

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 547**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2010 E 10174268 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2423257**

54 Título: **Composición de polipropileno rígido con excelente alargamiento de rotura**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOCK, CORNELIA;
GREIN, CHRISTELLE y
SCHEDENIG, TONJA**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 397 547 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de polipropileno rígido con excelente alargamiento de rotura

5 **[0001]** La presente invención está dirigida a una nueva composición de polipropileno con excelente alargamiento de rotura y alta rigidez, así como a su uso y a los materiales hechos a base de la misma.

10 **[0002]** El polipropileno es el material que se prefiere en muchas aplicaciones, puesto que puede diseñarse a la medida de las finalidades específicas requeridas. Por ejemplo el polipropileno es extensamente usado en la industria del automóvil puesto que es resistente y de larga duración. Al polipropileno se le adicionan típicamente entre otras cosas cargas minerales para mejorar la rigidez. Sin embargo, la presencia de cargas comerciales normalmente afecta de manera negativa a la ductilidad del polipropileno. Los sistemas de polipropileno heterofásico pueden compensar en cierta medida esta tendencia negativa ocasionada por las cargas minerales. En consecuencia, se usan extensamente polipropilenos heterofásicos en la industria del automóvil (por ejemplo en aplicaciones de parachoques), puesto que los mismos combinan una razonable rigidez con una buena ductilidad. Los polipropilenos heterofásicos contienen una matriz de polipropileno en la cual está dispersada una fase amorfa. La fase amorfa contiene un caucho de copolímero de propileno, tal como un caucho de etileno-propileno (EPR) o un polímero de monómeros de etileno-propileno-dieno (EPDM). El polipropileno heterofásico puede además contener en cierta medida un polietileno cristalino. La cantidad de cargas minerales tales como talco dentro de los sistemas heterofásicos es típicamente de un 5 a un 30% en peso. Globalmente tales materiales ofrecen un aceptado equilibrio de rigidez y ductilidad. Sin embargo, hoy en día la industria de la automoción busca materiales más ambiciosos. Por ejemplo existe el deseo de que los materiales presenten buena rigidez y una excepcional alta ductilidad.

25 **[0003]** Así, el objeto de la presente invención es el de aportar un material que presente buena rigidez y una excepcional alta ductilidad.

[0004] El descubrimiento de la presente invención es el de añadir a un copolímero de propileno heterofásico con fase elastomérica rica en propileno un copolímero de propileno heterofásico con baja viscosidad intrínseca y un plastómero de polietileno con moderada viscosidad intrínseca.

30 **[0005]** En consecuencia, la presente invención está dirigida a una composición de polipropileno (1ª realización) que comprende

- (a) un primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) que comprende
 - (I) un polipropileno (PP1) que tiene un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 50 hasta 500 g/10 min., y
 - (II) un copolímero de propileno elastomérico (E1) que tiene
 - (α) un contenido de propileno situado dentro de la gama de valores que va desde un 50 hasta un 80% en peso, y
 - (β) una viscosidad intrínseca (IV) medida según la norma ISO 1628-1 (a 135°C en decalina) igual o superior a 2,5 dl/g,
- (b) un polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) que tiene
 - (I) un índice de ramificación g' de menos de 1,0, y
 - (II) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 igual o inferior a 15 g/10 min.,
- (c) un segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) que comprende
 - (I) un copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) que tiene
 - (α) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 1 hasta 40 g/10 min.,
 - (β) un índice de ramificación g' que es más alto que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP), y
 - (γ) un contenido de comonómeros igual o superior a un 0,5% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α-olefinas de C_4 a C_{12} ,
 - (II) un copolímero de propileno elastomérico (E2) que tiene
 - (α) un contenido de propileno situado dentro de la gama de valores que va desde un 50 hasta un 80% en peso, y
 - (β) una viscosidad intrínseca (IV) medida según la norma ISO 1628-1 (a 135°C en decalina) igual o inferior a 2,4 dl/g,
 - (d) un plastómero de polietileno (PE) que tiene
 - (I) un contenido de etileno de al menos un 50% en peso, y
 - (II) una densidad medida según la norma ISO 1183-187 situada dentro de la gama de valores que va desde 820 hasta 920 kg/m³, y
 - (e) una carga mineral (F).

60 **[0006]** Se ha descubierto sorprendentemente que una composición de polipropileno de este tipo tiene una excelente ductilidad y una alta rigidez en comparación con las composiciones de copolímero de propileno heterofásico conocidas.

[0007] En consecuencia, la invención puede ser también definida como una composición de propileno (2ª realización) que es un sistema heterofásico que comprende

- (a) un polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) que tiene

- (I) un índice de ramificación g' de menos de 1,0, y
 (II) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 igual o inferior a 15 g/10 min.,
 (b) un polipropileno (PP1) que tiene un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 50 hasta 500 g/10 min.,
 5 (c) un copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) que tiene
 (I) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 1 hasta 40 g/10 min.,
 (II) un índice de ramificación g' que es más alto que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP), y
 10 (III) un contenido de comonomeros igual o superior a un 0,5% en peso, siendo los comonomeros etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} ,
 (d) un sistema copolímero de propileno elastomérico que tiene
 (I) un contenido de propileno situado dentro de la gama de valores que va desde un 50 hasta un 80% en peso, y
 15 (II) una viscosidad intrínseca (IV) medida según la norma ISO 1628-1 (a 135°C en decalina) situada dentro de la gama de valores que va desde 2,0 hasta 3,0 dl/g,
 (e) un plastómero de polietileno (PE) que tiene
 (I) un contenido de etileno de al menos un 50% en peso, y
 (II) una densidad medida según la norma ISO 1183-187 situada dentro de la gama de valores que va desde 820 hasta 920 kg/m³, y
 20 (f) una carga mineral (F),
 en donde el polipropileno (PP1), el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) y el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) constituyen la matriz del sistema heterofásico en la cual están dispersados el sistema copolímero de propileno elastomérico, el plastómero de polietileno (PE) y la carga mineral (F),
 y en donde además la composición de polipropileno tiene
 25 (g) un módulo de elasticidad a la tracción medido según la norma ISO 527-3 de al menos 1500 MPa y
 (h) una deformación de rotura por tracción medida según la norma ISO 527-3 de al menos un 200%.

[0008] Se describen juntamente más en detalle a continuación las realizaciones 1^a y 2^a.

- 30 **[0009]** La presente invención es preferiblemente una composición de propileno que es un sistema heterofásico. La expresión "heterofásico" indica que están (finamente) dispersadas en la matriz una fase elastomérica y además la carga mineral (F). En otras palabras, la fase elastomérica y la carga (F) forman inclusiones en la matriz. Así, la matriz contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz, y dichas inclusiones contienen el material elastomérico y la carga mineral (F), respectivamente. Se entiende que según esta invención el vocablo "inclusión" indica
 35 preferiblemente que la matriz y la inclusión forman fases distintas dentro del copolímero de propileno heterofásico, siendo dichas inclusiones por ejemplo visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza de barrido.

- 40 **[0010]** En consecuencia, el polipropileno (PP1), el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) y el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) constituyen juntamente la matriz de la composición de propileno que es un sistema heterofásico. Por otro lado están (finamente) dispersados en dicha matriz el copolímero de propileno elastomérico (E1), el copolímero de propileno elastomérico (E2), el plastómero de polietileno (PE) y la carga mineral (F). Con ello, el copolímero de propileno elastomérico (E1) y el copolímero de propileno elastomérico (E2) forman preferiblemente una mezcla íntima que es el sistema copolímero de propileno elastomérico.
 45

- [0011]** La composición de propileno inventiva, es decir, la composición de propileno que es un sistema heterofásico, puede contener adicionales aditivos, tales como la carga mineral (F), pero no otro polímero en una cantidad de más de un 2,5% en peso, o más preferiblemente de más de un 1,0% en peso, tal como de más de un 0,5% en peso, sobre la base de la composición de propileno total. Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades así de pequeñas es un polietileno cristalino insoluble en xileno frío que es un producto de reacción secundaria obtenido mediante la preparación de los copolímeros de propileno heterofásico individuales (HECO1 y HECO2) (véase lo indicado en detalle más adelante). En consecuencia, se aprecia en particular que la presente composición de polipropileno contenga tan sólo los componentes polímeros indicados anteriormente y opcionalmente polietileno en cantidades como las que se mencionan en este párrafo.
 50

- 55 **[0012]** El índice de fusión depende principalmente del peso molecular medio. Esto es debido al hecho de que las moléculas largas hacen que el material tenga una tendencia a fluir menor que la que le imparten las moléculas cortas. Un incremento del peso molecular significa un decremento del valor MFR. El índice de fusión (MFR) se mide en g/10 min. del polímero que son descargados a través de una matriz definida bajo especificadas condiciones de temperatura y presión, y constituye la medida de la viscosidad del polímero, que a su vez y para cada tipo de polímero se ve principalmente influenciada por su peso molecular, pero también por su grado de ramificación. El índice de fusión medido bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) se indica con las siglas MFR_2 (a 230°C). En consecuencia, se prefiere que la composición de polipropileno inventiva tenga un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) situado dentro de la
 60

gama de valores que va desde 5 hasta 50 g/10 min., más preferiblemente desde 10 hasta 30 g/10 min., y aún más preferiblemente desde 12 hasta 25 g/10 min.

5 **[0013]** Preferiblemente la composición de polipropileno total tiene una fracción soluble en frío en xileno (XCS) que según medición efectuada de acuerdo con la norma ISO 6427 está situada dentro de la gama de valores que va desde un 15 hasta un 40% en peso, y más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un 20 hasta un 35% en peso.

10 **[0014]** Una notable característica de la composición de polipropileno inventiva es su excepcional alta ductilidad. En consecuencia, se aprecia que la composición de polipropileno tenga una deformación de rotura por tracción medida según la norma ISO 527-3 de al menos un 200%, más preferiblemente de al menos un 250%, aún más preferiblemente de al menos un 300%, tal como de al menos un 320%, y aún más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde un 250 hasta un 500%, tal como situada dentro de la gama de valores que va desde un 300 hasta un 450%.

15 **[0015]** Adicionalmente o bien como alternativa, la composición de polipropileno inventiva es bastante rígida, es decir que tiene un módulo de elasticidad a la tracción medido según la norma ISO 527-3 de al menos 1500 MPa, más preferiblemente de al menos 1600 MPa, aún más preferiblemente de al menos 1700 MPa, y todavía más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 1500 hasta 3000 MPa, tal como situado dentro de la gama de valores que va desde 1600 hasta 2600 MPa.

20 **[0016]** Preferiblemente la composición de polipropileno inventiva comprende como componentes polímeros tan sólo el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) y el plastómero de polietileno (PE) solamente. Así, a continuación la composición de polipropileno se describirá más en detalle mediante una descripción de los componentes individuales.

25 **[0017]** Un requisito de la presente invención es la presencia de un polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) en la composición de polipropileno. Un tipo de polímero así está caracterizado por cierto grado de ramificación. Son posibles polipropilenos de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) los así llamados polipropilenos tipo Y/H que están por ejemplo descritos en la EP 0 787 750, es decir, tipos de polipropileno de ramificación única (polipropilenos tipo Y que tienen una cadena principal con una única cadena lateral larga y una arquitectura que se asemeja a una "Y") y tipos de polipropileno en los cuales las cadenas de polímero están unidas con un grupo puente (teniendo una arquitectura que se asemeja a una "H"). Tales polipropilenos están caracterizados por una resistencia en estado de fusión bastante alta. Un parámetro del grado de ramificación es el índice de ramificación g' . El índice de ramificación g' está correlacionado con la cantidad de ramificaciones de un polímero. Con ello, un bajo valor g' es un indicador de un polímero altamente ramificado. En otras palabras, si disminuye el valor g' , aumenta la ramificación del polipropileno. La exacta determinación del valor g' se especifica en la parte de los ejemplos. Así, se prefiere que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) sea de menos de 1,0, y más preferiblemente igual o inferior a 0,9, tal como de menos de 0,8. En otra realización preferida el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) deberá ser preferiblemente de menos de 0,7.

30 **[0018]** El alto grado de ramificación del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) contribuye también a su resistencia en estado de fusión. En consecuencia se prefiere que el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) esté además caracterizado por un comportamiento de endurecimiento por deformación con una fuerza de tracción $F_{m\acute{a}x}$ de al menos 10,0 cN y una velocidad de estiramiento $v_{m\acute{a}x}$ de al menos 200 mm/seg., más preferiblemente por un comportamiento de endurecimiento por deformación con una fuerza de tracción $F_{m\acute{a}x}$ de al menos 20,0 cN y una velocidad de estiramiento $v_{m\acute{a}x}$ de al menos 250 mm/seg., y aún más preferiblemente por un comportamiento de endurecimiento por deformación con una fuerza de tracción $F_{m\acute{a}x}$ de al menos 25,0 cN y una velocidad de estiramiento $v_{m\acute{a}x}$ de al menos 250 mm/seg.

35 **[0019]** Un polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) de este tipo es preferiblemente obtenido modificando un polipropileno, es decir, modificándolo químicamente. Tal modificación es necesaria para lograr la estructura de ramificación y/o los fenómenos de endurecimiento por deformación del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP). Tal modificación también tiene influencia en el contenido de gel del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP). En consecuencia está justificado definir el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) adicionalmente y/o como alternativa por medio de su contenido de gel. Así, se aprecia que el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) esté caracterizado por un relativamente moderado contenido de gel, es decir, por un contenido de no más de un 1,00% en peso, aún más preferiblemente por un contenido de no más de un 0,80% en peso, y todavía más preferiblemente por un contenido de no más de un 0,50% en peso, determinado como la cantidad relativa de polímero insoluble en xileno en ebullición (fracción insoluble en caliente en xileno, XHI). Por otro lado, el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) puede presentar cierto grado de ramificación y por consiguiente cierta cantidad de contenido de gel, es decir, una cantidad de al menos un

0,15% en peso, y más preferiblemente de al menos un 0,27% en peso. Así, una gama de valores preferida para el contenido de gel del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) es la que va desde un 0,05 hasta un 0,90% en peso, y más preferiblemente es la que va desde un 0,26 hasta un 0,8% en peso.

5 **[0020]** Adicionalmente se prefiere que el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) tenga un MFR₂ (a 230°C) igual o inferior a 15,0 g/10 min., más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 0,5 hasta 10,0 g/10 min., más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 1,0 hasta 8,5 g/10 min., y aún más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 2,0 hasta 8,0 g/10 min.

10 **[0021]** Preferiblemente, el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) tiene una densidad de al menos 850 kg/m³, más preferiblemente de al menos 875 kg/m³, y con la máxima preferencia de al menos 900 kg/m³.

15 **[0022]** Además, el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) tiene preferiblemente una densidad de no más de 950 kg/m³, más preferiblemente de no más de 925 kg/m³, y con la máxima preferencia de no más de 910 kg/m³.

[0023] Preferiblemente, el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) tiene un punto de fusión de al menos 140°C, más preferiblemente de al menos 150°C, y con la máxima preferencia de al menos 160°C.

20 **[0024]** Como se ha indicado anteriormente, el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) es preferiblemente un polipropileno modificado. En consecuencia, el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) puede ser adicionalmente definido por medio de su forma de obtención. Así, el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) es preferiblemente el resultado de tratar un polipropileno no modificado (A) con agentes formadores de radicales que se descompongan térmicamente y/o con radiación ionizante. Sin embargo, en un caso así hay un alto riesgo de que el polipropileno (A) sea degradado, lo cual es perjudicial. Así, se prefiere que la modificación sea llevada a cabo mediante el uso de monómero(s) bifuncionalmente insaturado(s) y/o polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado(s) en calidad de unidad(es) puente químicamente enlazada(s). Por ejemplo en la EP 0 787 750, en la EP 0 879 830 A1 y en la EP 0 890 612 A2 se da a conocer un método adecuado para obtener el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP). En el mismo, la cantidad de peróxido está preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde un 0,05 hasta un 3,00% en peso, sobre la base del polipropileno no modificado (A).

35 **[0025]** En consecuencia, en una realización preferida el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) comprende unidades derivadas de
(I) propileno y
(II) monómero(s) bifuncionalmente insaturado(s) y/o polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado(s).

40 **[0026]** En el sentido en el que se la ha utilizado anteriormente, la expresión "bifuncionalmente insaturado(s) o multifuncionalmente insaturado(s)" significa preferiblemente la presencia de dos o más enlaces dobles no aromáticos, tal como p. ej. en el divinilbenceno o en el ciclopentadieno o en el polibutadieno. Se usan tan sólo aquellos compuestos bifuncional o multifuncionalmente insaturados que puedan ser polimerizados preferiblemente con ayuda de radicales libres. Los sitios insaturados en los compuestos bifuncional o multifuncionalmente insaturados no están en su estado químicamente enlazado en realidad "insaturados", porque los enlaces dobles se usan cada uno para un enlace covalente a las cadenas de polímero del polipropileno (A).

