describe de forma detallada posteriormente, preferentemente en el proceso Spheripol[®] o Borstar[®]-PP.
- 35 **[0112]** Un proceso preferido de múltiples etapas puede comprender por lo tanto las etapas de:
- producir una matriz de polipropileno en presencia del sistema de catalizador escogido, según se describe, por ejemplo, de forma detallada posteriormente, que comprende el procatalizador Ziegler-Natta especial (i), un dador externo (iii) y el cocatalizador (ii) en un primer reactor de suspensión y opcionalmente en un segundo reactor de suspensión, usando ambos reactores de suspensión las mismas condiciones de polimerización,
 - 40 - transferir el producto del reactor de suspensión a por lo menos un primer reactor de fase gaseosa, por ejemplo un reactor de fase gaseosa o un primer y un segundo reactores de fase gaseosa conectados en serie,
 - 45 - producir un copolímero elastomérico en presencia de la matriz de polipropileno y en presencia del sistema de catalizador en dicho por lo menos primer reactor de fase gaseosa,
 - recuperar el producto polimérico para un procesado posterior.
- 50 **[0113]** Con respecto al proceso preferido antes mencionado de suspensión-fase gaseosa, se puede proporcionar la siguiente información general con respecto a las condiciones del proceso.
- [0114]** La temperatura está preferentemente entre 40 y 110 °C, preferentemente entre 50 y 100 °C, en particular entre 60 y 90 °C, con una presión en el intervalo de entre 20 y 80 bares, preferentemente entre 30 y 60 bares, con la opción de adicionar hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular según una manera conocida de por sí.
- 55 **[0115]** El producto de reacción de la polimerización de suspensión, que se lleva a cabo preferentemente en un reactor de bucle, se transfiere a continuación al(a los) posterior(es) reactor(es) de fase gaseosa, en donde la temperatura preferentemente está dentro del intervalo de entre 50 y 130 °C, más preferentemente entre 60 y 100 °C, a una presión en el intervalo de entre 5 y 50 bares, preferentemente entre 8 y 35 bares, nuevamente con la opción de adicionar hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular según una manera conocida de por sí.
- 60 **[0116]** El tiempo de residencia medio puede variar en las zonas de reactor identificadas anteriormente. En una realización, el tiempo de residencia medio en el reactor de suspensión, por ejemplo un reactor de bucle, está en el

intervalo de entre 0,5 y 5 horas, por ejemplo entre 0,5 y 2 horas, mientras que el tiempo de residencia medio en el reactor de fase gaseosa en general estará entre 1 y 8 horas.

5 [0117] Si se desea, la polimerización se puede efectuar según una manera conocida bajo condiciones supercríticas en el reactor de suspensión, preferentemente de bucle, y/o en forma de un modo condensado en el reactor de fase gaseosa.

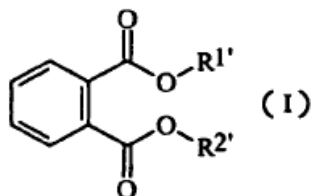
10 [0118] Según la invención, los polipropilenos heterofásicos se obtienen preferentemente mediante un proceso de polimerización de múltiples etapas, según se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador que comprende como componente (i) un procatalizador Ziegler-Natta que contiene un producto de trans-esterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

[0119] El procatalizador usado según la invención se prepara

15 a) haciendo reaccionar un aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión de $MgCl_2$ y un alcohol C_1-C_2 con $TiCl_4$

b) haciendo reaccionar el producto de la etapa a) con un dialquiltalato de fórmula (I)

20



30 en donde R^1 y R^2 son independientemente por lo menos un alquilo C_5

en condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol C_1 a C_2 y dicho dialquiltalato de fórmula (I) para formar el dador interno

35 c) lavando el producto de la etapa b) o

d) opcionalmente haciendo reaccionar el producto de la etapa c) con $TiCl_4$ adicional.

40 [0120] El procatalizador se produce según 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 se incluye en la presente a título de referencia.

