

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 571**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2009 E 09765793 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2294129**

54 Título: **Poliolefinas termoplásticas con alta fluidez y excelente calidad superficial producidas mediante un proceso multietápico**

30 Prioridad:

16.06.2008 EP 08158320

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

12.03.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GREIN, CHRISTELLE y
BERNREITER, KLAUS**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 447 571 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

Poliolefinas termoplásticas con alta fluidez y excelente calidad superficial producidas mediante un proceso multietápico

5 **[0001]** Esta invención se sitúa en el campo de las poliolefinas termoplásticas, y más específicamente, de las poliolefinas termoplásticas de reactor (RTPOs).

10 **[0002]** La invención está además dirigida a las RTPOs que tienen alta fluidez y excelente calidad superficial, al ser moldeadas para ser así convertidas en artículos de fabricación, especialmente para aplicaciones del automóvil, a un proceso para producirlas, y a su uso.

15 **[0003]** Por añadidura, la invención se refiere al uso de un procatalizador especial de Ziegler-Natta, que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico en combinación con un dador externo especial para la producción de RTPOs con alta fluidez y excelente calidad superficial.

Estado de la técnica

20 **[0004]** Las poliolefinas termoplásticas (TPOs), que típicamente comprenden polipropileno y un elastómero, tienen muchas propiedades deseables, tales como p. ej. su peso ligero, su durabilidad y sus bajos costes, que hacen de las mismas un material atractivo para la construcción de muchos componentes interiores y exteriores del automóvil. Hay dos tipos de TPOs que en esencia se diferencian en su método de preparación. Las del primer tipo, a las que se llama comúnmente "TPOs de mezcla", se hacen mezclando físicamente polipropileno con elastómero. Las del segundo tipo, a las que se llama comúnmente "TPOs de reactor" (RTPOs) y son más económicas de producir que las TPOs de mezcla, se hacen polimerizando primeramente propileno para convertirlo en polipropileno y polimerizando luego componentes elastómeros, tales como etileno y propileno, en presencia del polipropileno.

[0005] Se sabe de las RTPOs que son adecuadas para el moldeo por inyección para producir grandes artículos conformados, por ejemplo para aplicaciones del automóvil, y especialmente para choques.

30 **[0006]** Desgraciadamente surge el problema de la irregularidad óptica durante el moldeo por inyección de tales artículos de grandes dimensiones debido a los necesarios largos caminos de flujo de la resina.

35 **[0007]** Tales defectos superficiales, que son también conocidos como "rayas de tigre" o marcas de flujo, son un problema común para la calidad superficial y respectivamente para el aspecto superficial en la industria de los plásticos. Las rayas de tigre, como son conocidas en la industria de los plásticos, describen una visible y periódica inhomogeneidad del brillo superficial. La mayoría de las veces dichas rayas de tigre son zonas mates (o rugosas) y brillantes (o lisas) alternadas en la superficie de las piezas de plástico moldeadas por inyección o extrusionadas, cuya superficie debería ser brillante (o lisa) toda ella.

40 **[0008]** Se han hecho en el pasado muchos intentos para evitar estos defectos superficiales, manteniendo al mismo tiempo un buen equilibrio de otras propiedades físicas.

45 **[0009]** Se ha descubierto sin embargo que lo que sucedía era que no podía evitarse enteramente que se produjesen marcas de flujo, o bien eran insatisfactorias las propiedades físicas de las composiciones polímeras.

[0010] Además se desea que las RTPOs presenten valores del índice de fusión (MFR) tan altos como sea posible, a fin de mejorar la procesabilidad de las RTPOs para el moldeo por inyección.

50 **[0011]** Por ejemplo la WO 2004/000899 describe poliolefinas termoplásticas de reactor hechas a base de un material de matriz de polipropileno que incluye composiciones de caucho bimodal, teniendo las dos partes de caucho un Mw (respectivamente una viscosidad intrínseca IV) diferenciado(a), y siendo el caucho de baja IV rico en etileno.

55 **[0012]** Estas RTPOs se producen en un proceso multietápico que comprende al menos un reactor de lechada y dos reactores de fase gaseosa. Un sistema catalizador particularmente preferido es, según la WO 2004/000899, un catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento que tiene un componente catalizador, un cocatalizador y opcionalmente un dador externo, o un catalizador de metaloceno que tiene una estructura puenteada que da una alta estereorregularidad y que, como complejo activo, se aplica al soporte impregnándolo. No se dan adicionales detalles acerca del catalizador y del dador externo que se usan.