45 **[0027]** La reacción del (de los) monómero(s) bifuncionalmente insaturado(s) y/o del (de los) polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado(s), que tiene(n) preferiblemente un peso molecular medio en número (M_n) \leq 10000 g/mol, sintetizado(s) a partir de un monómero insaturado y/o de varios monómeros insaturados, con la composición polímera de propileno puede ser llevada a cabo en presencia de un agente térmicamente formador de radicales libres, tal como p. ej. un agente formador de radicales libres por descomposición, tal como un peróxido susceptible de descomposición térmica y/o radiación ionizante o radiación de microondas.

55 **[0028]** Los monómeros bifuncionalmente insaturados pueden ser
- compuestos divinílicos, tales como divinilanilina, m-divinilbenceno, p-divinilbenceno, divinilpentano y divinilpropano;
- compuestos arílicos, tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, metilmaleato de alilo y alilviniléter;
- dienos, tales como 1,3-butadieno, cloropreno, ciclohexadieno, ciclopentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, heptadieno, hexadieno, isopreno y 1,4-pentadieno;
- bis(maleimida) o bis(citraconimida) aromática y/o alifática y mezclas de estos monómeros insaturados.

60 **[0029]** Son monómeros bifuncionalmente insaturados especialmente preferidos el 1,3-butadieno, el isopreno, el dimetilbutadieno y el divinilbenceno.

[0030] El polímero de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado, que tiene preferiblemente un peso molecular medio en número (M_n) ≤ 10000 g/mol, puede ser sintetizado a partir de uno o varios monómeros insaturados. Son ejemplos de tales polímeros de bajo peso molecular los siguientes:

- polibutadienos, especialmente en los que las distintas microestructuras en la cadena de polímero, es decir, 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-(vinil), están predominantemente en la configuración 1,2-(vinil)
- copolímeros de butadieno y estireno que tienen 1,2-(vinil) en la cadena de polímero.

[0031] Un polímero de bajo peso molecular preferido es polibutadieno, y en particular un polibutadieno que tenga más de un 50,0% en peso del butadieno en la configuración 1,2-(vinil).

[0032] El polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) puede contener más de un monómero bifuncionalmente insaturado y/o polímero de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado. Aún más preferiblemente, la cantidad de monómero(s) bifuncionalmente insaturado(s) y de polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado(s) juntamente en el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) es de un 0,01 a un 10,0% en peso, sobre la base de dicho polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP).

[0033] Como se ha indicado anteriormente, se prefiere que el (los) monómero(s) bifuncionalmente insaturado(s) y/o el (los) polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado(s) sea(n) usado(s) en presencia de un agente formador de radicales libres susceptible de descomposición térmica.

[0034] Los peróxidos son agentes formadores de radicales susceptibles de descomposición térmica preferidos. Más preferiblemente, los agentes formadores de radicales libres y susceptibles de descomposición térmica son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de peróxido de acilo, peróxido de alquilo, hidroperóxido, peréster y peroxicarbonato.

[0035] Se prefieren en particular los peróxidos que se enumeran a continuación:

Peróxidos de acilo: peróxido de benzoilo, peróxido de 4-clorobenzoilo, peróxido de 3-metoxibenzoilo y/o peróxido de metilbenzoilo.

Peróxidos de alquilo: t-butilperóxido de alilo, 2,2-bis(t-butilperoxibutano), 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butil-4,4-bis(t-butilperoxi)valerato, peróxido de diisopropilaminometil-t-amilo, peróxido de dimetilaminometil-t-amilo, peróxido de dietilaminometil-t-butilo, peróxido de dimetilaminometil-t-butilo, 1,1-di-(t-amilperoxi)ciclohexano, peróxido de t-amilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de t-butilo y/o n-butilperóxido de 1-hidroxibutilo.

Perésteres y peroxicarbonatos: peracetato de butilo, peracetato de cumilo, perpropionato de cumilo, peracetato de ciclohexilo, peradipato de di-t-butilo, peracelato de di-t-butilo, perglutarato de di-t-butilo, pertalato de di-t-butilo, persebacato de di-t-butilo, perpropionato de 4-nitrocumilo, perbenzoato de 1-feniletilo, nitro-perbenzoato de feniletilo, percarboxilato de t-butilbicyclo-(2,2,1)heptano, 4-carbometoxiperbutirato de t-butilo, percarboxilato de t-butilciclobutano, peroxicarboxilato de t-butilciclohexilo, percarboxilato de t-butilciclopentilo, percarboxilato de t-butilciclopropano, percinamato de t-butildimetilo, perbenzoato de t-butil-2-(2,2-difenilvinilo), 4-metoxiperbenzoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, t-butilcarboxiciclohexano, pernaftoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, pertoluato de t-butilo, percarboxilato de t-butil-1-fenilciclopropilo, 2-propilperpenteno-2-oato de t-butilo, percarboxilato de t-butil-1-metilciclopropilo, peracetato de t-butil-4-nitrofenilo, peroxicarbamato de t-butilnitrofenilo, N-succinidopercarboxilato de t-butilo, percrotonato de t-butilo, ácido t-butilpermaleico, permetacrilato de t-butilo, peroctoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, perisobutirato de t-butilo, peracrilato de t-butilo y/o perpropionato de t-butilo.

[0036] O mezclas de estos agentes formadores de radicales libres que se han enumerado anteriormente.

[0037] El polipropileno no modificado (A) para preparar un polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) de este tipo tiene preferiblemente un MFR_2 (a 230°C) situado dentro de la gama de valores que va desde 0,05 hasta 20,00 g/10 min. Más preferiblemente el MFR_2 (a 230°C) está situado dentro de la gama de valores que va desde 0,05 hasta 15,00 g/10 min. en caso de que el polipropileno no modificado (A) sea un homopolímero. Por otro lado, el MFR_2 (a 230°C) está situado dentro de una gama de valores que va desde 0,05 hasta 45,00 g/10 min. en caso de que el polipropileno no modificado (A) sea un copolímero.

[0038] Preferiblemente el polipropileno no modificado (A) es un homopolímero.

[0039] Preferiblemente el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) es producido a partir del polipropileno no modificado (A) que se ha definido anteriormente bajo las condiciones de proceso que se definen detalladamente a continuación.

[0040] El primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) comprende como matriz el polipropileno (PP1) y dispersado en el mismo el copolímero de propileno elastomérico (E1). Preferiblemente el polipropileno (PP1) y el copolímero de propileno elastomérico (E1) son los únicos componentes polímeros del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Tan sólo pequeñas cantidades de polietileno cristalino como el que se ha indicado anteriormente

y/o de agente α -nucleante polímero como el que se define más adelante pueden estar adicionalmente presentes y pueden ser de no más de un 1% en peso.

5 **[0041]** Preferiblemente, el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) tiene un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 15 hasta 70 g/10 min., y más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 20 hasta 60 g/10 min., tal como situado dentro de la gama de valores que va desde 25 hasta 50 g/10 min.

10 **[0042]** Preferiblemente se desea que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) sea termomecánicamente estable. En consecuencia se aprecia que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) tenga una temperatura de fusión de al menos 160°C, más preferiblemente de al menos 162°C, y aún más preferiblemente situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 163 hasta 170°C.

15 **[0043]** Preferiblemente el contenido de propileno en el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) es de un 70,0 a un 92,0% en peso, y más preferiblemente de un 75,0 a un 90,0% en peso, sobre la base del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) total, más preferiblemente sobre la base de la cantidad de componentes polímeros del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), y aún más preferiblemente sobre la base de la cantidad de polipropileno (PP1) y de copolímero de propileno elastomérico (E1) juntamente. La parte restante constituye los comonomeros, y preferiblemente etileno.

20 **[0044]** Según esta invención la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) representa el polipropileno (PP1) y opcionalmente el polietileno cristalino del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), mientras que la parte elastomérica del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) representa una gran parte de la fracción soluble en frío en xileno (XCS).

25 **[0045]** En consecuencia, el contenido de polipropileno (PP1), es decir, el contenido de insolubles en frío en xileno (XCI), en el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) está preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un 50,0 hasta un 85,0% en peso, y más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un 55,0 hasta un 80,0% en peso. En caso de que esté presente polietileno en el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), pueden estar un poco reducidos los valores para el contenido de polipropileno (PP1) pero no para el contenido de insolubles en frío en xileno (XCI). Así, el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) medido según la norma ISO 6427 del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) está preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un 15,0 hasta un 50,0% en peso, y más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un 20,0 hasta un 45,0% en peso.

30 **[0046]** El polipropileno (PP1) es preferiblemente un copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) o un homopolímero de propileno (H-PP1), siendo éste último especialmente preferido.

35 **[0047]** En consecuencia, el contenido de comonomeros del polipropileno aleatorio (R-PP1) es igual o inferior a un 4,0% en peso, aún más preferiblemente es de no más de un 3,0% en peso, y todavía más preferiblemente es de no más de un 2,0% en peso, tal como de no más de un 1,5% en peso.

40 **[0048]** Como se ha mencionado anteriormente, el polipropileno (PP1) es preferiblemente un homopolímero de propileno (H-PP1).

45 **[0049]** La expresión "homopolímero de propileno" que se usa en la presente invención hace referencia a un polipropileno que consta en sustancia de unidades de propileno, es decir, de más de un 99,7% en peso, y aún más preferiblemente de al menos un 99,8% en peso de las mismas. En una realización preferida tan sólo son detectables unidades de propileno en el homopolímero de propileno. El contenido de comonomeros puede determinarse mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C , como se describe más adelante en los ejemplos.

50 **[0050]** En caso de que el polipropileno (PP1) sea un copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) comprenda monómeros copolimerizables con propileno, como por ejemplo comonomeros tales como etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} , y en particular etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_8 , como p. ej. 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) según esta invención comprende, y en especial consta de, monómeros copolimerizables con propileno seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) de esta invención comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida el copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

55 **[0051]** Adicionalmente se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tenga preferiblemente un contenido de comonomeros situado dentro de la gama de valores que va desde más de un 0,3 hasta un 4,0% en peso o menos, más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde más de un 0,3 hasta un 0,8% en peso, y aún más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde más de un 0,3 hasta un 0,7% en peso.

- 5 **[0052]** El vocablo "aleatorio" indica que los comonómeros de los copolímeros de propileno aleatorios (R-PP1) y (R-PP2) están distribuidos aleatoriamente dentro de los copolímeros de propileno. El vocablo "aleatorio" se entiende según la IUPAC (IUPAC = Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada) (Glosario de términos básicos en la ciencia de los polímeros; recomendaciones de la IUPAC de 1996).
- 10 **[0053]** El polipropileno (PP1) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), y preferiblemente el polipropileno (PP1) que es el homopolímero de propileno (H-PP1), puede ser multimodal, tal como bimodal, o bien unimodal en vista del peso molecular, prefiriéndose lo último.
- 15 **[0054]** La expresión "multimodal" o "bimodal" que se usa en toda la presente invención hace referencia a la modalidad del polímero, es decir,
 • a la forma de su curva de distribución del peso molecular, que es el gráfico de la fracción del peso molecular en función de su peso molecular,
 y/o
 • a la forma de su curva de distribución del contenido de comonómeros, que es el gráfico del contenido de comonómeros en función del peso molecular de las fracciones polímeras.
- 20 **[0055]** Como se explicará más adelante, los copolímeros de propileno heterofásico así como sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) pueden producirse mezclando distintos tipos de polímeros, es decir, de distinto peso molecular y/o contenido de comonómeros. Sin embargo, se prefiere que los copolímeros de propileno heterofásico así como sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) sean producidos en un proceso por pasos secuenciales, usando reactores en configuración serial y operando en distintas condiciones de reacción. Como consecuencia de ello, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución del peso molecular y/o distribución del contenido de comonómeros.
- 25 **[0056]** Además se aprecia que el polipropileno (PP1) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) tenga un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) de moderado a alto. Como se ha indicado anteriormente, la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) es en esencia idéntica a la matriz de dicho copolímero de propileno heterofásico. En consecuencia, el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) del polipropileno (PP1) es igual al índice de fusión MFR_2 (a 230°C) de la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1). En consecuencia, se prefiere que la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) tenga un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de 50 a 500 g/10 min., más preferiblemente de 80 a 350 g/10 min., y aún más preferiblemente de 120 a 300 g/10 min.
- 30 **[0057]** Preferiblemente el polipropileno (PP1) es isotáctico. En consecuencia se aprecia que la matriz de polipropileno (PP1) tenga una concentración de pentadas bastante alta, es decir, de más de un 80%, más preferiblemente de más de un 85%, todavía más preferiblemente de más de un 90%, aún más preferiblemente de más de un 92%, y aún más preferiblemente de más de un 93%, tal como de más de un 95%.
- 35 **[0058]** Una característica adicional del polipropileno (PP1) es la pequeña cantidad de inserciones erróneas de propileno dentro de la cadena polímera. En consecuencia, el polipropileno (PP1) está preferiblemente caracterizado por una pequeña cantidad de $< 2,1 >$ eritro regiodefectos, es decir, por una cantidad de menos un 0,4% molar, y más preferiblemente igual o inferior a un 0,2% molar, tal como una cantidad igual o inferior a un 0,1% molar, determinada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C .
- 40 **[0059]** Además se aprecia que el polipropileno (PP1) sea de estructura lineal y por consiguiente no presente (o casi no presente) un tipo de ramificación. En consecuencia se aprecia que el polipropileno (PP1) tenga preferiblemente un índice de ramificación g' que sea más alto que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP). Así, se prefiere que el polipropileno (PP1) tenga un índice de ramificación g' de no menos de 0,9, y más preferiblemente de más de 0,9, tal como de al menos 0,95. En otras palabras, si el polipropileno (PP1) tiene algún tipo de ramificación, la misma deberá ser bastante moderada. En consecuencia, el índice de ramificación g' del polipropileno (PP1) está preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 0,9 hasta 1,0, y más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde más de 0,9 hasta 1,0, tal como dentro de la gama de valores que va desde 0,96 hasta 1,0. En una realización especialmente preferida el polipropileno (PP1) no presenta ramificación alguna, es decir que el polipropileno (PP1) tiene un índice de ramificación g' de 1,0.
- 45 **[0060]** Puesto que el polipropileno (PP1) según esta invención es preferiblemente de estructura no ramificada, tampoco presenta una cantidad importante de contenido de gel. En consecuencia, el polipropileno (PP1) de la presente invención está caracterizado por un relativamente moderado contenido de gel, es decir, por un contenido de gel de no más de un 0,50% en peso, más preferiblemente de no más de un 0,25% en peso, aún más preferiblemente de no más de un 0,15% en peso, tal como de menos de un 0,15% en peso, y todavía más preferiblemente de no más de un 0,10% en peso,
- 50
- 55
- 60

determinado como la cantidad relativa de polímero insoluble en xileno en ebullición (fracción insoluble en caliente en xileno, XHI). En una realización especialmente preferida no es detectable contenido de gel alguno.

5 **[0061]** El segundo componente del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) es el copolímero de propileno elastomérico (E1).

10 **[0062]** El copolímero de propileno elastómero (E1) comprende, y preferiblemente consta de, unidades derivables de (I) propileno y (II) etileno y/o al menos otra α -olefina de C_4 a C_{12} , tal como una α -olefina de C_4 a C_{10} , y más preferiblemente unidades derivables de (I) propileno y (II) etileno y al menos otra α -olefina seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. El copolímero de propileno elastomérico (E1) puede adicionalmente contener unidades derivadas de un dieno conjugado, tal como butadieno, o de un dieno no conjugado, si bien se prefiere que el copolímero de propileno elastomérico (E1) conste de unidades derivables de (I) propileno y (II) etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} solamente. En caso de usarse, los adecuados dienos no conjugados incluyen a dienos acíclicos de cadena recta 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 mixtos de dihidromirceno y dihidro-ocimeno, y dienos alicíclicos de anillo único tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 4-vinilciclohexeno, 1-alil-4-isopropilideno ciclohexano, 3-alilciclopenteno, 4-ciclohexeno y 1-isopropenil-4-(4-butenil)ciclohexano. Son también adecuados dienos alicíclicos multianillos de anillos fusionados y puenteados entre los que se incluyen los miembros del grupo que consta de tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitopentadieno, biciclo(2,2,1)hepta-2,5-dieno, 2-metilbicioheptadieno y alquencil, alquilideno, cicloalquencil y cicloalquilideno norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno, 5-isopropilideno norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno y 5-ciclohexilideno-2-norborneno. Son dienos no conjugados preferidos el 5-etilideno-2-norborneno, el 1,4-hexadieno y el dicitopentadieno.