45 [0121] En primer lugar, se forma un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol C_1-C_2 de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es 1 a 6. Como alcohol se usa preferentemente etanol.

[0122] El aducto, que en primer lugar se funde y a continuación se cristaliza por pulverización o se solidifica en emulsión, se usa como portador del catalizador.

50 [0123] En la siguiente etapa, el aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo, preferentemente etilo y n es de 1 a 6, se hace entrar en contacto con $TiCl_4$ para formar un portador titanizado, seguido por las etapas de

- adicionar a dicho portador titanizado

55 (i) un dialquiltalato de fórmula (I), siendo R^1 y R^2 independientemente por lo menos un C_5 -alquilo, por ejemplo por lo menos un C_8 -alquilo, o preferentemente

(ii) un dialquiltalato de fórmula (I), siendo R^1 y R^2 iguales y siendo por lo menos un C_5 -alquilo, por ejemplo, por lo menos un C_8 -alquilo,

60

o más preferentemente

(iii) un dialquiltalato de fórmula (I) seleccionado del grupo consistente en propilhexiltalato (PrHP), dioctiltalato (DOP), di-iso-deciltalato (DIDP), y ditrideciltalato (DTDP), aún más preferentemente el

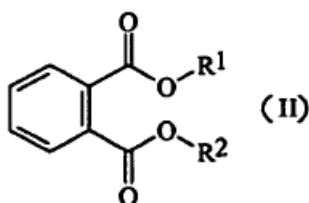
dialquilftalato de fórmula (I) es un dioctilftalato (DOP), por ejemplo di-iso-octilftalato o dietilhexilftalato, en particular dietilhexilftalato,

para formar un primer producto,

5

- someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, a una temperatura por encima de 100 °C, preferentemente entre 100 y 150 °C, más preferentemente entre 130 y 150 °C, de tal manera que dicho metanol o etanol se transesterifique con dichos grupos éster de dicho dialquilftalato de fórmula (I) para formar preferentemente por lo menos un 80 % molar, más preferentemente un 90 % molar, de la forma más preferente un 95 % molar, de un dialquilftalato de fórmula (II)

10



15

siendo R¹ y R² metilo o etilo, preferentemente etilo,

siendo el dialquilftalato de fórmula (II) el dador interno y

20

- recuperar dicho producto de transesterificación como la composición de procatalizador (componente (i)).

25

[0124] El aducto de la fórmula MgCl₂*nROH, en donde R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, en una realización preferida se funde y a continuación la masa fundida se inyecta preferentemente por medio de un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, con lo cual el aducto se cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, según se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

30

[0125] Este aducto cristalizado se usa preferentemente como el portador del catalizador y se hace reaccionar en el procatalizador útil en la presente invención según se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

35

[0126] Cuando el residuo de catalizador se elimina mediante extracción, se obtiene un aducto del portador titanizado y el dador interno, en el cual ha cambiado el grupo que deriva del alcohol de éster.

[0127] En caso de que en el portador quede suficiente titanio, el mismo actuará como elemento activo del procatalizador.

40

[0128] Si no, la titanización se repite después del tratamiento anterior con el fin de garantizar una concentración suficiente de titanio y por lo tanto actividad.

[0129] Preferentemente, el procatalizador usado según la invención contiene un 2,5 % en peso de titanio como mucho, preferentemente un 2,2 % en peso como mucho y más preferentemente un 2,0 % en peso como mucho. El contenido de su dador está preferentemente entre un 4 y un 12 % en peso, y, más preferentemente entre un 6 y un 10 % en peso.

45

[0130] Más preferentemente, el procatalizador usado según la invención se ha producido usando etanol en calidad de alcohol, y dioctilftalato (DOP) en calidad del dialquilftalato de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto dador interno.

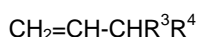
50

[0131] Todavía más preferentemente, el catalizador usado según la invención es el catalizador BC-1 de Borealis (preparado de acuerdo con el documento WO 92/19653 según se da a conocer en el documento WO 99/24479; especialmente con el uso de dioctilftalato en calidad del dialquilftalato de fórmula (I) según el documento WO 92/19658) o el catalizador Polytrack 8502, disponible comercialmente en Grace.