60 **[0013]** Las RTPOs producidas según la WO 2004/000899 presentan una tenacidad superficial mejorada en cuanto a la resistencia al rayado y pueden ser usadas para producir elementos interiores y exteriores del automóvil tales como para choques y tableros de instrumentos donde se necesitan unas mejoradas propiedades de resistencia al rayado.

[0014] Según los Ejemplos, las RTPOs presentan un MFR de casi 13,2 g/10 min.

- [0015]** Es sabido según la experiencia que las RTPOs producidas según la WO 2004/000899 presentan marcas de flujo.
- 5 **[0016]** La EP 1 600 480 describe una composición polímera de propileno mejorada hecha a base de un material de matriz de polipropileno con un MFR según la norma ISO 1133 (a 230°C, bajo una carga de 2,16 kg) ≥ 80 g/10 min., que incluye composiciones de caucho bimodal, teniendo las dos partes de caucho un(a) Mw (IV) diferenciado(a) y siendo el caucho de baja IV rico en etileno.
- 10 **[0017]** La RTPO se mezcla con un copolímero elastomérico de etileno-1-octeno que tiene un contenido de etileno de al menos un 80% molar y tiene un MFR según la norma ISO 1133 (a 190°C, bajo una carga de 2,16 kg) de 3 - 100 g/10 min., y con una carga inorgánica. Estas RTPOs son, según la EP 1 600 480, adecuadas para aplicaciones del automóvil porque tienen un excelente equilibrio entre la resistencia al choque y la rigidez y una alta fluidez y no son susceptibles de presentar marcas de flujo.
- 15 **[0018]** La RTPO se produce en un proceso multietápico usando un catalizador de Ziegler-Natta o un metalloceno. Según los ejemplos, se usan ZN104 (que suministra comercialmente la LyondellBasell), trietilaluminio como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano como dador externo.
- 20 **[0019]** Según los Ejemplos de la EP 1 600 480, usando esta combinación de catalizador, cocatalizador y dador externo pueden lograrse valores de MFR de 100 g/10 min. como máximo para la matriz de propileno y de 17,6 g/10 min. como máximo de la RTPO final.
- 25 **[0020]** Es sabido por el experto en la materia que el MFR más alto alcanzable de la matriz de la resina base usada según la EP 1 600 480 apenas es superior a 120 debido a las grandes cantidades de finos producidas y a la alta respuesta al hidrógeno generada para estas condiciones de fluidez.
- 30 **[0021]** En consecuencia, a pesar de que se ha hecho mucho trabajo de desarrollo en el campo de las RTPOs, sigue habiendo una continuada búsqueda de RTPOs alternativas o mejoradas con propiedades deseables, tales como una excelente calidad superficial, un buen equilibrio entre la resistencia al choque y la rigidez y una alta fluidez.
- 35 **[0022]** Era por consiguiente un objeto de la invención el de aportar una composición polímera de propileno que pueda ser moldeada por inyección para así formar artículos conformados de grandes dimensiones, no presentando dichos artículos marcas de flujo, y presentando dicha composición simultáneamente un buen equilibrio entre la resistencia al choque y la rigidez y una alta fluidez.
- 40 **[0023]** Este objeto se logró usando un procatalizador especial de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico en combinación con un dador externo especial. Sorprendentemente, este procatalizador especial de Ziegler-Natta en combinación con un dador externo especial puede usarse para la producción de una gran variedad de RTPOs con alta fluidez y excelente calidad, tales como RTPOs hechas a base de una matriz de polipropileno que incluye composiciones de caucho bimodal, y RTPOs nucleadas o no nucleadas, con distintos procesos multietápicos, tales como el Borstar® de Borealis o el Spheripol® de LyondellBasell.
- 45 **[0024]** Así, en un primer aspecto la presente invención está por consiguiente dirigida a poliolefinas termoplásticas de reactor con alta fluidez y excelente calidad superficial que comprenden
 (A) un 40 - 90% en peso de una matriz de homopolímero o copolímero de propileno con un MFR según la norma ISO 1133 (a 230°C, bajo una carga de 2,16 kg) de ≥ 200 g/10 min., y
 (B) un 2 - 30% en peso de un copolímero elastomérico de etileno-propileno que tiene una viscosidad intrínseca IV (ISO 1628, con decalina como solvente) de $\leq 2,8$ dl/g y un contenido de etileno de $>$ un 50 a un 80% en peso, y
 50 (C) un 8 - 30% en peso de un copolímero elastomérico de etileno-propileno que tiene una viscosidad intrínseca IV (ISO 1628, con decalina como solvente) de 3,0-6,5 dl/g y un contenido de propileno de un 50 a un 80% en peso, siendo las poliolefinas termoplásticas de reactor obtenibles mediante un proceso de polimerización multietápico con al menos 3 pasos de polimerización en presencia de un sistema catalizador que comprende
 (I) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico y
 55 (II) un cocatalizador organometálico y
 (III) un dador externo representado por la fórmula