25 **[0063]** En consecuencia, el copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende al menos unidades derivables de polipropileno y etileno y puede comprender otras unidades derivables de otra α -olefina como las definidas en el párrafo anterior. Sin embargo, se prefiere en particular que el copolímero de propileno elastomérico (E1) comprenda unidades solamente derivables de propileno y etileno y opcionalmente un dieno conjugado, tal como butadieno, o un dieno no conjugado tal como los definidos en el párrafo anterior, tal como 1,4-hexadieno. Así, es especialmente preferido un polímero de monómeros de dieno no conjugado de etileno-propileno (EPDM1) y/o un caucho de etileno-propileno (EPR1) como copolímero de propileno elastomérico (E1), siendo el más preferido el mencionado en último lugar.

30 **[0064]** Como el polipropileno (PP1), el copolímero de propileno elastomérico (E1) puede ser multimodal, tal como bimodal o bien unimodal, siendo preferido esto último. Con respecto a la definición de los vocablos "unimodal" y "multimodal", tal como "bimodal", se hace referencia a la definición que se ha dado anteriormente.

35 **[0065]** Las propiedades del copolímero de propileno elastomérico (E1) influyen principalmente al contenido de solubles en frío en xileno (XCS), así como a la fase amorfa (AM) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Así, según la presente invención, la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) es considerada como el copolímero de propileno elastomérico (E1) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) cuando se determina el contenido de comonómeros. Por otro lado, la fracción soluble en frío en xileno (XCS) es usada para determinar la viscosidad intrínseca del copolímero de propileno elastomérico (E1).

45 **[0066]** En consecuencia, el propileno detectable en la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) va de un 50,0 a un 80,0% en peso, y más preferiblemente de un 55,0 a un 75,0% en peso. Así, en una realización específica el copolímero de propileno elastomérico (E1), es decir la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS), comprende de un 20,0 a un 50,0% en peso, y más preferiblemente de un 25,0 a un 45,0% en peso de unidades derivables de comonómeros distintos del propileno, tales como etileno. Preferiblemente el copolímero de propileno elastomérico (E1) es un polímero de monómeros de etileno-propileno-dieno no conjugado (EPDM1) o un caucho de etileno-propileno (EPR 1), siendo éste último especialmente preferido, con un contenido de propileno y/o etileno como el definido en este párrafo.

50 **[0067]** Otro requisito preferido de la presente invención es el de que la viscosidad intrínseca (IV) del copolímero de propileno elastomérico (E1) sea de moderada a alta. Los altos valores de viscosidad intrínseca (IV) reflejan un alto peso molecular medio en peso y por consiguiente mejoran la resistencia al choque. En consecuencia se aprecia que la viscosidad intrínseca (IV) del copolímero de propileno elastomérico (E1), es decir de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), sea igual o superior a 2,5 dl/g, y más preferiblemente de al menos 2,8 dl/g. Por otro lado la viscosidad intrínseca (IV) no deberá ser demasiado alta, puesto que de lo contrario disminuye la fluidez. Así, la viscosidad intrínseca (IV) del copolímero de propileno elastomérico (E1), es decir de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), está preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 2,5 hasta 4,5 dl/g, y más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 2,8 hasta 4,0 dl/g. La viscosidad intrínseca (IV) se mide según la norma ISO 1628 en decalina a 135°C.

5 **[0068]** Preferiblemente el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) es α -nucleado. En consecuencia se aprecia que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) comprenda adicionalmente un agente α -nucleante polimérico seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de polímero de vinilcicloalcano y/o polímero de vinilalcano. La cantidad de agente α -nucleante polimérico dentro del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) es de no más de un 0,05% en peso, y preferiblemente de no más de un 0,005% en peso.

10 **[0069]** El segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende como matriz el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) y dispersado en el mismo el copolímero de propileno elastomérico (E2). Preferiblemente el copolímero de propileno (R-PP2) y el copolímero de propileno elastomérico (E2) son los únicos componentes polímeros del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2). Tan sólo pequeñas cantidades de polietileno cristalino como las indicadas anteriormente (no más de un 2,5% en peso, tal como no más de un 1,5% en peso) y/o de agente α -nucleante polimérico como las que se definen más adelante pueden estar adicionalmente presentes en cantidades que no sobrepasen un 1% en peso.

15 **[0070]** Preferiblemente el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 1 hasta 15 g/10 mil., y más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 2 hasta 12 g/10 min., tal como dentro de la gama de valores que va desde 3 hasta 10 g/10 min.

20 **[0071]** Preferiblemente se desea que el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) sea termomecánicamente estable. En consecuencia se aprecia que el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tenga una temperatura de fusión de al menos 135°C, más preferiblemente de al menos 140°C, y aún más preferiblemente situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 140 hasta 155°C.

25 **[0072]** Preferiblemente el contenido de propileno en el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) es de un 70,0 a un 95,0% en peso, y más preferiblemente de un 80,0 a un 93,0% en peso, sobre la base del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) total, más preferiblemente sobre la base de la cantidad de componentes polímeros del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), y aún más preferiblemente sobre la base de la cantidad de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) y de copolímero de propileno elastomérico (E2) juntamente. La parte restante constituye los comonomeros, y preferiblemente etileno.

30 **[0073]** Según esta invención la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) representa el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) y opcionalmente el polietileno cristalino del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), mientras que la parte elastomérica del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) representa una gran parte de la fracción soluble en frío en xileno (XCS).

35 **[0074]** En consecuencia, el contenido de copolímero de propileno (R-PP2), es decir el contenido de fracción insoluble en frío en xileno (XCI), en el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un 65,0 hasta un 90,0% en peso, y más preferiblemente está situado dentro de la gama de valores que va desde un 70,0 hasta un 85,0% en peso. En caso de estar presente polietileno en el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), pueden estar un poco reducidos los valores para el contenido de copolímero de propileno (R-PP2) pero no para el contenido de insolubles en frío en xileno (XCI). Así, el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) medido según la norma ISO 6427 del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un 10,0 hasta un 35,0% en peso, y más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un 15,0 hasta un 30,0% en peso.

40 **[0075]** El copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) preferiblemente comprende monómeros copolimerizables con propileno, como por ejemplo comonomeros tales como etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂, y en particular etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₈, como p. ej. 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) según esta invención comprende, y especialmente consta de, monómeros copolimerizables con propileno seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) de esta invención comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

45 **[0076]** Adicionalmente se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tenga un contenido de comonomeros de al menos un 0,5% en peso. En consecuencia se prefiere especialmente que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tenga un contenido de comonomeros, y preferiblemente un contenido de etileno, situado dentro de la gama de valores que va desde más de un 0,5 hasta un porcentaje igual o inferior a un 5,0% en peso, más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde más de un 0,5 hasta un 4,5% en peso, y aún más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde más de un 1,0 hasta un 4,3% en peso. Preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) es un copolímero de propileno-etileno aleatorio que tiene un contenido de etileno situado dentro de la gama de valores que va desde más de un 0,5 hasta un porcentaje igual o

inferior a un 5,0% en peso, más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde más de un 0,5 hasta un 4,5% en peso, y aún más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde más de un 1,0 hasta un 4,3% en peso.

5 **[0077]** El copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) puede ser multimodal, tal como bimodal, o bien unimodal en vista del peso molecular, prefiriéndose lo último.

10 **[0078]** Además se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tenga un moderado índice de fusión MFR_2 (a 230°C). Como se ha indicado anteriormente, la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) es en esencia idéntica a la matriz de dicho copolímero de propileno heterofásico. En consecuencia, el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) es igual al índice de fusión MFR_2 (a 230°C) de la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2). En consecuencia se prefiere que la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tenga un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de 1 a 40 g/10 min., más preferiblemente de 2 a 30 g/10 min., y aún más preferiblemente de 3 a 15 g/10 min.

20 **[0079]** Otra característica del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) es la pequeña cantidad de inserciones erróneas de propileno dentro de la cadena polimérica. En consecuencia, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) está preferiblemente caracterizado por una pequeña cantidad de $< 2,1 >$ eritro regiodefectos, es decir, por una cantidad de menos de un 0,4% molar, y más preferiblemente por una cantidad igual o inferior a un 0,2% molar, tal como una cantidad igual o inferior a un 0,1% molar, determinada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C .

25 **[0080]** Además se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) sea de estructura lineal y por consiguiente no presente (no casi no presente) ramificación de tipo alguno. En consecuencia, se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tenga preferiblemente un índice de ramificación g' que sea más alto que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP). Así, se prefiere que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tenga un índice de ramificación g' de no menos de 0,9, y más preferiblemente de más de 0,9, tal como de al menos 0,95. En otras palabras, si el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene algún tipo de ramificación, ésta deberá ser bastante moderada. En consecuencia, el índice de ramificación g' del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) está preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 0,9 hasta 1,0, y más preferiblemente está situado dentro de la gama de valores que va desde más de 0,9 hasta 1,0, tal como dentro de la gama de valores que va desde 0,96 hasta 1,0. En una realización especialmente preferida el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) no presenta ramificación, es decir que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene un índice de ramificación g' de 1,0.

40 **[0081]** Dado que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) según esta invención es preferiblemente de estructura no ramificada, tampoco presenta una importante cantidad de contenido de gel. En consecuencia, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) de la presente invención está caracterizado por un relativamente moderado contenido de gel, es decir, por un contenido de gel de no más de un 0,50% en peso, más preferiblemente de no más de un 0,25% en peso, aún más preferiblemente de no más de un 0,15% en peso, tal como de menos de un 0,15% en peso, y aún más preferiblemente de no más de un 0,10% en peso, determinado como la cantidad relativa de polímero insoluble en xileno en ebullición (fracción insoluble en caliente en xileno, XHI). En una realización especialmente preferida no es detectable contenido de gel alguno.

[0082] El segundo componente del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) es el copolímero de propileno elastomérico (E2).

50 **[0083]** El copolímero de propileno elastomérico (E2) comprende, y preferiblemente consta de, unidades derivables de (I) propileno y (II) etileno y/o al menos otra α -olefina de C_4 a C_{12} , tal como una α -olefina de C_4 a C_{10} , y más preferiblemente unidades derivables de (I) propileno y (II) etileno y al menos otra α -olefina seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. El copolímero de propileno elastomérico (E2) puede adicionalmente contener unidades derivadas de un dieno conjugado, tal como butadieno, o de un dieno no conjugado, si bien se prefiere que el copolímero de propileno elastomérico (E2) conste de unidades derivables de (I) propileno y (II) etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} solamente. En caso de usarse, los adecuados dienos no conjugados incluyen a los miembros del grupo que consta de dienos acíclicos de cadena recta y 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 mixtos de dihidromirceno y dihidro-ocimeno, y dienos alicíclicos de anillo único tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 4-vinilciclohexeno, 1-alil-4-isopropilideno ciclohexano, 3-alilciclohexeno, 4-ciclohexeno y 1-isopropenil-4-(4-butenil)ciclohexano. Son también adecuados dienos alicíclicos multianillos de anillos fusionados y puenteados entre los que se incluyen los miembros del grupo que consta de tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitopentadieno, biciclo(2,2,1)hepta-2,5-dieno, 2-metilbicycloheptadieno y alquenil, alquilideno, cicloalquenil y cicloalquilideno norbornenos, tales como 5-metileno-2-norborneno, 5-isopropilideno

norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno y 5-ciclohexilideno-2-norborneno. Son dienos no conjugados preferidos el 5-etilideno-2-norborneno, el 1,4-hexadieno y el dicitlopentadieno.

5 **[0084]** En consecuencia, el copolímero de propileno elastomérico (E2) comprende al menos unidades derivables de propileno y etileno y puede comprender otras unidades derivables de otra α -olefina como las definidas en el párrafo anterior. Sin embargo, se prefiere en particular que el copolímero de propileno elastomérico (E2) comprenda unidades solamente derivables de propileno y etileno y opcionalmente un dieno conjugado, tal como butadieno, o un dieno no conjugado como los definidos en el párrafo anterior, tal como 1,4-hexadieno. Así, es especialmente preferido un polímero de monómeros de etileno-propileno-dieno no conjugado (EPDM2) y/o un caucho de etileno-propileno (EPR2) como copolímero de propileno elastomérico (E2), siendo el más preferido el mencionado en último lugar.

[0085] Se prefiere especialmente que los copolímeros de propileno elastomérico (E1) y (E2) comprendan los mismos copolímeros, tales como por ejemplo propileno y etileno.

15 **[0086]** Como el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), el copolímero de propileno elastomérico (E2) puede ser multimodal, tal como bimodal, o bien unimodal, prefiriéndose esto último. Con respecto a la definición de los vocablos "unimodal" y "multimodal", tal como "bimodal", se hace referencia a la definición que se ha dado anteriormente.

20 **[0087]** Como para el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) es considerada como el copolímero de propileno elastomérico (E2) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) cuando se determina el contenido de comonómeros. Por otro lado se usa la fracción soluble en frío en xileno (XCS) para determinar la viscosidad intrínseca del copolímero de propileno elastomérico (E2).

25 **[0088]** En consecuencia, el propileno detectable en la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) va de un 50,0 a un 85,0% en peso, y más preferiblemente de un 60,0 a un 80,0% en peso. Así, en una realización específica el copolímero de propileno elastomérico (E2), es decir la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS), comprende de un 15,0 a un 50,0% en peso, y más preferiblemente de un 20,0 a un 45,0% en peso, de unidades derivables de comonómeros distintos del propileno, tales como etileno. Preferiblemente, el copolímero de propileno elastomérico (E2) es un polímero de monómeros de etileno-propileno-dieno no conjugado (EPDM2) o un caucho de etileno-propileno (EPR2), siendo éste último especialmente preferido, con un contenido de propileno y/o etileno como el definido en este párrafo.

35 **[0089]** Un adicional requisito preferido de la presente invención es el de que la viscosidad intrínseca (IV) del copolímero de propileno elastomérico (E2) sea de moderada a baja. En consecuencia se aprecia que la viscosidad intrínseca (IV) del copolímero de propileno elastomérico (E2), es decir de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), sea igual o inferior a 2,4 dl/g, y más preferiblemente igual o inferior 2,0 dl/g. Por otro lado la viscosidad intrínseca (IV) no deberá ser demasiado baja. Así, la viscosidad intrínseca (IV) del copolímero de propileno elastomérico (E2), es decir de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), está preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 0,5 hasta 2,4 dl/g, y más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 1,0 hasta 2,0 dl/g. La viscosidad intrínseca (IV) se mide según la norma ISO 1628 en decalina a 135°C.

45 **[0090]** En una realización el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) es a-nucleado. En consecuencia se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprenda adicionalmente un agente α -nucleante polimérico seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de polímero de vinilcicloalcano y/o polímero de vinilalcano. La cantidad de agente α -nucleante polimérico dentro del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) es de no más de un 0,05% en peso, y preferiblemente de no más de un 0,005% en peso. En otra realización el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) no es a-nucleado.

50 **[0091]** Adicionalmente debe estar presente en la composición de polipropileno inventiva un plastómero de polietileno (PE). El plastómero de polietileno (PE) es (químicamente) distinto de los copolímeros elastoméricos (E1) y (E2) de los sistemas heterofásicos que se han expuesto anteriormente. Más concretamente el plastómero de polietileno (PE) es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

55 **[0092]** En consecuencia, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) tiene preferiblemente una densidad medida según la norma ISO 1183-187 situada dentro de la gama de valores que va desde 820 hasta 920 kg/m³, y más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 840 hasta 900 kg/m³.

60 **[0093]** Preferiblemente el plastómero de polietileno (PE), es decir el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), está caracterizado por un específico índice de fusión, y en concreto por un índice de fusión MFR₂ (a 190°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 0,5 hasta 40,0 g/10 min., y más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 0,5 hasta 30,0 g/10 min.

[0094] En una realización preferida el plastómero de polietileno (PE), es decir el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), es un copolímero que contiene como parte principal unidades derivables de etileno. En consecuencia se aprecia que el plastómero de polietileno (PE), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), comprenda al menos un 50,0% en peso de unidades derivables de etileno, y más preferiblemente al menos un 55,0% en peso de unidades derivadas de etileno. Así se aprecia que el plastómero de polietileno (PE), es decir el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), comprenda de un 50,0 a un 70,0% en peso, y más preferiblemente de un 55,0 a un 65% en peso de unidades derivables de etileno. Los comonómeros presentes en el plastómero de polietileno (PE), es decir en el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), son α -olefinas de C₄ a C₂₀ tales como 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, siendo éste último especialmente preferido. En consecuencia, en una realización específica el plastómero de polietileno (PE), es decir el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), es un polímero de etileno-1-octeno con las cantidades que se indican en este párrafo.