55

[0132] En otra realización, el procatalizador Ziegler-Natta se puede modificar polimerizando un compuesto de vinilo en presencia del sistema de catalizador, que comprende el procatalizador Ziegler-Natta especial, un dador externo y un cocatalizador, presentando dicho compuesto de vinilo la fórmula:

60



en donde R³ y R⁴ forman conjuntamente un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 ó 6 miembros, o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se usa

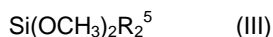
para la preparación de la composición de polipropileno heterofásico según esta invención. El compuesto de vinilo polimerizado puede actuar como agente α -nucleante. Esta modificación se usa en particular para la preparación del polipropileno heterofásico (H-PP1).

5 **[0133]** En relación con la modificación del catalizador, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y particularmente WO 00/68315, incorporadas a la presente a título de referencia, con respecto a las condiciones de reacción referentes a la modificación del catalizador así como con respecto a la reacción de polimerización.

10 **[0134]** Para la producción de los polipropilenos heterofásicos según la invención, el sistema de catalizador usado comprende preferentemente, además del procatalizador Ziegler-Natta especial, un cocatalizador organometálico en calidad de componente (ii).

15 **[0135]** Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador de entre el grupo consistente en dialquilaluminio, por ejemplo trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

[0136] El componente (iii) del sistema de catalizador usado es un dador externo representado por la fórmula (III)



20

en donde R^5 representa un grupo alquilo ramificado que tiene entre 3 y 12 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo ramificado que tiene entre 3 y 6 átomos de carbono, o un ciclo-alquilo que tiene entre 4 y 12 átomos de carbono, preferentemente un ciclo-alquilo que tiene entre 5 y 8 átomos de carbono.

25 **[0137]** En particular se prefiere que R^5 se seleccione del grupo consistente en iso-propilo, isobutilo, iso-pentilo, tert-butilo, tert.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

30 **[0138]** Más preferentemente, el dador externo es o bien dicitopentil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclo-pentil})_2]$ o bien diisopropil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$.

35 **[0139]** Para mezclar los componentes individuales de la presente composición, se puede usar un aparato convencional de composición o mezcla, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de caucho de dos rodillos, una co-amasadora Buss o una extrusora de doble husillo. Los materiales poliméricos recuperados de la extrusora se encuentran habitualmente en forma de pellets. Seguidamente, estos pellets se procesan de manera adicional preferentemente, por ejemplo, mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos de la composición de la invención.

40 **[0140]** Por consiguiente, la presente invención se refiere también a un proceso para la preparación de la presente composición, que comprende las etapas de adicionar el polipropileno heterofásico (H-PP1), el polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP), el copolímero en bloque estirénico (SBC), la sustancia de carga mineral (F), y opcionalmente otros aditivos a una extrusora (tal como se ha mencionado anteriormente) y extruir los mismos obteniendo así dicha composición.

45 **[0141]** La composición según la invención se puede peletizar y componer usando cualquiera de la variedad de métodos de composición y mezclado bien conocidos y usados comúnmente en la técnica de la composición de resinas.

50 **[0142]** La composición de la presente invención se usa preferentemente para la producción de artículos de automoción, como artículos de automoción moldeados, preferentemente artículos de automoción moldeados por inyección. Se prefiere todavía más el uso para la producción de interiores y exteriores de automóviles, por ejemplo parachoques, acabados laterales, estribos, paneles de la carrocería, alerones, salpicaderos, acabados interiores y similares.

55 **[0143]** La presente invención proporciona también artículos (de automoción), como artículos moldeados por inyección, que comprenden por lo menos un 60 % en peso, más preferentemente por lo menos un 80 % en peso, aún más preferentemente por lo menos un 95 % en peso, por ejemplo que constan, de la composición de polipropileno de la invención. Por consiguiente, la presente invención se refiere especialmente a artículos de automoción, especialmente a interiores y exteriores de automóviles, como parachoques, acabados laterales, estribos, paneles de carrocería, alerones, salpicaderos, acabados interiores y similares, que comprenden por lo menos un 60 % en peso, más preferentemente por lo menos un 80 % en peso, aún más preferentemente por lo menos un 95 % en peso, por ejemplo que constan, de la composición de polipropileno de la invención.