$$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{NR}^x\text{R}^y)$$
 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.
- 60 **[0025]** La matriz polímera (A) de las poliolefinas termoplásticas de reactor (RTPOs) según la invención debe ser una matriz de polipropileno (A), a la que de aquí en adelante se llama matriz de propileno (A).

- [0026]** La matriz de propileno (A) puede ser un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno o mezclas de los mismos, tales como un homopolímero/copolímero aleatorio. Sin embargo se prefiere que la matriz de propileno (A) sea un homopolímero de propileno.
- 5 **[0027]** La expresión “homopolímero” que se usa en la presente invención se refiere a un polipropileno que consta en sustancia, es decir, en al menos un 97% en peso, preferiblemente en al menos un 98% en peso, más preferiblemente en al menos un 99% en peso, y todavía más preferiblemente en al menos un 99,8% en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida tan sólo son detectables en el homopolímero de propileno unidades de propileno.
- 10 **[0028]** Cuando la matriz de propileno (A) comprende un copolímero de propileno o es un homopolímero/copolímero aleatorio de propileno, el copolímero de propileno comprende monómeros copolimerizables con propileno, como por ejemplo comonómeros tales como etileno y alfa-olefinas de C₄ a C₂₀, y en particular etileno y alfa-olefinas de C₄ a C₁₀, como p. ej. 1-buteno o 1-hexeno. El contenido de comonómeros en la matriz de propileno en un caso así es con preferencia relativamente bajo, es decir, de hasta un 4,0% en peso, más preferiblemente de un 0,1 a un 3,0% en peso, todavía más preferiblemente de un 0,2 a un 2,0% en peso, y aún más preferiblemente de un 0,3 a un 1,0% en peso.
- 15 **[0029]** La matriz de propileno (A) puede ser unimodal o multimodal, tal como bimodal. Sin embargo se prefiere que la matriz de propileno (A) sea unimodal. Con respecto a la definición de “unimodal” y “multimodal”, tal como “bimodal”, véase la definición que se da más adelante.
- 20 **[0030]** Cuando la matriz es unimodal con respecto a la distribución del peso molecular, la misma puede ser preparada en un proceso de una sola etapa, como p. ej. un proceso en lechada o en fase gaseosa en un reactor de lechada o de fase gaseosa. Preferiblemente, la matriz unimodal es polimerizada como polimerización en lechada.
- 25 **[0031]** Como alternativa, la matriz unimodal puede ser producida en un proceso multietápico usando en cada etapa condiciones de proceso que redunden en similares propiedades del polímero.
- [0032]** Cuando la matriz de propileno (A) comprende dos o más distintos polímeros de propileno, éstos pueden ser polímeros con distinta composición de monómeros y/o con distintas distribuciones del peso molecular. Estos componentes pueden tener idénticas o distintas tacticidades y composiciones de monómeros.
- 30 **[0033]** Además se prefiere que la matriz polímera (A) tenga un índice de fusión (MFR) bastante alto, es decir, un peso molecular bastante bajo. El índice de fusión medido bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) se indica como MFR (a 230°C). En consecuencia, se prefiere que en la presente invención la matriz propileno (A) tenga un MFR (a 230°C) igual o superior a 200 g/10 min. y de hasta 500 g/10 min.
- 35 **[0034]** Como requisito adicional de las RTPOs los copolímeros elastoméricos B y C deben reunir algunas propiedades para que puedan lograrse los resultados deseados.
- 40 **[0035]** En consecuencia, el copolímero elastomérico de etileno-propileno (B) debe comprender etileno en un contenido de más de un 50 a un 80% en peso, y preferiblemente de un 55 a un 75% en peso.
- [0036]** Además, el copolímero elastomérico de etileno-propileno (B) debe tener una viscosidad intrínseca $IV \leq 2,8$ dl/g, preferiblemente $\leq 2,6$ dl/g, y más preferiblemente $\leq 2,4$ dl/g.
- 45 **[0037]** El copolímero elastomérico de etileno-propileno (C) debe comprender propileno en un contenido de un 50 a un 80% en peso, y preferiblemente de un 55 a un 75% en peso.
- 50 **[0038]** Además, el copolímero elastomérico de etileno-propileno (C) debe tener una viscosidad intrínseca IV de 3,0 a 6,5 dl/g, preferiblemente de 3,2 a 6,0 dl/g, y más preferiblemente de 3,5 a 6,0 dl/g.
- [0039]** Como la matriz de propileno (A) los copolímeros elastoméricos (B) y (C) pueden ser unimodales o multimodales, tal como bimodales. Sin embargo se prefiere que los copolímeros elastoméricos (B) y (C) sean unimodales. Con respecto a la definición de “unimodal” y “multimodal”, tal como “bimodal”, véase la definición que se da más adelante.
- 55 **[0040]** Naturalmente, también la relación entre la matriz de propileno (A) y los copolímeros elastoméricos (B) y (C) de las RTPOs tiene cierta influencia en las propiedades deseadas; siendo un claro ejemplo el ajuste del equilibrio entre la resistencia al choque y la rigidez.
- 60 **[0041]** Así, las RTPOs comprenden
 (a) de un 40 a un 90% en peso, preferiblemente de un 45 a 85% en peso, y más preferiblemente de un 50 a un 80% en peso, de la matriz de propileno (A) sobre la base de la cantidad total de la RTPO,
 (b) de un 2 a un 30% en peso, preferiblemente de un 5 a un 25% en peso, y más preferiblemente de un 10 a un 20% en peso, del copolímero elastomérico de etileno-propileno (B) y