[0095] Además la presente composición debe comprender una carga mineral (F), y preferiblemente una carga mineral (F) anisotrópica. En consecuencia, la carga mineral es preferiblemente seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de talco, mica y wollastonita. Con la máxima preferencia, la carga mineral (F) es talco.

[0096] Se aprecia que la carga mineral (F) tenga un tamaño medio de partículas d₅₀ [porcentaje másico] determinado mediante la técnica de sedimentación igual o superior a 0,5 μm , y más preferiblemente igual o superior a 0,8 μm , tal como igual o superior a 1,0 μm , aún más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 0,8 hasta 5,0 μm , y aún más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 1,0 hasta 4,0 μm .

[0097] Como alternativa o bien adicionalmente, la carga mineral (F) tiene un tamaño de partículas de corte d₉₅ [porcentaje másico] determinado mediante la técnica de sedimentación igual o superior a 1,5 μm , tal como igual o superior a 2,0 μm , más preferiblemente igual o superior a 3,0 μm , y aún más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 1,5 hasta 20,0 μm , tal como situado dentro de la gama de valores que va desde 3,0 hasta 14,0 μm .

[0098] Se aprecia en particular que la carga mineral (F) esté caracterizada por una alta relación de forma. En la presente solicitud se usa el índice de laminaridad (LI) para expresar la relación de forma, dado que el índice de laminaridad (LI) caracteriza la planeidad (dimensión mayor/espesor) de una carga mineral (F). En toda la presente invención, el índice de laminaridad (LI) está definido por la fórmula (I)

$$\frac{d_{50}(L) - d_{50}(S)}{d_{50}(S)} \quad (I)$$

en donde

d₅₀ (L) es el tamaño medio de partículas d₅₀ [porcentaje másico] determinado mediante la técnica de difracción de láser, y
d₅₀ (S) es el tamaño medio de partículas d₅₀ [porcentaje másico] determinado mediante la técnica de sedimentación.

[0099] En consecuencia, el índice de laminaridad (LI) de la carga mineral (F) es de más de 2,00, tal como de más de 2,50, más preferiblemente de al menos 3,10, aún más preferiblemente de al menos 3,50, todavía más preferiblemente de al menos 3,90, y todavía más preferiblemente está situado dentro de la gama de valores que va desde 2,00 hasta 9,00, tal como de 4,00 a 7,00.

[0100] Además se aprecia que la carga mineral (F) tenga una superficie específica bastante alta. En consecuencia se aprecia que la superficie específica medida según la norma DIN 66131/2 de la carga mineral (F) sea igual o superior a 10 m²/g, y más preferiblemente se aprecia que dicha superficie específica esté situada dentro de la gama de valores que va desde 12,0 hasta 22,0 m²/g, tal como situada dentro de la gama de valores que va desde 14,0 hasta 20,0 m²/g.

[0101] Finalmente la presente composición de polipropileno comprende un agente α -nucleante (NA).

[0102] En principio puede usarse cualquier agente α -nucleante (NA). Sin embargo se prefiere que el agente α -nucleante (NA) sea seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de

(a) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, como p. ej. benzoato sódico o terbutilbenzoato de aluminio,

(b) dibencilidenosorbitol (como p. ej. 1,3 : 2,4 dibencilidenosorbitol) y derivados de dibencilidenosorbitol C₁-C₈-alquilsustituídos, tales como metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol (como p. ej. 1,3 : 2,4 di(metilbencilideno) sorbitol),

(c) derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propenilfenil)metileno]-nonitol,

(d) sales de diésteres de ácido fosfórico, como p. ej. 2,'-metilénbis(4,6,-di-terbutilfenil)fosfato sódico o hidroxibis[2,2'-metilén-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, tal como hidroxibis[2,2'-metilén-bis(4,6-di-terbutilfenil)fosfato] de aluminio y miristato de Li (NA21),

(e) derivados de trisamida-benceno, tales como N-[3,5-bis-(2,2-dimetilpropionilamino)-fenil]-2,2-dimetilpropionamida, y

(f) mezclas de los mismos.

[0103] Pueden lograrse resultados especialmente buenos en caso de que la presente composición de polipropileno comprenda

- 5 (a) de un 40 a un 70% en peso, y más preferiblemente de un 45 a un 60% en peso, del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1),
 (b) de un 10 a un 40% en peso, y más preferiblemente de un 15 a un 30% en peso, del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2),
 10 (c) de un 1 a un 10% en peso, y más preferiblemente de un 4 a un 10% en peso, del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP),
 (d) de un 1 a un 10% en peso, y más preferiblemente de un 4 a un 10% en peso, del plastómero de polietileno (PE),
 (e) de un 5 a un 30% en peso de la carga mineral (F), y más preferiblemente de un 10 a un 25% en peso, y
 (f) opcionalmente de un 0,0005 a un 1,0% en peso, y más preferiblemente de un 0,001 a un 0,5% en peso, del agente nucleante (NA).

15 **[0104]** Todos los componentes que se usan para la preparación de la presente composición son conocidos. En consecuencia, también es perfectamente conocida su preparación. Por ejemplo los polipropilenos heterofásicos (HECO1) y (HECO2) según esta invención se producen preferiblemente en un proceso multietápico que es conocido en la técnica, en donde la matriz es producida al menos en un reactor de lechada y a continuación el copolímero elastomérico es producido al menos en un reactor de fase gaseosa.

20 **[0105]** Así, el sistema de polimerización puede comprender uno o varios reactores convencionales de lechada con agitación y/o uno o varios reactores de fase gaseosa. Los reactores que se usan son preferiblemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de reactores de bucle y de fase gaseosa, y en particular el proceso emplea al menos un reactor de bucle y al menos un reactor de fase gaseosa. Es también posible usar varios reactores de cada tipo, tal como p. ej. un reactor de bucle y dos o tres reactores de fase gaseosa, o bien dos bucles y uno o dos reactores de fase gaseosa, en serie.

25 **[0106]** Preferiblemente el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador elegido, como se describe en detalle más adelante.

30 **[0107]** Para la preparación del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) se usa un sistema catalizador que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un dador externo y un cocatalizador como los que se definen a continuación.

35 **[0108]** En una realización preferida, la prepolimerización es llevada a cabo como polimerización masiva en lechada en propileno líquido, es decir que la fase líquida principalmente comprende propileno, con una pequeña cantidad de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos en la misma.

40 **[0109]** La reacción de prepolimerización es típicamente llevada a cabo a una temperatura de 0 a 50°C, preferiblemente de 10 a 45°C, y más preferiblemente de 15 a 40°C.

45 **[0110]** La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser lo suficientemente alta como para mantener a la mezcla de reacción en la fase líquida. Así, la presión puede ser de 20 a 100 bares, tal como por ejemplo de 30 a 70 bares.

50 **[0111]** Los componentes catalizadores son preferiblemente todos ellos introducidos en el paso de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido (I) y el cocatalizador (II) puedan ser aportados por separado, es posible que tan sólo una parte del cocatalizador sea introducida en la etapa de prepolimerización y que la parte restante sea introducida en subsiguientes etapas de polimerización. También en tales casos es necesario introducir en la etapa de prepolimerización una cantidad de cocatalizador que sea adecuada como para que sea ahí obtenida una suficiente reacción de polimerización.

55 **[0112]** Es posible añadir otros componentes también a la etapa de prepolimerización. Así, puede añadirse hidrógeno en la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero, como es sabido en la técnica. Además puede usarse un aditivo antiestática para impedir que las partículas se adhieran unas a otras o a las paredes del reactor.

60 **[0113]** El preciso control de las condiciones de prepolimerización y de los parámetros de reacción está dentro de los conocimientos de la técnica.

[0114] La expresión "reactor de lechada" designa a cualquier reactor, tal como un reactor continuo o un simple reactor discontinuo de tanque con agitación o reactor de bucle que opere en masa o lechada y en el cual el polímero se forme en forma particulada. El vocablo "masiva" significa una polimerización en medio de reacción que comprenda al menos

un 60% en peso de monómero. Según una realización preferida el reactor de lechada comprende un reactor masivo en bucle.

5 **[0115]** La expresión "reactor de fase gaseosa" significa cualquier reactor con mezcla mecánica o de lecho fluidizado. Preferiblemente el reactor de fase gaseosa comprende un reactor de lecho fluidizado con agitación mecánica con unas velocidades del gas de al menos 0,2 m/seg.

10 **[0116]** La realización particularmente preferida para la preparación de los polipropilenos heterofásicos de la invención comprende la realización de la polimerización en un proceso que comprende ya sea una combinación de un reactor de bucle y uno o dos reactores de fase gaseosa o bien una combinación de dos bucles y uno o dos reactores de fase gaseosa.

15 **[0117]** Un proceso multietápico preferido es un proceso en lechada-fase gaseosa tal como el desarrollado por Borealis y conocido como la tecnología Borstar®. Se hace a este respecto referencia a los documentos EP 0 887 379 A1, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 y WO 00/68315.

[0118] Otro adecuado proceso en lechada-fase gaseosa es el proceso Spheripol® de Basell.

20 **[0119]** Preferiblemente la primera composición de polipropileno heterofásico (HECO1) y la segunda composición de polipropileno heterofásico (HECO2) son producidas en el proceso Spheripol® o en el proceso Borstar®-PP.

25 **[0120]** Un proceso multietápico preferido puede por consiguiente comprender los pasos de:
 - producir una matriz de polipropileno en presencia de un adecuado sistema catalizador, como por ejemplo se describe en detalle a continuación, en un primer reactor de lechada y opcionalmente en un segundo reactor de lechada, usando ambos reactores de lechada las mismas condiciones de polimerización,
 - transferir el producto del reactor de lechada al interior de al menos un primer reactor de fase gaseosa, tal como un reactor de fase gaseosa o bien un primer y un segundo reactor de fase gaseosa conectados en serie,
 - producir un copolímero elastomérico en presencia de la matriz de polipropileno y en presencia del sistema catalizador en dicho primer reactor de fase gaseosa que es al menos uno,
 30 - recuperar el producto polímero para su adicional procesamiento.

[0121] Con respecto al preferido proceso en lechada-fase gaseosa anteriormente mencionado, puede darse la siguiente información general con respecto a las condiciones de proceso.

35 **[0122]** La temperatura es preferiblemente de 40 a 110°C, preferiblemente es de entre 50 y 100°C, y en particular es de entre 60 y 90°C, con una presión situada dentro de la gama de valores que va desde 20 hasta 80 bares, y preferiblemente desde 30 hasta 60 bares, con la opción de añadir hidrógeno a fin de controlar el peso molecular de manera en sí conocida.

40 **[0123]** El producto de reacción de la polimerización en lechada, que preferiblemente es realizada en un reactor de bucle, es luego transferido al (a los) subsiguiente(s) reactor(es) de fase gaseosa, en donde la temperatura está preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 50 hasta 130°C, y más preferiblemente desde 60 hasta 100°C, a una presión situada dentro de la gama de valores que va desde 5 hasta 50 bares, y preferiblemente desde 8 hasta 35 bares, de nuevo con la opción de añadir hidrógeno a fin de controlar el peso molecular de manera en sí conocida.
 45

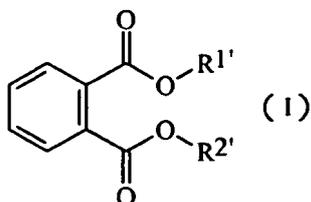
[0124] El tiempo medio de permanencia puede variar en las zonas de reactor anteriormente identificadas. En una realización, el tiempo medio de permanencia en el reactor de lechada, tal como por ejemplo en un reactor de bucle, está situado dentro de la gama de valores que va desde 0,5 hasta 5 horas, tal como por ejemplo desde 0,5 hasta 2 horas, mientras que el tiempo medio de permanencia en el reactor de fase gaseosa será en general de 1 a 8 horas.
 50

[0125] Si se desea, la polimerización puede ser efectuada de manera conocida bajo condiciones supercríticas en el reactor de lechada, que será preferiblemente un reactor de bucle, y/o como modo condensado en el reactor de fase gaseosa.
 55

[0126] Según la invención el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) es preferiblemente obtenido mediante un proceso de polimerización multietápico, como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprende como componente (I) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.
 60

[0127] El procatalizador que se usa según la invención se prepara haciendo lo siguiente:

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



10 en donde R^1 y R^2 son independientemente al menos un alquilo de C_5
 bajo condiciones en las que tiene lugar para formar el dador interno una transesterificación entre dicho alcohol de C_1 a
 C_2 y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I)
 c) lavar el producto de la etapa b) o bien
 d) opcionalmente hacer que el producto del paso c) reaccione con $TiCl_4$ adicional.

15 **[0128]** El procatalizador se produce como se define por ejemplo en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO
 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566.

20 **[0129]** Primeramente se forma un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol de C_1 - C_4 de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es
 metilo o etilo y n es un número de 1 a 6. Preferiblemente se usa como alcohol etanol.

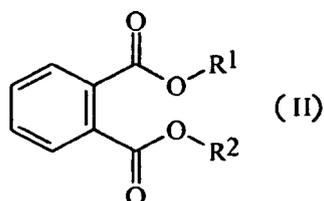
[0130] El aducto, que es primeramente fundido y luego cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión, es
 usado como soporte del catalizador.

25 **[0131]** En el paso siguiente el aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión de la fórmula
 $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo, y preferiblemente etilo, y n es un número de 1 a 6, es puesto en contacto
 con $TiCl_4$ para así formar un soporte titanizado, efectuándose a continuación los pasos de

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

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

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



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

60 **[0132]** El aducto de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es un número de 1 a 6, es en una
 realización preferida fundido, y luego la masa fundida es preferiblemente inyectada mediante un gas en un solvente
 refrigerado o en un gas refrigerado, con lo cual el aducto es cristalizado para así adoptar una forma morfológicamente
 ventajosa, tal como por ejemplo se describe en la WO 87/07620.

[0133] Este aducto cristalizado es preferiblemente usado como soporte del catalizador, y se le hace reaccionar con el
 procatalizador que es útil en la presente invención como se describe en la WO 92/19658 y en la WO 92/19653. Al ser

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

5 [0134] En caso de que quede sobre el soporte suficiente titanio, el mismo actuará como elemento activo del procatalizador.

[0135] De lo contrario se repite la titanización tras el tratamiento anteriormente indicado a fin de asegurar una suficiente concentración y por consiguiente actividad de titanio.

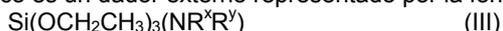
10 [0136] Preferiblemente el procatalizador que se usa según la invención contiene un 2,5% en peso de titanio como máximo, preferiblemente un 2,2% en peso como máximo, y más preferiblemente un 2,0% en peso como máximo. Su contenido de dador es preferiblemente de entre un 4 y un 12% en peso, y más preferiblemente de entre un 6 y un 10% en peso.

15 [0137] Más preferiblemente el procatalizador que se usa según la invención ha sido producido usando etanol en calidad del alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) en calidad del compuesto dador interno.

20 [0138] Además del procatalizador especial de Ziegler-Natta se usa como componente (II) un cocatalizador organometálico.

[0139] En consecuencia se prefiere seleccionar el cocatalizador de entre los miembros del grupo que consta de trialkilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.

25 [0140] El componente (III) del sistema catalizador que se usa para la preparación del primer copolímero de propileno heterofásico es un dador externo representado por la fórmula (III). La fórmula (III) queda definida de la manera siguiente:



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

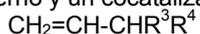
30 [0141] R^x y R^y son independientemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de un grupo hidrocarburo lineal alifático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo ramificado alifático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo cíclico alifático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R^x y R^y sean independientemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, terbutilo, teramillo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

[0142] Más preferiblemente R^x y R^y son iguales, y aún más preferiblemente tanto R^x como R^y son un grupo etilo.

40 [0143] Con la máxima preferencia, el dador externo de fórmula (IIIb) es dietilaminotrietoxisilano. Este dador externo ha sido usado preferiblemente para el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1).

45 [0144] Aún más preferiblemente el catalizador que se usa según la invención es el catalizador BC-1 de Borealis (preparado según la WO 92/19653 como se da a conocer en la WO 99/24479; especialmente con el uso de ftalato de dioctilo como ftalato de dialquilo de fórmula (I) según la WO 92/19658) o el catalizador Polytrack 8502, que es suministrado comercialmente por Grace.

50 [0145] En una realización adicional, el procatalizador de Ziegler-Natta puede ser modificado polimerizando un compuesto vinílico en presencia del sistema catalizador, que comprende el procatalizador especial de Ziegler-Natta, un dador externo y un cocatalizador, cuyo compuesto vinílico tiene la fórmula:



55 en donde R^3 y R^4 juntamente forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros, o bien independientemente representan un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado es usado para la preparación de la composición de polipropileno heterofásico según esta invención. El compuesto vinílico polimerizado puede actuar como un agente α -nucleante. Esta modificación es usada en particular para la preparación del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1).