60 **[0144]** A continuación se describirá más detalladamente la presente invención mediante los ejemplos que se proporcionan seguidamente.

Ejemplos

1. Definiciones/métodos de medición

[0145] Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como en los siguientes ejemplos a no ser que se define lo contrario.

Cuantificación de la isotacticidad en polipropileno mediante espectroscopia de ^{13}C NMR

[0146] La isotacticidad se determina mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) ^{13}C cuantitativa después de una asignación básica como, por ejemplo en: V. Busico y R. Cipullo, *Progress in Polymer Science*, 2001, 26, 443 a 533. Se ajustan parámetros experimentales para garantizar la medición de espectros cuantitativos para esta tarea específica como, por ejemplo, en: S. Berger y S. Braun, *200 and More NMR Experiments: A Practical Course*, 2004, Wiley-VCH, Weinheim. Se calculan cantidades usando relaciones corregidas simples de las integrales de señales de sitios representativos según una manera conocida en la técnica. La isotacticidad se determina en el nivel de las pentadas, es decir, la fracción mmmm de la distribución de pentadas.

[0147] La **densidad** se mide de acuerdo con la ISO 1183-187. La preparación de las muestras se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con la ISO 1872-2:2007.

[0148] El **MFR₂ (230 °C)** se mide de acuerdo con la ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

[0149] El **MFR (230 °C/5 kg)** se mide de acuerdo con la ISO 1133 (230 °C, 5 kg de carga).

[0150] El **MFR₂ (190 °C)** se mide de acuerdo con la ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga).

Cuantificación del contenido de comonómeros mediante espectroscopia FTIR

[0151] El contenido de comonómeros se determina mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) cuantitativa después de una asignación básica calibrada a través de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) ^{13}C cuantitativa según una manera bien conocida en la técnica. Se prensan películas delgadas hasta un grosor de entre 100 y 500 μm y se registran espectros en modo de transmisión. Específicamente, el contenido de etileno de un copolímero de polipropileno-co-etileno se determina usando el área de pico corregida en cuanto a línea basal de las bandas cuantitativas que se encuentran a 720-722 y 730-733 cm^{-1} . Se obtienen resultados cuantitativos basándose en una referencia al grosor de la película. La **viscosidad intrínseca** se mide de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).

[0152] **Módulo de tracción; Alargamiento de rotura; Límite elástico** se miden de acuerdo con la ISO 527-2 (velocidad del travesaño = 50 mm/minuto, 23 °C) usando muestras moldeadas por inyección según se describe en la EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, 4 mm de grosor).

[0153] **Módulo de flexión:** el módulo de flexión se determinó en una flexión en 3 puntos de acuerdo con la ISO 178 sobre muestras moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm preparadas según la ISO 294-1:1996.

[0154] La resistencia al **impacto izod con entalla** se determina de acuerdo con la ISO 180 / 1A a 23 °C, y a - 30 °C usando muestras de prueba moldeadas por inyección según se describe en la EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

[0155] **Solubles en xileno en frío (XCS, % en peso):** el contenido de solubles en Xileno (XCS) se determina a 23 °C de acuerdo con la ISO 6427.

Contenido de estireno

[0156] El contenido de estireno se mide mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Se prepara una película delgada de 300 μm de grosor a partir de material peletizado mediante prensado en caliente (190 °C, 100 bares, 1 minuto). Por cada muestra, se preparan dos películas. Las muestras de película así preparadas se miden por medio de un Sistema de Espectrofotómetro IR Perkin Elmer 2000FTIR. El pico a 1.602 cm^{-1} (Absorción de Fenilo) se integra y evalúa usando una curva de calibración establecida internamente. Como resultado se da la media aritmética de dos mediciones.