(c) de un 8 a un 30% en peso, preferiblemente de un 10 a un 27% en peso, y más preferiblemente de un 15 a un 27% en peso, del copolímero elastomérico de etileno-propileno (C) sobre la base de la cantidad total de la RTPO.

5 [0042] Además se aprecia que el MFR (a 230°C) de la RTPO sea bastante alto, es decir, de más de 20 g/10 min., más preferiblemente de más de 25 g/10 min., y con la máxima preferencia de más de 30 g/10 min.

10 [0043] Las expresiones “multimodal” o “bimodal” o “unimodal” que aquí se usan se refieren a la modalidad del polímero, es decir, a la forma de su curva de la distribución del peso molecular, que es el gráfico de la fracción del peso molecular en función de su peso molecular. Como se explicará más adelante, los componentes polímeros de la presente invención se producen en un proceso de 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. Al ser las curvas de distribución del peso molecular de estas fracciones superpuestas para obtener la distribución del peso molecular del polímero final, esa curva puede presentar dos o más máximos, o al menos puede estar claramente ensanchada, al ser comparada con las curvas para las fracciones individuales.

15 [0044] Las RTPOs de la presente invención se producen mediante polimerización en proceso multietápico que comprende al menos tres pasos de polimerización, tales como polimerización en masa, polimerización en fase gaseosa, polimerización en lechada, polimerización en solución o combinaciones de las mismas.

20 [0045] Un experto en la materia es consciente de las diversas posibilidades y los diversos sistemas de reactores de polimerización para producir RTPOs.

25 [0046] Así, el sistema de polimerización puede comprender uno o varios reactores de lechada con agitación convencionales y/o uno o varios reactores de fase gaseosa. Preferiblemente los reactores que se usen se seleccionan de entre los miembros del grupo que consta de reactores de bucle y de fase gaseosa, y en particular el proceso emplea al menos un reactor de bucle y al menos dos reactores de fase gaseosa. Es también posible usar varios reactores de cada tipo, como p. ej. un reactor de bucle y dos o tres reactores de fase gaseosa, o dos bucles y dos reactores de fase gaseosa, en serie.

30 [0047] Preferiblemente el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador elegido, como el que se describe en detalle más adelante, que comprende el procatalizador especial de Ziegler-Natta, el dador externo especial y opcionalmente el cocatalizador.