60 [0146] Con respecto a la modificación del catalizador, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y particularmente WO 00/68315 con respecto a las condiciones de reacción relativas a la modificación del catalizador, así como con respecto a la reacción de polimerización.

[0147] Según la invención el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) es preferiblemente obtenido mediante un proceso multietápico de polimerización, como se ha descrito anteriormente, en presencia de un así llamado catalizador Ziegler-Natta de alto rendimiento para la polimerización de olefinas que comprende un componente en forma

de partículas que tienen una determinada gama de tamaños, habiendo sido dicho componente producido en un proceso que comprende los pasos siguientes:

- 5 a) preparar una solución de un complejo de un metal del Grupo 2 y un dador de electrones haciendo que un compuesto de dicho metal reaccione con dicho dador de electrones o con un precursor del mismo en un medio de reacción líquido orgánico,
 b) hacer que dicho complejo reaccione en solución con un compuesto de un metal de transición, preferiblemente de cualquiera de los grupos 4 - 6, para así producir una emulsión cuya fase dispersada contiene más de un 50% molar del metal del Grupo 2 en dicho complejo,
 10 c) mantener a las partículas de dicha fase dispersada dentro de la gama de tamaños medios que va desde 5 hasta 200 micras, preferiblemente desde 10 hasta 100 micras, y aún más preferiblemente desde 20 hasta 50 micras, mediante agitación en presencia de un estabilizador de la emulsión, y
 d) solidificar dichas partículas y recuperar y opcionalmente lavar dichas partículas para así obtener dicho componente catalizador.

15 **[0148]** El metal del grupo 2 que se usa en la preparación del catalizador es preferiblemente magnesio y el medio orgánico líquido para hacer que reaccione el compuesto de un metal del grupo 2 preferiblemente comprende un hidrocarburo aromático de C₆-C₁₀, y preferiblemente tolueno.

20 **[0149]** Un compuesto dador de electrones que reaccione con el compuesto de un metal del grupo 2 preferiblemente es un monoéster o diéster de un ácido o diácido carboxílico aromático, siendo éste último capaz de formar un complejo estructurado tipo quelato. Dicho éster o diéster de ácido carboxílico aromático puede ser formado in situ mediante la reacción de un cloruro de ácido o dicloruro de diácido carboxílico aromático con un diol y/o alcohól de C₂-C₁₆, y es preferiblemente ftalato de dioctilo o ftalato de bis-(2-etilhexilo).

25 **[0150]** La reacción para la preparación del complejo de un metal del grupo 2 es generalmente realizada a una temperatura de 20 a 80°C, y en el caso en el que el metal del grupo 2 es magnesio, la preparación del complejo de magnesio puede ser ventajosamente realizada a una temperatura de 50 a 70°C.

30 **[0151]** El compuesto de un metal del grupo 4-6 es preferiblemente un compuesto de un metal del grupo 4. El metal del grupo 4 es preferiblemente titanio, y su compuesto para reaccionar con el complejo de un metal del grupo 2 es preferiblemente un halogenuro.

35 **[0152]** En aún otra realización de la invención, el compuesto de un metal del grupo 4-6 puede también ser seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de compuestos de metales del grupo 5 y del grupo 6, tales como compuestos de Cu, Fe, Co, Ni y/o Pd. En una realización preferida del proceso de producción del catalizador se añade un agente minimizador de la turbulencia (TMA) a la mezcla de reacción antes de solidificar dichas partículas de la fase dispersada, siendo el TMA inerte y soluble en la mezcla de reacción bajo condiciones de reacción.

40 **[0153]** El agente minimizador de la turbulencia (TMA) o las mezclas del mismo son preferiblemente polímeros que tienen cadenas principales de carbonos alifáticos lineales que pueden estar ramificadas con solamente cadenas laterales cortas a fin de servir para que se den unas condiciones de flujo uniforme al efectuar agitación. Dicho TMA es en particular preferiblemente seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de polímeros alfa-olefínicos que tienen un alto peso molecular Mw (según medición efectuada mediante cromatografía de permeación en gel) de aproximadamente 1 a 40 x 10⁶, o mezclas de los mismos. Son especialmente preferidos polímeros de monómeros alfa-olefínicos con 6 a 20 átomos de carbono, y más preferiblemente poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dodeceno o mezclas de los mismos, que tengan el peso molecular y la estructura general de la cadena principal como se han definido anteriormente. Con la máxima preferencia, el TMA es polideceno.

50 **[0154]** Habitualmente, dicho agente minimizador de la turbulencia puede ser añadido en cualquier paso del proceso antes de que comience la formación de partículas, es decir, a lo más tardar antes de la solidificación de la emulsión, y es añadido a la emulsión en una cantidad de 1 a 1000 ppm, preferiblemente de 5 a 100 ppm y más preferiblemente de 5 a 50 ppm, sobre la base del peso total de la mezcla de reacción.

55 **[0155]** Una realización preferida del proceso para producir catalizadores para preparar homopolímeros o copolímeros aleatorios de propileno de la presente invención comprende los pasos siguientes: preparar una solución de un complejo de magnesio haciendo que reaccionen un compuesto de alcoximagnesio y un dador de electrones o precursor del mismo en un medio de reacción líquido aromático de C₆-C₁₀, que comprende un hidrocarburo aromático de C₆-C₁₀ o una mezcla de hidrocarburo aromático de C₆-C₁₀ e hidrocarburo alifático de C₅-C₉; hacer que dicho complejo de magnesio reaccione con un compuesto de al menos un metal del grupo 4 tetravalente a una temperatura de más de 10°C y de
 60 menos de 60°C, para producir una emulsión de una fase dispersada en aceite más densa insoluble en tolueno/TiCl₄ que tiene una relación molar de metal del grupo 4/Mg de 0,1 a 10 en una fase dispersa en aceite que tiene una relación molar de metal del grupo 4/Mg de 10 a 100; mantener las partículas de dicha fase dispersada dentro de la gama de tamaños que va desde 5 hasta 200 micras mediante agitación en presencia de un estabilizador de la emulsión mientras se calienta la emulsión para solidificar dichas partículas y añadir agente minimizador de la turbulencia a la mezcla de

reacción antes del solidificar dichas gutículas de la fase dispersada, siendo dicho agente minimizador de la turbulencia inerte y soluble en la mezcla de reacción bajo condiciones de reacción; y solidificar dichas partículas de la fase dispersada calentando y recuperando las partículas de catalizador obtenidas.

5 **[0156]** Dichas fases dispersa y dispersada son así distinguibles una de otra por el hecho de que el aceite más denso, si es puesto en contacto con una solución de tetracloruro de titanio en tolueno, no se disolverá en la misma. Una adecuada solución de $TiCl_4$ /tolueno para establecer este criterio sería una que tuviese una relación molar de $TiCl_4$ /tolueno de 0,1 a 0,3. Las fases dispersa y dispersada son también distinguibles por el hecho de que la gran preponderancia del Mg previsto (como complejo) para la reacción con el compuesto del metal del grupo 4 está presente
10 en la fase dispersada, como queda de manifiesto mediante la comparación de las respectivas relaciones molares de metal del grupo 4/Mg.

[0157] En efecto, por consiguiente, virtualmente la integridad del producto de reacción del complejo de Mg con el metal del grupo 4, que es el precursor del catalizador final, deviene la fase dispersada y pasa por los adicionales pasos de procesamiento hasta la forma particulada seca final. La fase dispersa, que todavía contiene una cantidad útil de metal del grupo 4, puede ser reprocesada para la recuperación de ese metal.
15

[0158] La producción de un producto de reacción en dos fases en lugar de en una única fase es promovida realizando la reacción del complejo de Mg/compuesto del metal del grupo 4 a baja temperatura, y específicamente a una temperatura de más de $10^\circ C$ pero menos de $60^\circ C$, y preferiblemente a una temperatura de entre 20 y $50^\circ C$. Puesto que las dos fases naturalmente tenderán a separarse en una fase inferior más densa y una fase supernatante más liviana, es necesario mantener al producto de reacción en forma de emulsión mediante agitación, preferiblemente en presencia de un estabilizador de la emulsión.
20

[0159] Las partículas resultantes de la fase dispersada de la emulsión son de un tamaño, de una forma (esférica) y de una uniformidad que hacen que el catalizador final sea extremadamente eficaz en la polimerización de olefinas. Esta morfología es preservada durante el calentamiento para solidificar las partículas, y naturalmente en todos los pasos finales de lavado y secado. En cambio es difícil hasta el punto de la imposibilidad lograr tal morfología mediante precipitación, debido a la fundamental incontrolabilidad de la nucleación y del crecimiento, y al gran número de variables que afectan a estos eventos.
25
30

[0160] El dador de electrones es preferiblemente un éster de ácido carboxílico aromático, siendo ésteres particularmente preferidos el ftalato de dioctilo y el ftalato de bis-(2-etilhexilo). El dador puede convenientemente formarse in situ mediante la reacción de un precursor de cloruro de ácido carboxílico aromático con un diol y/o alcohol de C_2 - C_{16} . El medio líquido preferiblemente comprende tolueno.
35

[0161] Además pueden usarse adicionalmente de manera conocida en la técnica agentes emulsionantes/estabilizadores de emulsión para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Con dichas finalidades pueden usarse p. ej. agentes superficiactivos, como p. ej. una clase basada en polímeros acrílicos o metacrílicos. Preferiblemente, dichos estabilizadores de emulsión son polímeros acrílicos o metacrílicos, y en particular aquéllos que tienen cadenas laterales de éster de tamaño mediano con más de 10 y preferiblemente con más de 12 átomos de carbono y preferiblemente con menos de 30 y preferiblemente con 10 a 20 átomos de carbono en la cadena lateral de éster. Son particularmente preferidos acrilatos de C_{12} a C_{20} no ramificados tales como metacrilato de poli(hexadecilo) y metacrilato de poli(octadecilo).
40
45

[0162] Se ha descubierto que los mejores resultados se obtienen cuando la relación molar de metal del grupo 4/Mg del aceite más denso es de 1 a 5, y preferiblemente de 2 a 4, y cuando la del aceite de la fase dispersa es de 55 a 65. Generalmente, la relación de la relación molar de metal del grupo 4/Mg en el aceite de la fase dispersa a la del aceite más denso es de al menos 10.
50

[0163] La solidificación de las gutículas de la fase dispersada mediante calentamiento es convenientemente realizada a una temperatura de 70 a $150^\circ C$, y habitualmente a una temperatura de 90 a $110^\circ C$.

[0164] El catalizador que se obtiene finalmente está según lo deseable en forma de partículas que tienen unas gamas de tamaños medios de 5 a 200 micras, preferiblemente de 10 a 100 micras, y más preferiblemente de 20 a 50 micras.
55

[0165] Los reactivos pueden ser añadidos al medio de reacción aromático en cualquier orden. Sin embargo, se prefiere que en un primer paso se haga que el compuesto de alcoximagnesio reaccione con un precursor de halogenuro de ácido carboxílico del dador de electrones para formar un intermedio; y en un segundo paso se hace que el producto obtenido reaccione adicionalmente con el metal del grupo 4. El compuesto de magnesio preferiblemente contiene de 1 a 20 átomos de carbono por grupo alcoxi, y el ácido carboxílico deberá contener al menos 8 átomos de carbono.
60

[0166] La reacción del compuesto de magnesio, del halogenuro de ácido carboxílico y del alcohol tiene lugar satisfactoriamente a temperaturas situadas dentro de la gama de valores que va desde 20 hasta $80^\circ C$, y preferiblemente

a temperaturas de 50 a 70°C. El producto de esa reacción, o sea el "complejo de Mg", se hace reaccionar con el compuesto del metal del grupo 4 a una temperatura más baja, para dar lugar a la formación de un producto bifásico de aceite en aceite.

5 **[0167]** El medio de reacción que se usa como solvente puede ser aromático o bien una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, conteniendo éstos últimos preferiblemente de 5 a 9 átomos de carbono, y más preferiblemente de 5 a 7 átomos de carbono, o bien mezclas de los mismos. Preferiblemente, el medio de reacción líquido que se usa como solvente en la reacción es aromático y es más preferiblemente seleccionado de entre hidrocarburos tales como bencenos sustituidos e insustituidos, preferiblemente de entre bencenos alquilados, y aún más preferiblemente de entre tolueno y los xilenos, y con la máxima preferencia es tolueno. La relación molar de dicho medio aromático al magnesio es preferiblemente de menos de 10, tal como por ejemplo de 4 a 10, y preferiblemente de 5 a 9.

10 **[0168]** El compuesto de alcoximagnesio es preferiblemente seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de dialcóxidos de magnesio, complejos de dihalogenuro de magnesio y un alcohol y complejos de un dihalogenuro de magnesio y un dialcóxido de magnesio. Puede ser un producto de reacción de un alcohol y un compuesto de magnesio seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de dialquilmagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, halogenuros de alquilmagnesio y dihalogenuros de magnesio. Puede ser adicionalmente seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de dialquioximagnesios, diariloximagnesios, halogenuros de alquioximagnesio, halogenuros de ariloximagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, alcóxidos de arilmagnesio y arilóxidos de alquilmagnesio.

15 **[0169]** El dialcóxido de magnesio puede ser el producto de reacción de un dihalogenuro de magnesio tal como dicloruro de magnesio o un dialquilmagnesio de fórmula $R'_xR''_yMg$, en donde $x + y = 2$ y x e y están situados dentro de la gama de valores que va desde 0,3 hasta 1,7 y cada uno de los miembros del grupo que consta de R' y de R'' es un alquilo de C_1 - C_{20} similar o distinto, y preferiblemente un alquilo de C_4 - C_{10} similar o distinto. Son típicos alquilos de magnesio los miembros del grupo que consta de etilbutilmagnesio, dibutilmagnesio, dipropilmagnesio, propilbutilmagnesio, dipentilmagnesio, butilpentilmagnesio, butiloctilmagnesio y dioctilmagnesio. Preferiblemente R' es un grupo butilo y R'' es un grupo octilo, es decir que el compuesto de dialquilmagnesio es butiloctilmagnesio, y con la máxima preferencia el compuesto de dialquilmagnesio es $Mg[(Bu)_{1,5}(Oct)_{0,5}]$.

20 **[0170]** El dialquilmagnesio, el alcóxido de alquilmagnesio o el dihalogenuro de magnesio pueden reaccionar con un alcohol polihídrico $R(OH)_m$, estando m situado dentro de la gama de valores de 2-4, o con un alcohol monohídrico ROH o con mezclas de los mismos.

25 **[0171]** Un típico alcohol polihídrico de C_2 a C_6 puede ser de cadena recta o ramificado y puede incluir a los miembros del grupo que consta de etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol y trioles tales como glicerol, metilolpropano y pentaeritritol.

30 **[0172]** El medio de reacción aromático puede también contener un alcohol monohídrico, que puede ser de cadena recta o ramificada. Son típicos alcoholes monohídricos de C_1 - C_8 los miembros del grupo que consta de metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, butanol secundario, butanol terciario, alcohol n-amílico, alcohol isoamílico, alcohol amílico secundario, alcohol amílico terciario, dietilcarbinol, alcohol amílico activo, alcohol isoamílico secundario y butilcarbinol terciario. Son típicos alcoholes monohídricos de C_6 - C_{10} los miembros del grupo que consta de hexanol, 2-etil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 4-heptanol, 2,4-dimetil-3-pentanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol, 5-nonanol, diisobutilcarbinol, 1-decanol y 2,7-dimetil-2-octanol. Son típicos alcoholes monohídricos de $> C_{10}$ los miembros del grupo que consta de n-1-undecanol, n-1-dodecanol, n-1-tridecanol, n-1-tetradecanol, n-1-pentadecanol, n-1-hexadecanol, n-1-heptadecanol y n-1-octadecanol. Los alcoholes monohídricos pueden ser insaturados, siempre que no actúen como venenos de catalizadores.

35 **[0173]** Son alcoholes monohídricos preferibles los de fórmula ROH en la cual R es un grupo alquilo de C_2 - C_{16} , con la máxima preferencia un grupo alquilo de C_4 - C_{12} , y particularmente 2-etil-1-hexanol o 1-octanol. Preferiblemente, en esencia la totalidad del éster de ácido carboxílico aromático es un producto de reacción de un halogenuro de ácido carboxílico, preferiblemente un dihalogenuro de ácido dicarboxílico, más preferiblemente un dihalogenuro de ácido dicarboxílico insaturado, y con la máxima preferencia dicloruro de ácido ftálico, con el alcohol monohídrico.