[0157] **Calibración:** se preparan y se miden, de acuerdo con el método antes descrito, varios compuestos de polipropileno que constan de PP y un elastómero que contiene estireno (de contenido de estireno conocido).

[0158] Se calcula el **tamaño de las partículas d95** a partir de la distribución de tamaño de partículas según se determina mediante difracción láser de acuerdo con la ISO 13320-1:1999.

[0159] El **área superficial** se determina como la superficie BET de acuerdo con la ISO 787-11 con nitrógeno (N_2).

Resistencia a las ralladuras

- 5 **[0160]** Para determinar la resistencia a las ralladuras se usó un Cross Hatch Cutter Modelo 420p, fabricado por Erichsen.
- 10 **[0161]** Para las pruebas, se cortaron placas de un tamaño de 70x70x4 mm a partir de una placa granulada moldeada (parámetros del grano: tamaño medio del grano = 1 mm, profundidad del grano = 0,12 mm, conicidad = 6°) de 140x200x4 mm de tamaño. El periodo mínimo entre moldeo por inyección de muestras y pruebas de ralladuras fue 7 días.
- 15 **[0162]** Para las pruebas, las muestras se deben sujetar en un aparato adecuado según se ha descrito anteriormente. Las ralladuras se aplican con una fuerza de 10 N usando un lápiz metálico cilíndrico con un extremo en forma de bola (radio =0,5 mm +- 0,01). Se usa una velocidad de corte de 1.000 mm/minuto.
- 20 **[0163]** Se realizan un mínimo de 20 ralladuras paralelas entre sí a una carta de 10 N con una distancia de 2 mm. La aplicación de las ralladuras se repite de manera que sean perpendiculares entre sí, de modo que el resultado es una pantalla de ralladuras. La dirección de las ralladuras será unidireccional.
- 25 **[0164]** La resistencia a las ralladuras se da a conocer como la diferencia de la luminancia ΔL de las áreas sin ralladuras con respecto a las que tienen ralladuras. Los valores de ΔL se pueden medir usando un espectrofótmetro que cumpla los requisitos para la DIN 5033.
- 30 **[0165]** Los valores de ΔL medidos deben estar por debajo de un máximo de 1,5.
- 35 **[0166]** En el artículo "*Evaluation of scratch resistance in multiphase PP blends*" de Thomas Koch y Doris Machl, publicado en POLYMER TESTING 26 (2007), p. 927 a 936, se puede encontrar una descripción detallada del método de prueba.
- 40 **[0167] Coeficiente de dilatación térmica lineal:** el coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) se determinó de acuerdo con la ISO 11359-2:1999 sobre trozos de 10 mm de largo cortados a partir de las mismas muestras moldeadas por inyección que las usadas para la determinación del módulo de flexión. La medición se realizó en un intervalo de temperaturas de entre -30 a +80 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C/minuto.
- [0168]** La **condensación** se midió de acuerdo con la DIN 75201.

2. Ejemplos

[0169]

Tabla 1: polipropilenos heterofásicos (HECO) usados

		HECO 1	HECO 2	HECO 3	HECO 4
MFR	[g/10 minutos]	22,0	20,0	11,0	100,0
MFR de XCI	[g/10 minutos]			55,0	160
XCS	[% en peso]			30,0	15
C2 total	[% en peso]			12,5	8,0
C2 en XCS	[% en peso]			38	39
IV de XCS	[dl/g]			2,5	1,9
Sustancia de carga	[% en peso]	20	20		
"HECO 1" es el producto comercial EF209AE de Borealis "HECO 2" es el producto comercial EG205AI de Borealis "HECO 3" es el producto comercial EE050AE de Borealis "HECO 4" (HMF-PP) es el producto comercial BJ356MO de Borealis "Sustancia de carga" es el talco comercial JETFINE 3CA de Luzenac					