35 [0048] En una realización preferida, la prepolimerización se lleva 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 [0049] 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.

[0050] La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser lo suficientemente alta como para mantener a la mezcla de reacción en fase líquida. Así, la presión puede ser de 20 a 100 bares, tal como por ejemplo de 30 a 70 bares.

45 [0051] Los componentes catalizadores son preferiblemente introducidos todos ellos en el paso de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido y el cocatalizador 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 posteriores etapas de polimerización. También en tales casos es necesario introducir en la etapa de prepolimerización tanto cocatalizador como sea necesario para que pueda obtenerse ahí una suficiente reacción de polimerización.

50 [0052] Es posible añadir también a la etapa de prepolimerización otros componentes. Así, puede añadirse hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como es sabido en la técnica. Además puede usarse aditivo antiestática para impedir que las partículas se adhieran unas a otras o a las paredes del reactor.

55 [0053] Está dentro de los conocimientos de la técnica el preciso control de las condiciones de prepolimerización y de los parámetros de reacción.

60 [0054] La expresión “reactor de lechada” designa a todo reactor, tal como un reactor de bucle o un reactor de tanque continuo o simple discontinuo con agitación, que opere en masa o en lechada y en el cual el polímero se forme en forma particulada. La expresión “en masa” significa una polimerización en medio de reacción que comprende al menos un 60% en peso de monómero. Según una realización preferida, el reactor de lechada comprende a un reactor de bucle en masa.

- [0055]** La expresión “reactor de fase gaseosa” significa cualquier reactor con mezcla mecánica o de lecho fluido. Preferiblemente, el reactor de fase gaseosa comprende a un reactor de lecho fluido con agitación mecánica con velocidades del gas de al menos 0,2 m/seg.
- 5 **[0056]** La realización particularmente preferida de la invención comprende el paso de realizar la polimerización en un proceso que comprende ya sea una combinación de un reactor de bucle y dos o tres reactores de fase gaseosa o bien una combinación de dos bucles y dos reactores de fase gaseosa.
- 10 **[0057]** Un proceso multietápico preferido es un proceso en lechada-fase gaseosa tal como el desarrollado por la Borealis y conocido como la tecnología Borstar®. A este respecto, se hace referencia a los documentos EP 0 887 379, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 y WO 00/68315.
- [0058]** Otro adecuado proceso en lechada-fase gaseosa es el proceso Spheripol® de la LyondellBasell.
- 15 **[0059]** Preferiblemente las poliolefinas termoplásticas de reactor con alta fluidez y excelente calidad superficial según la invención son producidas usando el procatalizador especial de Ziegler-Natta en combinación con un dador externo especial, como el que se describe en detalle más adelante, en el proceso Spheripol® o en el proceso Borstar®PP, y más preferiblemente en el proceso Borstar®PP.
- 20 **[0060]** Un proceso multietápico preferido puede por consiguiente comprender los pasos de:
- producir una matriz polímera de polipropileno en presencia del sistema catalizador elegido que comprende el procatalizador especial de Ziegler-Natta en combinación con el dador externo especial y el cocatalizador en al menos un reactor de lechada,
 - transferir el producto del reactor de lechada a un primer reactor de fase gaseosa (GPR),
- 25 - producir un primer copolímero de etileno/propileno en la matriz polímera en presencia del sistema catalizador en dicho primer GPR,
- transferir el producto del primer GPR a un 2° GPR,
 - producir un segundo copolímero de etileno/propileno en la matriz polímera en presencia del sistema catalizador en dicho 2° GPR, y
- 30 - recuperar el producto polímero para su adicional procesamiento, teniendo dichas mezclas de etileno/propileno 1ª y 2ª distintas relaciones composicionales, teniendo respectivamente distintos contenidos de etileno y distintas viscosidades intrínsecas, de forma tal que se obtiene una composición de caucho bimodal.
- 35 **[0061]** Un adicional proceso multietápico preferido puede comprender los pasos de:
- producir una matriz polímera de polipropileno en presencia del sistema catalizador elegido que comprende el procatalizador especial de Ziegler-Natta en combinación con el dador externo especial y el cocatalizador en al menos un reactor de lechada,
 - transferir el producto del reactor de lechada a un primer reactor de fase gaseosa (GPR),
- 40 - en donde el producto del reactor de lechada es polimerizado adicionalmente en presencia del sistema catalizador en dicho primer GPR,
- transferir el producto del primer GPR a un 2° GPR,
 - producir un copolímero de etileno/propileno en la matriz polímera en presencia de sistema catalizador en dicho 2° GPR,
- 45 - transferir el producto del 2° GPR a un 3^{er} GPR y producir un segundo copolímero de etileno/propileno en la matriz polímera en presencia de sistema catalizador en dicho 3^{er} GPR, teniendo dichas mezclas de etileno/propileno 1ª y 2ª distintas relaciones composicionales, y
- recuperar el producto polímero para su adicional procesamiento,
- 50 produciendo una matriz polímera de polipropileno que contiene dichas mezclas de etileno/propileno 1ª y 2ª que tienen distintas relaciones composicionales, teniendo respectivamente distintos contenidos de etileno y distintas viscosidades intrínsecas, de forma tal que se obtiene una composición de caucho bimodal.
- [0062]** En una realización preferida las relaciones composicionales de dichas mezclas de etileno/propileno 1ª y 2ª son ajustadas de forma tal que en el primer reactor de fase gaseosa (y respectivamente en el segundo GPR) se produce un caucho EPR (caucho EPR = caucho de etileno-propileno) rico en propileno en la matriz polímera de propileno y en el segundo reactor de fase gaseosa (y respectivamente en el tercer GPR) se produce un caucho EPR rico en etileno en la matriz polímera de propileno.
- 55 **[0063]** Además debería ajustarse en el 1^{er} GPR (y respectivamente en el 2° GPR) una relación H₂/C₂ molar preferiblemente de entre 0,01 y 0,1, y más preferiblemente de 0,02 a 0,06, y debería ajustarse en el 2° GPR (y respectivamente en el 3^{er} GPR) una relación H₂/C₂ molar preferiblemente de entre 0,15 y 0,6, y más preferiblemente de 0,20 a 0,4, para lograr las deseadas viscosidades intrínsecas de los dos cauchos distintos.
- 60 **[0064]** Sin embargo, las polimerizaciones en GPR pueden también ser realizadas en orden inverso.