40 **[0174]** El compuesto de un metal del grupo 4 tetravalente que contiene un halógeno es preferiblemente un tetrahalogenuro de titanio. Es equivalente al tetrahalogenuro de titanio la combinación de un halogenuro de alcoxitanio y un agente de halogenación, que son capaces de formar un tetrahalogenuro de titanio in situ. El halogenuro más preferido es el cloruro.

45 **[0175]** Como es sabido, la adición del hidrocarburo halogenado que al menos uno durante el proceso de preparación del catalizador puede conducir a la obtención de una actividad catalítica adicionalmente mejorada. Los hidrocarburos halogenados reactivos preferiblemente tienen la fórmula $R'''X'''_n$, en donde R''' es un grupo hidrocarbilo de C_1 - C_{20} , y

particularmente un grupo hidrocarbilo alifático de C_1-C_{10} , X''' es un halógeno, y preferiblemente cloro, y n es un entero de 1 a 4.

5 **[0176]** Tales hidrocarburos clorados incluyen a los miembros del grupo que consta de monoclorometano, diclorometano, triclolorometano (cloroformo), tetraclorometano, monocloroetano, (1,1)-dicloroetano, (1,1,1)-tricloloroetano, (1,1,2)-tricloloroetano, (1,1,1,2)-tetracloroetano, (1,1,2,2)-tetracloroetano, pentacloroetano, hexacloroetano, 1-cloropropano, 2-cloropropano, (1,2)-dicloropropano, (1,3)-dicloropropano, (1,2,3)-tricloloropropano, 1-clorobutano, 2-clorobutano, cloruro de isobutilo, cloruro de butilo terciario, (1,4)-diclorobutano, 1-cloropentano y (1,5)-dicloropentano. Los hidrocarburos clorados pueden también ser insaturados, siempre que la insaturación no actúe como veneno de catalizador en el catalizador final.

10 **[0177]** En la fórmula anterior, R''' es preferiblemente un grupo alquilo de C_1-C_{10} , X''' es preferiblemente cloro y n es preferiblemente 1 o 2. Los compuestos preferidos incluyen a los miembros del grupo que consta de cloruro de butilo (BuCl), dicloroalcanos tales como (1,4)-diclorobutano, y cloruro de butilo terciario.

15 **[0178]** La preparación del catalizador como la que aquí se describe puede ser realizada de manera discontinua, semicontinua o bien continuamente. En un proceso semicontinuo o continuo de este tipo, la solución del complejo del metal del grupo 2 y de dicho dador de electrones, que es preparada haciendo que el compuesto de dicho metal reaccione con dicho dador de electrones en un medio de reacción líquido orgánico, es mezclada con al menos un compuesto de un metal de transición que podría estar disuelto en el mismo medio de reacción líquido orgánico o bien en uno distinto. La solución así obtenida es luego agitada, posiblemente en presencia de un estabilizador de emulsión, y luego la emulsión agitada es aportada a un reactor de gradiente de temperatura, en el cual la emulsión es sometida a un gradiente de temperatura, lo cual conduce a la solidificación de las gutículas de una fase dispersada de la emulsión. El TMA está preferiblemente contenido en la solución del complejo, o bien es añadido a la solución antes de aportar la solución agitada al reactor de gradiente de temperatura.

20 **[0179]** Cuando se aporta dicha emulsión agitada al reactor de gradiente de temperatura, puede adicionalmente aportarse al interior de ese reactor de gradiente un solvente inerte en el cual las gutículas no sean solubles, a fin de mejorar esa formación de gutículas y de por consiguiente conducir a la obtención de un uniforme tamaño de grano de las partículas del catalizador, que son formadas en el reactor de gradiente de temperatura al pasar por dicha línea. Tal solvente adicional puede ser el mismo como el medio de reacción líquido orgánico que se usa para preparar la solución del complejo del metal del grupo 2 como se ha explicado anteriormente de manera más detallada.

25 **[0180]** Las partículas solidificadas del catalizador pueden a continuación ser recuperadas por medio de una unidad de filtración en la corriente y son preferiblemente sometidas a lavado a fin de eliminar los componentes de partida que no hayan reaccionado.

30 **[0181]** El producto particulado recuperado es lavado al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, y con la máxima preferencia al menos tres veces con un hidrocarburo que es preferiblemente seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, y preferiblemente con tolueno, y en particular con tolueno caliente (p. ej. a 90°C), que puede incluir una pequeña cantidad, preferiblemente de poco más o menos un 0,01 - 10% volumétrico, de $TiCl_4$ o de un cloruro de alquilaluminio, tal como cloruro de dietilaluminio (DEAC) en el mismo. Ventajosamente se lleva a cabo un adicional paso de lavado con heptano, y con la máxima preferencia con heptano caliente (p. ej. a 90°C), y aún otro adicional paso de lavado se lleva a cabo con pentano. Un paso de lavado típicamente incluye varios subpasos. Una secuencia de lavado que se prefiere es por ejemplo la que consta de un paso de lavado con tolueno a 90°C, dos pasos de lavado con heptano a 90°C y uno o dos pasos de lavado con pentano a temperatura ambiente.

35 **[0182]** Finalmente el catalizador lavado es secado, p. ej. mediante evaporación o barrido con nitrógeno.

40 **[0183]** Tras el lavado y el secado el catalizador puede ser almacenado para otro uso o bien puede ser sometido a adicionales pasos de tratamiento, o bien puede ser inmediatamente aportado a un reactor de polimerización.

45 **[0184]** El sistema catalizador que se usa según la presente invención también comprende un compuesto alquílico de aluminio, preferiblemente de la fórmula general $AlR_{3-n}X_n$, en donde R significa un grupo alquilo de cadena recta o ramificado que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10 y más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, X significa halógeno y n corresponde a 0, 1, 2 o 3, cuyo compuesto alquílico de aluminio es añadido y puesto en contacto con las gutículas de la fase dispersada de la emulsión agitada antes de recuperar las partículas solidificadas del catalizador.

50 **[0185]** Se prefiere adicionalmente que al menos una parte del compuesto de aluminio sea añadida, ya sea en forma pura o bien en forma de una solución, desde poco antes del comienzo de la formación de la emulsión hasta cuando la misma sea añadida al líquido de lavado, como p. ej. tolueno, en una cantidad tal que el contenido final de Al de las partículas sea de un 0,05 a un 1% en peso, preferiblemente de un 0,1 a un 0,8% en peso y con la máxima preferencia de un 0,2 a un 0,7% en peso de las partículas de catalizador finales. El contenido de Al más preferido puede variar en

dependencia del tipo de compuesto de Al y del paso de adición. Por ejemplo, en algunos casos la cantidad más preferida puede ser de un 0,1 a un 0,4% en peso.

5 **[0186]** Aún adicionalmente, se usan con preferencia compuestos de tri-(C₁-C₆)-alquilaluminio, siendo el más preferido el trietilaluminio.

10 **[0187]** En los catalizadores de Ziegler-Natta se usan compuestos alquílicos de aluminio como cocatalizadores, es decir, para activar el catalizador. Durante la activación de los catalizadores para polipropileno, el alquilaluminio no tan sólo reduce y alquila el metal activo, sino que también tiene influencia en la composición dada. Es perfectamente sabido que los compuestos de alquilaluminio pueden eliminar ésteres de ácido carboxílico, que se usan como dadores internos. Simultáneamente pueden fijarse al catalizador dadores externos. Típicamente se usan trietilaluminio (TEA1) como cocatalizador y silanos como dadores externos como se da a conocer p. ej. en artículos de Sacci, M. C.; Forlini, F.; Tritto, I y Locatelli, P., *Macromolecules*, 1996, 29, 3341-3345, y Sacci, M. C.; Tritto, I.; Shan, C. y Mendichi, R., *Macromolecules*, 1991, 24, 6823.6826.

15 **[0188]** En los catalizadores que se usan en la presente invención, el dador interno, que es preferiblemente ftalato de bis-(2-etilhexilo) (DOP), puede ser significativamente extraído del catalizador con el uso de un compuesto de alquilaluminio. El nivel de extracción es dependiente de la concentración del alquilo de aluminio. Cuanto más alta sea la concentración, tanto más dador interno puede ser extraído. Además, la adición del dador externo junto con alquilo de aluminio mejora el intercambio de dador. Cuanto más largo sea el tiempo de reacción, tanto más dador externo quedará fijado al catalizador.

20 **[0189]** Son dadores externos particularmente preferidos cualesquiera de los siguientes: ciclohexilmetildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano y di-terbutildimetoxisilano. Los más preferidos son los miembros del grupo que consta de ciclohexilmetildimetoxisilano y dicitlopentildimetoxisilano, siendo particularmente preferido el ciclohexilmetildimetoxisilano. Son especialmente preferidos el dicitlopentildimetoxisilano [Si(OCH₃)₂(ciclopentil)₂] y el diisopropildimetoxisilano [Si(OCH₃)₂(CH(CH₃)₂)₂].

25 **[0190]** Se prefiere que sea añadida al catalizador tras la solidificación de las partículas de catalizador una solución que contenga alquilaluminio y dador externo en un solvente orgánico, como p. ej. pentano. El catalizador que se obtiene mediante el proceso anteriormente descrito es un catalizador de Ziegler-Natta sin soporte. Los catalizadores sin soporte no usan soporte externo alguno, contrariamente a lo que sucede en el caso de los catalizadores convencionales, tales como p. ej. los catalizadores convencionales de Ziegler-Natta, que están p. ej. soportados en sílice o MgCl₂.

30 **[0191]** Adicionales realizaciones preferidas de la producción del sistema catalizador incluyen a todas las realizaciones preferidas que se describen en la WO 03/000754.

35 **[0192]** El polipropileno de alta resistencia en estado fusión (HMS-PP) es preferiblemente obtenido mediante un proceso como el que se describe en la EP 0 879 830 A1 y en la EP 0 890 612 A2. En consecuencia, el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) es producido mediante la realización de los pasos siguientes:

- 40 (a) mezclar
 (I) un homopolímero y/o copolímero de propileno no modificado (A) como los que se han definido anteriormente, y preferiblemente un homopolímero de propileno no modificado con un peso molecular medio en peso (M_w) de 500.000 a un 1.500.000 g/mol,
 45 (II) de un 0,05 a un 3% en peso, sobre la base de los componentes de (I) y (II), de un peróxido seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de peróxido de acilo, peróxido de alquilo, hidroperóxido, peréster y peroxicarbonato, y (III) opcionalmente diluidos con solventes inertes,
 (b) calentar hasta una temperatura de 30 a 100°C, y preferiblemente de 60 a 90°C,
 50 (c) sorción de monómeros bifuncionales volátiles, y preferiblemente de monómeros multifuncionales etilénicamente insaturados, tales como dienos de C₄ a C₁₀ y/o compuestos divinílicos de C₇ a C₁₀, por parte del homopolímero y/o copolímero de propileno no modificado (A), y preferiblemente del homopolímero de propileno no modificado (A), desde la fase gaseosa a una temperatura de 20 a 120°C, y preferiblemente de 60 a 100°C, donde la cantidad de los monómeros bifuncionalmente insaturados absorbidos es de un 0,01 a un 10,00% en peso, y preferiblemente de un 0,05 a un 2,00% en peso, sobre la base del homopolímero de propileno (A),
 55 (d) calentar y fundir la composición de polipropileno en una atmósfera que comprenda gas inerte y/o los monómeros bifuncionales volátiles, desde la temperatura de sorción hasta 210°C, tras lo cual son descompuestos los generadores de radicales libres, y luego
 (e) calentar la masa fundida hasta 280°C a fin de eliminar los monómeros que no hayan reaccionado y los productos de descomposición, y
 60 (f) pelletizar la masa fundida.

[0193] El proceso para producir el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) preferiblemente es un método continuo que se lleva a cabo en reactores, mezcladores, amasadoras y extrusionadoras continuos. Es sin embargo asimismo factible la producción discontinua del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP).

[0194] Los prácticos tiempos de sorción τ de los monómeros bifuncionales volátiles van de 10 a 1000 seg., siendo preferidos los tiempos de sorción τ que van de 60 a 600 seg.

5 **[0195]** Para mezclar los componentes individuales de la presente composición puede usarse un aparato amalgamador o mezclador convencional, como p. ej. una mezcladora Banbury, un mezclador de caucho de 2 rodillos, una amasadora Buss-co o una extrusionadora de doble husillo. Los materiales polímeros que se recuperan de la extrusionadora están habitualmente en forma de pellets. Estos pellets son luego preferiblemente sometidos a procesamiento adicional, p. ej. por moldeo por inyección, para así generar artículos y productos de la composición inventiva.

10 **[0196]** En consecuencia, la presente invención está también dirigida a un proceso que es para la preparación de la presente composición y comprende los pasos de aportar el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP), el plastómero de polietileno (PE), la carga mineral (F) y opcionalmente el agente α -nucleante (NA) y/u otros aditivos comunes (como por ejemplo antioxidantes) a una extrusionadora y extrusionarlos obteniendo con ello dicha composición.

15 **[0197]** La composición según la invención puede ser pelletizada y amalgamada usando cualquiera de los de una variedad de métodos de amalgamación y mezcla que son perfectamente conocidos y comúnmente usados en la técnica de combinación de resinas.

20 **[0198]** La composición de la presente invención se usa preferiblemente para la producción de artículos del automóvil, tales como artículos moldeados del automóvil, y preferiblemente artículos moldeados por inyección del automóvil. Es aún más preferido el uso para la producción de componentes interiores y exteriores del automóvil, tales como parachoques, guarniciones laterales, estribos, paneles de carrocería, deflectores aerodinámicos, tableros de instrumentos, guarniciones interiores y elementos similares.

25 **[0199]** La presente invención también aporta artículos (del automóvil), tales como artículos moldeados por inyección, que comprenden al menos un 60% en peso, más preferiblemente al menos un 80% en peso, y aún más preferiblemente al menos un 95% en peso de la composición de polipropileno inventiva, tal como artículos hechos íntegramente a base de la misma. En consecuencia, la presente invención está especialmente dirigida a los artículos del automóvil, y especialmente a elementos interiores y exteriores del automóvil, tales como parachoques, guarniciones laterales, estribos, paneles de carrocería, deflectores aerodinámicos, tableros de instrumentos, guarniciones interiores y artículos similares que comprendan al menos un 60% en peso, más preferiblemente al menos un 80% en peso, y aún más preferiblemente al menos un 95% en peso de la composición de polipropileno inventiva, tal como artículos hechos íntegramente a base de la misma.

30 **[0200]** Se describe a continuación más detalladamente la presente invención mediante los ejemplos que se dan a continuación.

40 EJEMPLOS

A. Métodos de medición

45 **[0201]** A no ser que se defina otra cosa, las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación son de aplicación para la anterior descripción general de la invención, así como para los ejemplos que se dan a continuación.

Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear

50 **[0202]** Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) cuantitativa para cuantificar la isotacticidad, la regiorregularidad y el contenido de comonómeros de los polímeros.

55 **[0203]** Fueron registrados en el estado de solución los espectros de NMR de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa usando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker Advance III 400 que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando una cabeza de sonda de temperatura prolongada 10 mm optimizada para ^{13}C a 125°C usando gas nitrógeno para toda la neumática.

60 **[0204]** Para los homopolímeros de polipropileno aproximadamente 200 mg de material fueron disueltos en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Para asegurar una solución homogénea, tras la preparación inicial de la muestra en un bloque de calor el tubo de NMR fue adicionalmente calentado en un horno rotativo por espacio de al menos 1 hora. Tras su introducción en el imán el tubo fue centrifugado a 10 Hz. Este procedimiento fue elegido primariamente para la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de la tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó excitación con impulso único estándar utilizando el método de desacoplamiento NOE y WALTZ16 binivel (Zhou, Z.,

Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Fueron adquiridos un total de 8192 (8k) transitorios por espectro.

5 **[0205]** Para los copolímeros de etileno-propileno aproximadamente 200 mg de material fueron disueltos en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac) $_3$), siendo así obtenida una solución 65mM de agente de relajación en solvente (Singh, Gl. Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para asegurar una solución homogénea, tras la preparación inicial de la muestra en un bloque de calor el tubo de NMR fue adicionalmente calentado en un horno rotativo por espacio de al menos 1 hora. Tras su introducción en el imán, el tubo fue centrifugado a 10 Hz. Este procedimiento fue elegido primariamente para la alta resolución necesaria para una
10 precisa cuantificación del contenido de etileno. Se empleó excitación con impulso único estándar sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, un retardo de reciclaje de 1 seg. y un procedimiento de desacoplamiento WALTZ16 binivel (Zhou, A., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Fueron adquiridos un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

[0206] Los espectros de resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa fueron procesados e integrados, y las relevantes propiedades cuantitativas fueron determinadas a partir de las integrales usando programas informáticos especializados.