Tabla 2: Composiciones

Ejemplo*		CE 1	CE 2	E 1	E 2	E 3
HECO 1	[% en peso]	100	-	-	-	
HECO 2	[% en peso]	-	100	-	-	
HECO 3	[% en peso]	-	-	35,68	31,68	30,68
HECO 4	[% en peso]	-	-	25,00	25,00	25,0
SEBS	[% en peso]	-	-	15,00	19,00	15,00
HDPE	[% en peso]	-	-	-	-	5,00
Talco	[% en peso]	-	-	22,0	22,0	21,30
ESA	[% en peso]	-	-	0,20	0,20	-
Oleamida	[% en peso]	-	-	-	-	0,20
NA	[% en peso]	-	-	0,07	0,07	0,07
MFR	[g/10 minutos]	22,0	20,0	19,1	17,7	20,6
Tensión de tracción en el límite elástico	[MPa]	17,0	21,0	17,4	15,7	17,0
Módulo de flexión	[MPa]	1.700	1.800	1.950	1.670	1.700
Izod, con entalla +23 °C	[kJ/m ²]	50	30	49,0	57,0	55,0
Izod, con entalla -30 °C	[kJ/m ²]	5	3	8,3	20,0	8,8
Condensación	[mg]	-	1,5	0,8	0,7	1,0
Resistencia a las ralladuras 10 N	[ΔL]	> 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 0,5
CLTE -30 °C/80 °C	[10E ⁻⁶ μm/mK]	45	50	-	-	<43

* Resto hasta 100 % en peso son aditivos, como antioxidantes

“**SEBS**” es el producto comercial de copolímero en bloque de estireno-etileno butileno-estireno Kraton G 1657 de Kraton Polymers LLC, que tiene un contenido de estireno de aproximadamente el 13,0 % en peso y un índice de fluidez MFR (230 °C/ 5 kg) de 22 g/10 minutos,

“**HDPE**” es el producto de polietileno de alta densidad comercial MG 9641 de Borealis AG, que tiene un MFR₂ (190 °) de 8 g/10 minutos y una densidad de 964 kg/m³,

“**Talco**” es el talco comercial HAR T84 de Luzenac,

“**Negro de carbón**” es la mezcla maestra comercial “Plasblak PE4103” de Cabot,

“**AO1**” es el antioxidante fenólico comercial Irganox 1010 de Ciba,

“**AO2**” es el antioxidante fosforoso comercial Irgafos 168 de Ciba,

“**NA**” es el agente α-nucleante comercial 2,2'-metileno-bis (4, 6, -di-tert-butilfenil) fosfato de sodio (NA11) de Ciba,

“**ESA**” es la 13-dococenamida comercial de Croda,

“**Oleamida**” es la 9-octadecenamida comercial de Croda,

“**HALS**” es el estabilizante lumínico de aminas impedidas (HALS) comercial Cytec 3808 de Cytec.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido según la ISO 1133, en el intervalo de entre 15 y 30 g/10 minutos, comprendiendo dicha composición un copolímero de propileno heterofásico (H-PP1), un polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP), un copolímero en bloque estirénico (SBC) y una sustancia de carga mineral (F), en donde
- 10 (a) el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) tiene un contenido soluble en xileno en frío (XCS), medido según la ISO 6427, en el intervalo de entre el 22,0 y el 50,0 % en peso, y comprende
- (a1) una matriz de polipropileno (M1) y
- (a2) un copolímero elastomérico (E1) que comprende unidades obtenidas a partir de
- 15 - propileno y
- etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} ,
- (b) el índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido según la ISO 1133, del polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) es mayor que el índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido según la ISO 1133, del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1), y
- 20 (c) el polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido según la ISO 1133, de por lo menos 40,0 g/10 minutos.
- 25 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 3,0 y 30,0 g/10 minutos.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) tiene
- 30 (a) un contenido de propileno total de entre el 75,0 y el 92,0 % en peso
y/o
- (b) un contenido de propileno en la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de entre el 50,0 y el 75,0 % en peso.
- 35 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que
- (a) la viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la ISO 1268-1 (decalina), de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) está por encima de 2,0 dl/g
- 40 y/o
- (b) en donde el índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) está en el intervalo de entre 20,0 y 150,0 g/10 minutos.
- 45 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) no está degradado.
- 50 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP) es un copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) que comprende
- (i) una matriz de polipropileno (M2) y
- 55 (ii) un copolímero elastomérico (E2) que comprende unidades obtenidas a partir de
- propileno y
- etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} .
- 60 7. Composición según la reivindicación 6, en la que el contenido soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2), medido de acuerdo con la ISO 6427,

(a) es inferior en comparación con el contenido soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) medido de acuerdo con la ISO 6427

y/o

5

(b) está en el intervalo de entre el 7,0 y el 20,0 % en peso.

8. Composición según la reivindicación 6 ó 7, en la que el índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133,

10

(a) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) está en el intervalo de entre 40,0 y 1.000,0 g/10 minutos

y/o

15

(b) de la fracción insoluble en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) está en el intervalo de entre 100,0 y 1.500,0 g/10 minutos.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 a 8, en la que el copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) tiene

20

(a) un contenido de propileno total de entre el 85,0 y el 96,0 % en peso

y/o

25

(b) un contenido de propileno total superior en comparación con el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1)

y/o

30

(c) un contenido de propileno en la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de entre el 50,0 y el 75,0 % en peso.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 a 9, en la que la viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la ISO 1268-1 (decalina), de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP2) está por debajo de 3,0 dl/g.

35

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero en bloque estirénico (SBC) tiene

40

(i) un contenido de estireno igual al o por debajo del 20,0 % en peso,

y/o

45

(ii) tiene un índice de fluidez MFR (230 °C/0,5 kg) de por lo menos 8,0 g/10 minutos,

y/o

(iii) una densidad igual a o por debajo de 0,910 g/m³.

50

12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la sustancia de carga mineral (F) es talco, preferentemente dicho talco tiene una distribución de tamaño de las partículas d95 en el intervalo de entre 1 y 20 µm.

55

13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende adicionalmente polietileno de alta densidad (HDPE).

14. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, como artículo de automoción.

60

15. Artículo de automoción que comprende una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13.

16. Proceso para producir una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13, que comprende la etapa de mezclar el copolímero de propileno heterofásico (H-PPI), el polipropileno de alto flujo en fusión (HMF-PP), el copolímero en bloque estirénico (SBC) y la sustancia de carga mineral (F) en una extrusora.

65

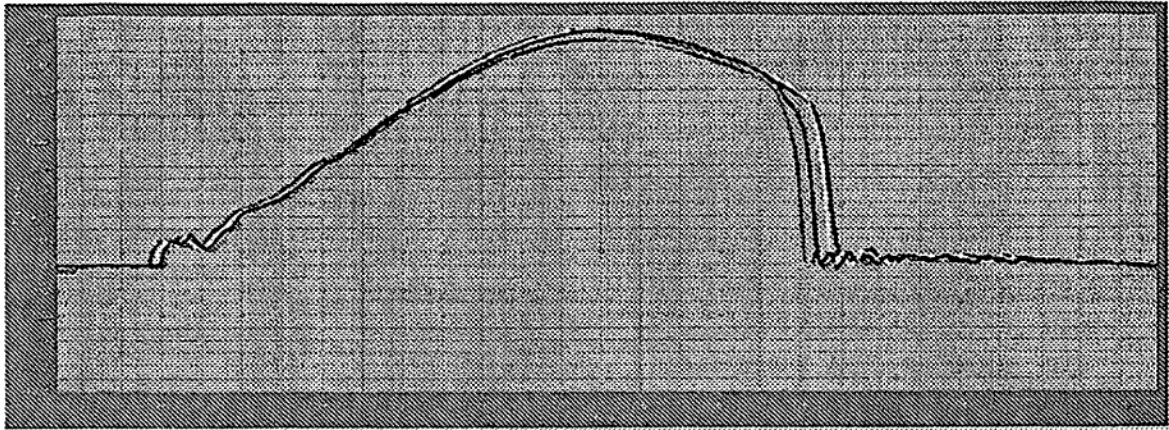


Figura 1: Material "E3": Curva de impacto multiaxial a +23°C, 6,6 m/s según la ASTM D3763, (ø100x3mm)