20 **[0207]** Para los copolímeros de etileno-propileno todos los desplazamientos químicos fueron referidos indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del solvente. Este procedimiento permitió una referenciación comparable incluso cuando no estaba presente esta unidad estructural.

25 **[0208]** Para los homopolímeros de polipropileno todos los desplazamientos químicos son referidos internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

[0209] Fueron observadas las señales características que correspondían a regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H.N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o a comonomero.

30 **[0210]** La distribución de la tacticidad fue cuantificada mediante la integración de la región de metilo entre 23,6 y 19,7 ppm corrigiendo para cualesquiera sitios no relacionados con las estereosecuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

[0211] Específicamente la influencia de los regiodefectos y del comonomero en la cuantificación de la distribución de la tacticidad fue corregida restando las integrales de los regiodefectos y comonomeros representativos de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

40 **[0212]** La isotacticidad fue determinada al nivel de pentadas e indicada como el porcentaje de secuencias de pentadas isotácticas (mmmm) con respecto a todas las secuencias de pentadas.

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todas las pentadas})$$

45 **[0213]** La presencia de 2,1 eritro regiodefectos fue indicada por la presencia de los dos sitios de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y fue confirmada por otros sitios característicos.

[0214] No fueron observadas señales características que correspondiesen a otros tipos de regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

50 **[0215]** La cantidad de 2,1 eritro regiodefectos fue cuantificada usando la integral media de los dos sitios de metilo característicos a 17,7 y 17,2 ppm:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

55 **[0216]** La cantidad de propeno de inserción 1,2 primaria fue cuantificada sobre la base de la región de metilo efectuándose la corrección para los sitios incluidos en esta región y no relacionados con la inserción primaria y para los sitios de inserción excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{\text{CH}_3} + P_{12e}$$

60 **[0217]** La cantidad total de propeno fue cuantificada como la suma del propeno de inserción primaria y de todos los otros regiodefectos presentes:

$$P_{\text{total}} = P_{12} + P_{21e}$$

[0218] El porcentaje molar de 2,1 eritro regiodefectos fue cuantificado con respecto a todo el propeno:

$$[21e] \% \text{ molar} = 100 * (P_{21e} / P_{\text{total}})$$

[0219] Para los copolímeros fueron observadas las señales características que corresponden a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

[0220] Con los regiodefectos también observados (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950) fue necesaria una corrección para la influencia de tales defectos en el contenido de comonómeros.

[0221] La fracción molar de etileno en el polímero fue cuantificada usando el método de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) mediante la integración de múltiples señales a través de toda la región espectral de un espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ adquirido usando condiciones definidas. Este método fue elegido por su precisión, por su validez y por su capacidad para dar cuenta de la presencia de regiodefectos cuando ello es necesario. Las regiones integrales fueron ligeramente ajustadas para incrementar la aplicabilidad a una más amplia gama de contenidos de comonómeros.

[0222] El porcentaje molar de incorporación de comonómeros en el polímero fue calculado a partir de la fracción molar según la fórmula siguiente:

$$E [\% \text{ molar}] = 100 * fE$$

[0223] El porcentaje en peso de incorporación de comonómeros en el polímero fue calculado a partir de la fracción molar según la fórmula siguiente:

$$E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28,05) / ((fE * 28,05) + ((1-fE) * 42,08))$$

[0224] La distribución de secuencias de comonómeros a nivel de tríadas fue determinada usando el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150) mediante integración de múltiples señales a través de toda la región espectral de un espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ adquirido usando condiciones definidas. Este método fue elegido por su validez. Las regiones integrales fueron ligeramente ajustadas para incrementar la aplicabilidad a una más amplia gama de contenidos de comonómeros.

[0225] El porcentaje molar de una determinada secuencia de tríadas de comonómeros en el polímero fue calculado a partir de la fracción molar determinada por el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150) según la fórmula siguiente:

$$\text{XXX} [\% \text{ molar}] = 100 * f\text{XXX}$$

[0226] La incorporación de comonómeros como fracción molar en el polímero, según determinación efectuada a partir de la distribución de secuencias de comonómeros a nivel de tríadas, fue calculada a partir de la distribución de tríadas usando las necesarias relaciones conocidas (Randall, J. *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201):

$$f\text{XEX} = f\text{EEE} + f\text{PEE} + f\text{PEP}$$

$$f\text{XPX} = f\text{PPP} + f\text{EPP} + f\text{EPE}$$

donde PEE y EPP representan la suma de las secuencias reversibles PEE/EEP y EPP/PPE respectivamente.

[0227] La aleatoriedad de la distribución de comonómeros fue cuantificada como la cantidad relativa de secuencias de etileno aislado en comparación con todo el etileno incorporado. La aleatoriedad fue calculada a partir de la distribución de las secuencias de tríadas usando la relación:

$$R(E) [\%] = 100 * (f\text{PEP} / f\text{XEX})$$

Medias de los pesos moleculares, distribución del peso molecular, índice de ramificación (Mn, Mw, MWD, g') determinados mediante SEC/VISC-LS

[0228] Las medias de los pesos moleculares (Mw, Mn), la distribución del peso molecular (MWD) y su anchura, descrita por el índice de polidispersidad, $\text{PDI} = \text{Mw}/\text{Mn}$ (en donde Mn es el peso molecular medio en número y Mw es el peso molecular medio en peso) fueron determinadas mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) según la norma ISO 16014-4 2003. Se usó un cromatógrafo de permeación en gel PL 220 (Polymer Laboratories) equipado con un índice refractivo (RI), un viscosímetro de puente de cuatro capilares en línea (PL-BV 400-HT) y un detector de difusión de luz dual (detector de difusión de luz PL-LS 15/90) con un ángulo de 15° y 90° . Se aplicaron 3 columnas de gel Olexis y 1 columna de gel Olexis Guard de Polymer Laboratories como fase estacionaria y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol) como fase móvil a 160°C y a un caudal constante de 1 ml/min. Fueron inyectados por análisis 200 μm de solución de muestra. Las correspondientes constantes de detector así como los volúmenes de retraso interdetector fueron determinados con un estrecho patrón de poliestireno ($\text{MWD} = 1,01$) con una masa molar de 132900 g/mol y una viscosidad de 0,4789 dl/g. La correspondiente relación dn/dc para el patrón de poliestireno usado en TCB es de $0,053 \text{ cm}^3/\text{g}$.

5 [0229] La masa molar en cada tramo de elución fue determinada mediante difusión de luz usando una combinación de dos ángulos de 15° y 90°. Todo el procesamiento y cálculo de datos fue llevado a cabo usando el software SEC Cirrus Multi-Offline Versión 3.2 (Polymer Laboratories, Sociedad de Varian Inc.). El peso molecular fue calculado usando la opción en el software Cirrus "usar combinación de ángulos LS" en el campo "opciones de cálculo de muestra tramo de subcampo de datos MW de".

10 [0230] El procesamiento de datos está descrito en detalle en G. Saunders, P. A. G. Cormack, S. Graham; D. C. Sherrington, *Macromolecules*, 2005, 38, 6418-6422. Ahí el Mw en cada tramo es determinado mediante el ángulo de 90° por medio de la ecuación siguiente:

$$15 \quad M w_i = \frac{K_{LS} * R(\theta)^{90^\circ}}{\frac{dn}{dc} * R * P(\theta)}$$

20 [0231] La relación de Rayleigh $R(\theta)^{90^\circ}$ del ángulo de 90° se mide mediante el detector de difusión de luz y R es la respuesta del detector del índice de refracción. La función de difusión de partículas $P(\theta)$ se determina mediante el uso de ambos ángulos (de 15° y 90°) tal como describen C. Jackson y H. G. Barth (C. Jackson y H. G. Barth, "Molecular Weight Sensitive Detectors" en el manual *Handbook of Size Exclusion Chromatography and related techniques*, C.-S. Wu, 2ª ed., Marcel Dekker, Nueva York, 2004, p. 103). Para la región de bajo y alto peso molecular en la cual se alcanzaba menos señal del detector de difusión de luz o del detector del índice de refracción fue usado un ajuste lineal para correlacionar el volumen de elución con el correspondiente peso molecular.

25 [0232] La relación dn/dc que se usa en la ecuación se calcula a partir de la constante de detector del índice de refracción, de la concentración c de la muestra y del área de la respuesta del detector de la muestra analizada. La cantidad relativa de ramificación se determina usando el índice g' de la muestra de polímero ramificado. El índice de ramificación de cadena larga (LCB) está definido como $g' = [\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$. Es perfectamente sabido que si el valor g' aumenta, disminuye el contenido de ramificación. $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca a 160°C en triclorobenceno de la muestra de polímero a un determinado peso molecular y se mide mediante un detector de concentración y un detector de viscosidad en línea. Las viscosidades intrínsecas fueron medidas tal como se describe en el manual del software SEC Cirrus Multi-Offline Versión 3.2 con el uso de la ecuación de Solomon-Gatesman.

35 [0233] La necesaria concentración de cada tramo de elución se determina mediante un detector del índice de refracción. $[\eta]_{lin}$ es la viscosidad intrínseca de una muestra lineal y $[\eta]_{br}$ es la viscosidad de una muestra ramificada de igual peso molecular y composición química. La media en número de g'_n y la media en peso de g'_w están definidas como:

$$40 \quad g'_n = \frac{\sum_0^i a_i * \frac{[\eta]_{br,i}}{[\eta]_{lin,i}}}{\sum a_i}$$

$$45 \quad g'_w = \frac{\sum_0^i A_i * \frac{[\eta]_{br,i}}{[\eta]_{lin,i}}}{\sum_0^i A_i * \left(\frac{[\eta]_{br,i}}{[\eta]_{lin,i}}\right)^2}$$

50 donde a_i es la relación $dW/d\log M$ de la fracción i y A_i es la relación acumulativa $dW/d\log M$ del polímero hasta la fracción i . El $[\eta]_{lin}$ de la referencia lineal (PP isotáctico lineal) dentro del peso molecular fue medido con un detector de la viscosidad en línea. Fueron obtenidos los siguientes valores K y α ($K = 3068 * 10^{-3}$ y $\alpha = 0,681$) a partir de la referencia lineal en la gama de pesos moleculares de $\log M = 4,5 - 6,1$. El $[\eta]_{lin}$ por peso molecular de tramo para los cálculo de g' fue calculado mediante la relación siguiente: $[\eta]_{lin,i} = K * M_i^\alpha$. El $[\eta]_{br,i}$ fue medido para cada muestra particular mediante detector de la concentración y de la viscosidad en línea.

60 **Comportamiento de endurecimiento por deformación (resistencia en estado de fusión):**

[0234] El comportamiento de endurecimiento por deformación se determina mediante el método que se describe en el artículo "Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts", M. H. Wagner, *Polymer Engineering and Science*, MID-APRIL 1SW, Vol. 36, N° 7, páginas 925 a 935. El contenido del documento queda incluido en la presente por referencia.

[0235] Para una explicación detallada del método de medición, se hace también referencia a la figura 1.

5 [0236] La figura 1 muestra una representación esquemática del procedimiento experimental que se usa para determinar el endurecimiento por deformación.

10 [0237] El comportamiento de endurecimiento por deformación de los polímeros se analiza mediante el aparato Rheotens (1) (un producto de la Göttfert, de Siemensstr. 2, 74711 Buchen, Alemania) en el cual un cordón de masa fundida (2) es alargado mediante estiramiento con una aceleración definida. Se registra la fuerza de tracción F en dependencia de la velocidad de estiramiento.

15 [0238] El procedimiento de ensayo se ejecuta en una sala acondicionada estándar con una temperatura ambiente controlada de 23°C y a una presión de 1 atm. El aparato Rheotens (1) se combina con una bomba de masa fundida/extrusionadora (3) para la aportación continua del cordón de masa fundida (2). La temperatura de extrusión es de 200°C; y se usa una matriz capilar con un diámetro de 2 mm y una longitud de 6 mm. La longitud de resistencia entre la matriz capilar y las ruedas Rheotens es de 80 mm. Al comienzo del experimento, la velocidad de estiramiento de las ruedas Rheotens fue ajustada a la velocidad del cordón de polímero extrusionado (fuerza de tracción cero). Luego se inició el experimento incrementando lentamente la velocidad de estiramiento de las ruedas Rheotens hasta producirse la rotura del filamento de polímero. La aceleración de las ruedas era lo suficientemente pequeña como para que la fuerza de tracción fuese medida bajo condiciones cuasi estacionarias. La aceleración del cordón de masa fundida (2) estirado es de 120 mm/seg.².

20 [0239] El aparato Rheotens se hizo funcionar en combinación con el programa de ordenador EXTENS. Éste es un programa de adquisición de datos en tiempo real que visualiza y almacena los datos medidos de fuerza de tracción y de velocidad de estiramiento.

25 [0240] El diagrama esquemático de la figura 1 muestra un ejemplo del incremento de la fuerza de tracción F medido (es decir, de la “resistencia en estado de fusión”) referido al incremento de la velocidad de estiramiento v (es decir, a la “estirabilidad”).

30 [0241] La **densidad** se mide según la norma ISO 1183-187. La preparación de las muestras se hace mediante moldeo por compresión de acuerdo con la norma ISO 1872-2:2007.

35 [0242] El **MFR₂ (a 230°C)** se mide según la norma ISO 1133 (a 230°C, con una carga de 2,16 kg).

[0243] El **MFR₂ (a 190°C)** se mide según la norma ISO 1133 (a 190°C, con una carga de 2,16 kg).

Fracción soluble en frío en xileno (XCS, % en peso) y fracción insoluble en frío en xileno (XCI, % en peso)

40 [0244] La fracción soluble en frío en xileno (XCS) se determina a 23°C según la norma ISO 6427. La fracción que es insoluble en tales condiciones es especificada como la fracción insoluble en frío en xileno (XCI). Se supone que el **contenido de gel** es idéntico a la fracción insoluble en caliente en xileno (XHI), que se determina sometiendo a extracción 1 g de una muestra de polímero finamente cortada con 350 ml de xileno en un extractor Soxhlet por espacio de 48 horas a la temperatura de ebullición. La cantidad de sólido restante es secada a 90°C y pesada para determinar la cantidad de insolubles.

45 [0245] El **contenido amorfo (AM)** se mide separando la fracción soluble en frío en xileno (XCS) anteriormente indicada y precipitando la parte amorfa con acetona. El precipitado fue filtrado y secado en un horno de vacío a 90°C.

50

$$AM\% = \frac{100 \times m1 \times v0}{m0 \times v1}$$

en donde

55 “AM%” es la fracción amorfa,

“m0” es la cantidad de polímero inicial (g)

“m1” es el peso del precipitado (g)

“v0” es el volumen inicial (ml)

60 “v1” es el volumen de la muestra analizada (ml)

[0246] La **viscosidad intrínseca** se mide según la norma DIN ISO 1628/1, de octubre de 1999 (en decalina a 135°C).

[0247] **Temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c):** Se miden mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10

mg. La DSC se realiza según la norma ISO 3146 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor / enfriamiento / calor con una tasa de barrido de 10°C/min. dentro de la gama de temperaturas que va desde +23 hasta +210°C. La temperatura de cristalización y el **calor de cristalización** (H_c) se determinan a partir del paso de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el **calor de fusión** (H_f) se determinan a partir del segundo paso de calentamiento.

5

[0248] El módulo de elasticidad a la tracción y la deformación de rotura por tracción se miden según la norma ISO 527-2 (velocidad del cabezal = 1 mm/min.; 23°C) usando probetas moldeadas por inyección como las que se describen en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, 4 mm de espesor).

10

[0249] La resistencia al choque con probeta entallada según Charpy se determina según la norma ISO 180 / IA a 23°C y a -20°C usando probetas moldeadas por inyección como las que se describen en la norma EN ISO 1873-2 (de 80 x 10 x 4 mm).

15

[0250] Módulo de elasticidad a la flexión: el módulo de elasticidad a la flexión fue determinado mediante el ensayo de flexión por 3 puntos según la norma ISO 178 en probetas moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm preparadas según la norma ISO 294-1:1996.

20

[0251] Porosidad (del catalizador): BET con gas N_2 , ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras: a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío.

[0252] Superficie específica (del catalizador): BET con gas N_2 , ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras a una temperatura de 50°C, 6 horas en vacío.

25

[0253] El tamaño medio de partículas d50 (difracción de láser) se calcula a partir de la distribución del tamaño de partículas [porcentaje másico] según determinación efectuada por difracción de láser (Mastersizer) según la norma ISO 13320-1.

30

[0254] El tamaño medio de partículas d50 (sedimentación) se calcula a partir de la distribución del tamaño de partículas [porcentaje másico] según determinación efectuada mediante sedimentación gravitacional de líquido según la norma ISO 13317-3 (Sedigraph).

35

[0255] El tamaño de partículas de corte d95 (sedimentación) se calcula a partir de la distribución del tamaño de partículas [porcentaje másico] según determinación efectuada mediante sedimentación gravitacional de líquido según la norma ISO 13317-3 (Sedigraph).

[0256] La superficie específica se determina como la superficie BET según la norma DIN 66131/2.

[0257] Contenido de cenizas: El contenido de cenizas se mide según la norma ISO 3451-1 (1997).

40

2. Ejemplos

45

[0258] Los dos copolímeros de propileno heterofásico experimentales HECO1 (A) y HECO1 (B) fueron producidos en una instalación experimental Borstar con un reactor de prepolimerización, un reactor de lechada en bucle y tres reactores de fase gaseosa. El catalizador Polytrack 8502, que es suministrado comercialmente por la firma Grace (EE.UU.), fue usado en combinación con dietilaminotrietoxisilano [$Si(OCH_2CH_3)_3(N(CH_2CH_3)_2)$] como dador externo y trietilaluminio (TEAL) como activador y eliminador en las relaciones que se indican en la tabla 1. El catalizador fue modificado polimerizando un compuesto vinílico en presencia del sistema catalizador.

Tabla 1: Preparación de los copolímeros de propileno heterofásico (HECO1)

Parámetro	unidades	HECO1 (A)	HECO1 (B)
Prepolimerización			
temperatura	[°C]	30	30
presión	[kPa]	5200	5200
relación Al/dador	[moles/moles]	10	10
tiempo de permanencia	[h]	0,5	0,5
Bucle			
temperatura	[°C]	72	70
presión	[kPa]	5450	5500
tiempo de permanencia	[h]	0,3	0,5
aportación de etileno	[kg/h]	0	0
relación H ₂ /C ₃	[moles/kmoles]	18	20
Reactor de fase gaseosa 1			
temperatura	[°C]	80	80
presión	[kPa]	1600	1600
tiempo de permanencia	[h]	1,7	1,7
aportación de etileno	[kg/h]	0,2	0,2
relación H ₂ /C ₃	[moles/kmoles]	132	130
Reactor de fase gaseosa 2			
temperatura	[°C]	80	80
presión	[kPa]	2700	2700
tiempo de permanencia	[h]	2,3	2,3
aportación de etileno	[kg/h]	32,2	32,2
relación H ₂ /C ₃	[moles/kmoles]	21	21
relación C ₂ /C ₃	[moles/kmoles]	300	300
Reactor de fase gaseosa 3			
temperatura	[°C]	85	85
presión	[kPa]	2600	2600
tiempo de permanencia	[h]	1,2	1,2
aportación de etileno	[kg/h]	16	17
relación H ₂ /C ₂	[moles/kmoles]	69	70
relación C ₂ /C ₃	[moles/kmoles]	300	300

[0259] Como segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) fue usada la calidad comercial Borsoft SD233CF. Todos los polímeros fueron caracterizados como se enumera en la tabla 2.

Tabla 2: Características de los polímeros usados en los ejemplos

	Unidades	HECO1 (A)	HECO1 (B)	HECO2
MFR	[g/10 min]	29	36	8
C2 total	[% en peso]	11	12,5	8
C2 de XCI	[% en peso]	0	0	2,5
g'	[-]	1,0	1,0	1,0
2,1	[%]	0	0	0
mmmm	[%]	98	98	n.d.
C2 de XS	[% en peso]	36	33	25
IV de XCS	dl/g	3	3	1,2
XCS total	% en peso	30	28	23
XCS fracción soluble en frío en xileno				
XCI fracción insoluble en frío en xileno				
2,1 < 2,1 > eritro regiodefectos de la matriz (fracción XCI)				
mmmm fracción de pentadas de la matriz (fracción XCI)				
g' índice de ramificación g' de la matriz (fracción XCI)				
n.d. no determinado				

- 5 **[0260]** Las composiciones polímeras para los ejemplos y los ejemplos comparativos que se enumeran en la tabla 3 fueron mezcladas en estado de fusión en una extrusora de doble husillo corrotante tipo Coperion ZSK 40 (diámetro de husillo 40 mm, relación L/D 38) a temperaturas situadas dentro de la gama de temperaturas que va desde 200 hasta 240°C, usando una configuración de husillo mezclador de alta intensidad con dos conjuntos de bloques de amasado.

Tabla 3: Composiciones

Componente	Unidades	EC 1	EC 2	EC 3	EC 4	EI 1	EI 2	EI 3
HECO1 (A)	[% en peso]	77	82	67	57	52	-	-
HECO1 (B)	[% en peso]	-	-	-	-	-	52	52
HECO2	[% en peso]	-	-	-	20	20	20	13
Talco 1	[% en peso]	-	-	-	-	-	15	15
Talco 2	[% en peso]	15	15	15	15	15	-	-
HMS-PP	[% en peso]	5	0	5	5	5	5	7
NA	[% en peso]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
PE 1	[% en peso]	-	-	10	0	5	5	-
PE 2	[% en peso]	-	-	-	-	-	-	7

* El resto hasta el 100% en peso son aditivos, tales como antioxidantes

“**Talco 1**” es el talco comercial Jetfine 3CA de Luzenac que tiene un tamaño medio de partículas d50 de 1 µm (sedigraph), un tamaño de partículas de corte d95 de 3,3 µm (sedigraph) y una superficie específica de 14,5 m²/g,

“**Talco 2**” es el talco comercial HAR T84 de Luzenac que tiene un tamaño medio de partículas d50 de 2 µm (sedigraph) y de 11 µm (láser), respectivamente, un tamaño de partículas de corte d95 de 10 µm (sedigraph) y una superficie específica de 16 m²/g,

“**HMS-PP**” es el polipropileno comercial de alta resistencia en estado de fusión Daploy^{MF} WB135HMS de Borealis basado en un homopolímero de propileno, en donde el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión Daploy^{MF} WB135HMS tiene una densidad de 905 kg/m³, un punto de fusión de 164°C, un MFR₂ (a 230°C) de 2,4 g/10 min., una resistencia en estado de fusión de 32 cN a una velocidad máxima de 250 mm/seg., una fracción soluble en frío en xileno (XCS) del 0,4% en peso y un índice de ramificación g' de 0,78,

“**NA**” es el agente α-nucleante comercial NA-21E de Adeka Palmarole France que comprende hidroxibis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-terbutilfenil)fosfato] de aluminio y miristato de Li,

“**PE1**” es el producto comercial Engage 8200 de Dow Elastomers, que tiene un MFR a 190°C/2,16 kg de 5,0 g/10 min. y una densidad de 870 kg/m³,

“**PE2**” es el producto comercial Engage 8100 de Dow Elastomers, que tiene un MFR a 190°C/ 2,16 kg de 1,0 g/10 min. y una densidad de 870 kg/m³

Tabla 4: Propiedades de las composiciones

Componente	unidades	EC 1	EC 2	EC 3	EC 4	EI 1	EI 2	EI 3
CONTENIDO DE CENIZAS	[% en peso]	14,1	14,1	13,7	14	14,2	14,3	14,3
MFR	[g/10min]	22,7	25,3	18,3	14,5	12,7	14,2	13,8
TM	[MPa]	2194	2143	1788	2018	1758	1658	1644
TSB	[%]	26,17	16,8	94,6	50,7	326,9	326	317
FM	[MPa]	2176	2067	1743	1964	1764	1608	1616
IS (23°C)	[kJ/m ²]	9,4	9	43	13,8	32,7	45,1	53
IS (-20°C)	[kJ/m ²]	3,7	3,7	6,6	4,3	5,3	4	4,3

TM módulo de elasticidad a la tracción

TSB deformación de rotura por tracción

FM módulo de elasticidad a la flexión

IS (23°C) resistencia al choque según Charpy a 23°C

IS (-20°C) resistencia al choque según Charpy a -20°C

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno que comprende
- 5 (a) un primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) que comprende
 (I) un polipropileno (PP1) que tiene un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 50 hasta 500 g/10 min., y
 (II) un copolímero de propileno elastomérico (E1) que tiene
 (α) un contenido de propileno situado dentro de la gama de valores que va desde un 50 hasta un 80% en peso, y
 (β) una viscosidad intrínseca (IV) medida según la norma ISO 1628-1 (a 135°C en decalina) igual o superior a
 10 2,5 dl/g,
 (b) un polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) que tiene
 (I) un índice de ramificación g' de menos de 1,0, y
 (II) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 igual o inferior a 15 g/10 min.,
 (c) un segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) que comprende
 (I) un copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) que tiene
 (α) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores
 15 que va desde 1 hasta 40 g/10 min.,
 (β) un índice de ramificación g' que es más alto que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta
 resistencia en estado de fusión (HMS-PP), y
 (γ) un contenido de comonómeros igual o superior a un 0,5% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o α-
 olefinas de C₄ a C₁₂,
 (II) un copolímero de propileno elastomérico (E2) que tiene
 (α) un contenido de propileno situado dentro de la gama de valores que va desde un 50 hasta un 80% en peso, y
 (β) una viscosidad intrínseca (IV) medida según la norma ISO 1628-1 (a 135°C en decalina) igual o inferior a 2,4
 25 dl/g,
 (d) un plastómero de polietileno (PE) que tiene
 (I) un contenido de etileno de al menos un 50% en peso, y
 (II) una densidad medida según la norma ISO 1183-187 situada dentro de la gama de valores que va desde 820
 hasta 920 kg/m³, y
 30 (e) una carga mineral (F).
2. Composición de polipropileno según la reivindicación 1, en donde la composición tiene
- 35 (a) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores
 que va desde 5 hasta 50 g/10 min., y/o
 (b) un módulo de elasticidad a la tracción medido según la norma ISO 527-3 de al menos 1500 MPa y/o
 (c) una deformación de rotura por tracción medida según la norma ISO 527-3 de al menos un 200%.
3. Composición de polipropileno según la reivindicación 1 o 2, en donde el primer copolímero de propileno
 40 heterofásico (HECO1) tiene
 (a) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores
 que va desde 15 hasta 70 g/10 min., y/o
 (b) una fracción soluble en frío en xileno (XCS) medida según la norma ISO 6427 de un 15,0 a un 50,0% en
 peso.
4. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el segundo
 45 copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene
 (a) un índice de fusión MFR (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores
 que va desde 1 hasta menos de 15 g/10 min.,
 (b) una fracción soluble en frío en xileno (XCS) medida según la norma ISO 6427 de un 10,0 a un 35,0% en
 50 peso.
5. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde
- 55 (a) el polipropileno (PP1) es un homopolímero de propileno (H-PP1) y/o
 (b) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene un contenido de comonómeros situado dentro de la gama
 de valores que va desde un 0,5 hasta un 5,0% en peso, siendo los comonómeros etileno y opcionalmente al
 menos una α-olefina de C₄ a C₁₂.
6. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde
- 60 (a) los comonómeros de los copolímeros de propileno elastomérico (E1) y (E2) son idénticos,
 y/o
 (b) el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y/o el segundo copolímero de propileno heterofásico
 (HECO2) comprende(n) un agente α-nucleante polimérico seleccionado de entre los miembros del grupo que
 consta de polímero de vinilcicloalcano y/o polímero de vinilalcano.

7. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) tiene
 (a) un comportamiento de endurecimiento por deformación con una fuerza de tracción $F_{\text{máx}}$ de al menos 10,0 cN y una velocidad de estiramiento $v_{\text{máx}}$ de al menos 200 mm/seg.,
 y/o
 (b) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de 0,5 a 10,0 g/10 min.
8. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP)
 (a) comprende unidades derivadas de
 (I) propileno y
 (II) monómero(s) bifuncionalmente insaturado(s) y/o polímero(s) multifuncionalmente insaturado(s) de bajo peso molecular,
 y/o
 (b) tiene una fracción insoluble en caliente en xileno (XHI) de no más de un 1,0% en peso.
9. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el plastómero de polietileno (PE) es un copolímero de etileno-octeno elastomérico.
10. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la carga mineral (F) es talco.
11. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición comprende un agente α -nucleante (NA) seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de
 (a) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos,
 (b) dibencilidenosorbitol y derivados de dibencilidenosorbitol C_1 - C_8 -alquilsustituídos,
 (c) derivados de nonitol sustituidos
 (d) sales de diésteres de ácido fosfórico,
 (e) derivados de trisamida-benceno, y
 (f) mezclas de los mismos.
12. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición comprende
 (a) de un 40 a un 70% en peso del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1),
 (b) de un 10 a un 40% en peso del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2)
 (c) de un 1 a un 10% en peso del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP),
 (d) de un 1 a un 10% en peso del plastómero de polietileno (PE),
 (e) de un 5 a un 30% en peso de la carga mineral (F), y
 (f) opcionalmente de un 0,0005 a un 1,0% en peso del agente nucleante (NA).
13. Composición de polipropileno que es un sistema heterofásico que comprende
 (a) un polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) que tiene
 (I) un índice de ramificación g' de menos 1,0, y
 (II) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 igual o inferior a 15 g/10 min.,
 (b) un polipropileno (PP1) que tiene un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 50 hasta 500 g/10 min.,
 (c) un copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) que tiene
 (I) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 1 hasta 40 g/10 min.,
 (II) un índice de ramificación g' que es más alto que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP), y
 (III) un contenido de comonomeros igual o superior a un 0,5% en peso, siendo los comonomeros etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} ,
 (d) un sistema copolímero de propileno elastomérico que tiene
 (I) un contenido de propileno situado dentro de la gama de valores que va desde un 50 hasta un 80% en peso, y
 (II) una viscosidad intrínseca (IV) medida según la norma ISO 1628-1 (a 135°C en decalina) situada dentro de la gama de valores que va desde 2,0 hasta 3,0 dl/g,
 (e) un plastómero de polietileno (PE) que tiene
 (I) un contenido de etileno de al menos un 50% peso, y
 (II) una densidad medida según la norma ISO 1183-1187 situada dentro de la gama de valores que va desde 820 hasta 920 kg/m^3 , y
 (f) una carga mineral (F),
 en donde el polipropileno (PP1), el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) y el polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP) constituyen la matriz del sistema heterofásico en la cual están

dispersados el sistema copolímero de propileno elastomérico, el plastómero de polietileno (PE) y la carga mineral (F), y en donde además la composición de polipropileno tiene
(g) un módulo de elasticidad a la tracción medido según la norma ISO 527-3 de al menos 1500 MPa y
(h) una deformación de rotura por tracción medida según la norma ISO 527-3 de al menos un 200%.

5

14. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes como un artículo del automóvil.

15. Artículo del automóvil que comprende una composición según cualquiera de las precedentes reivindicaciones 1 a 13.

10

16. Proceso que es para producir una composición según cualquiera de las precedentes reivindicaciones 1 a 12 y comprende el paso de mezcla del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), del polipropileno de alta resistencia en estado de fusión (HMS-PP), del plastómero de polietileno (PE), de la carga mineral (F) y opcionalmente del agente α -nucleante (NA) en una extrusora.

15

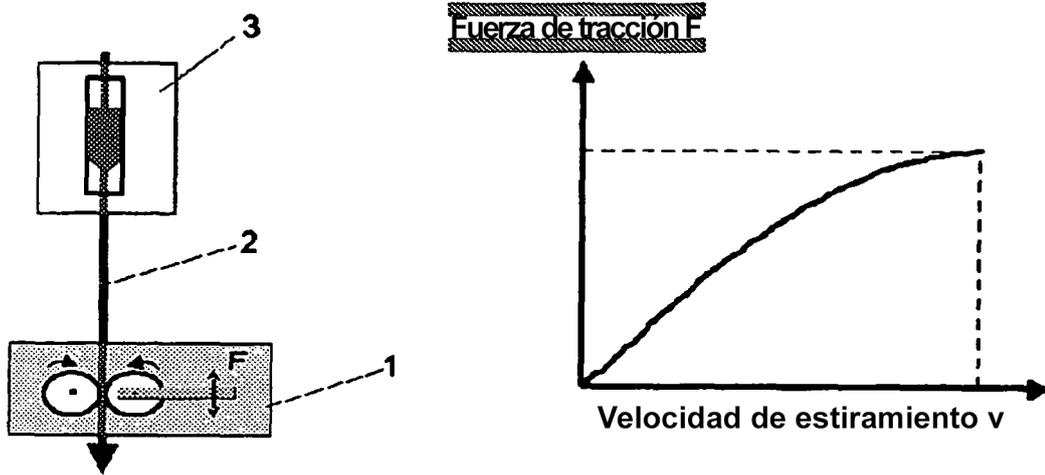


Figura 1