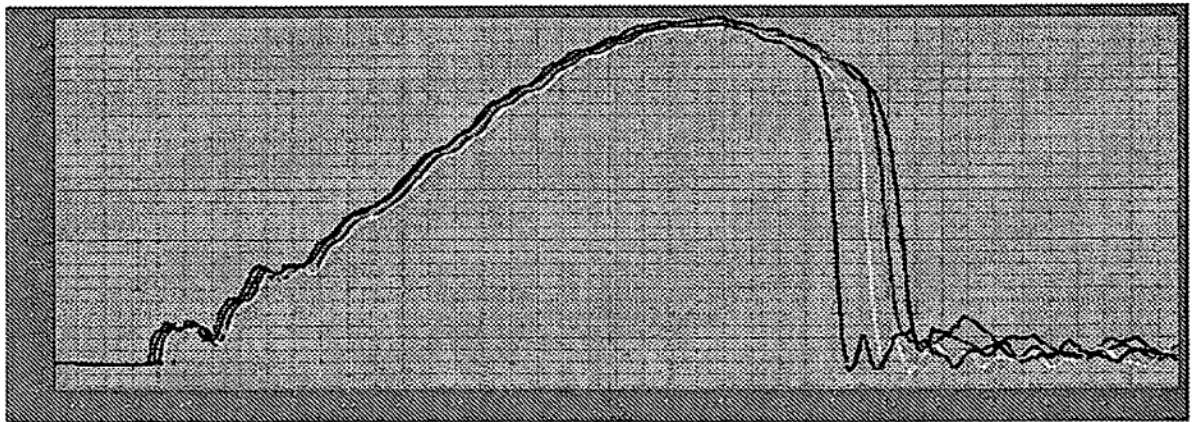


Figura 2: Material "E3": Curva de impacto multiaxial a -30°C, 6,6 m/s según la ASTM D3763, (ø100x3mm)

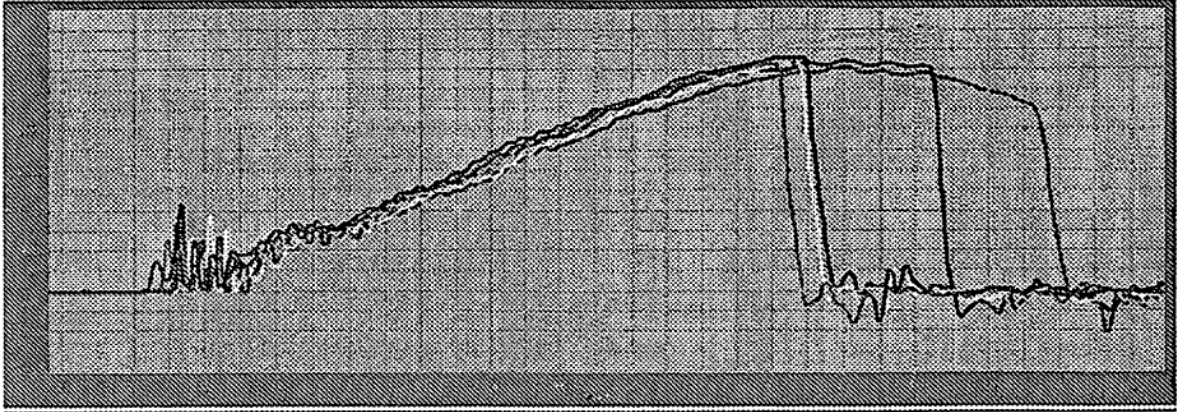


Figura 3: Material "CE1": Curva de impacto multiaxial a -30°C , 6,6 m/s según la ASTM D3763. ($\varnothing 100 \times 3\text{mm}$)



Figura 4: Material "CE2": Curva de impacto multiaxial a -30°C , 6,6 m/s según la ASTM D3763. ($\varnothing 100 \times 3\text{mm}$)