[0065] Con respecto al preferido proceso en lechada-fase gaseosa que se ha mencionado anteriormente, puede darse la siguiente información general con respecto a las condiciones de proceso:

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

[0066] El producto de reacción de la polimerización en lechada, que preferiblemente se realiza en un reactor de bucle, es luego transferido al subsiguiente reactor de fase gaseosa, en donde la temperatura está preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 50°C hasta 130°C, y más preferiblemente desde 60°C 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 una manera conocida per se.

[0067] El tiempo medio de permanencia puede variar en las zonas de reactor que se han identificado anteriormente. En una realización, el tiempo medio de permanencia en el reactor de lechada, que es por ejemplo 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 de permanencia en el reactor de fase gaseosa generalmente será de 1 a 8 horas.

[0068] Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida bajo condiciones supercríticas en el reactor de lechada, y preferiblemente en el reactor de bucle, y/o como modo condensado en el reactor de fase gaseosa.

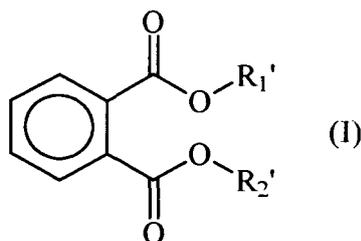
[0069] El proceso de polimerización permite contar con un procedimiento altamente viable para producir y diseñar adicionalmente a medida la composición polímera de propileno dentro de la invención. El preciso control de las condiciones de polimerización y de los parámetros de reacción está dentro de los conocimientos de los expertos en la materia.

[0070] Según la invención las RTPOs con alta fluidez y excelente calidad superficial son obtenidas mediante un proceso de polimerización multietápico tal como el 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.

[0071] El procatalizador que se usa según la invención se prepara

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

b) haciendo que el producto de la etapa a) reaccione con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



en donde R_1' y R_2' son independientemente al menos un alquilo de C_5 ,

bajo condiciones en las que tenga lugar una transesterificación entre dicho alcohol de C_1-C_2 y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el dador interno,

c) lavando el producto de la etapa b), o bien

d) opcionalmente haciendo que el producto del paso c) reaccione con $TiCl_4$.

[0072] 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.

[0073] Primero se forma un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol de C_1-C_2 de fórmula de $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es un número de 1 a 6. Preferiblemente se usa etanol como alcohol.

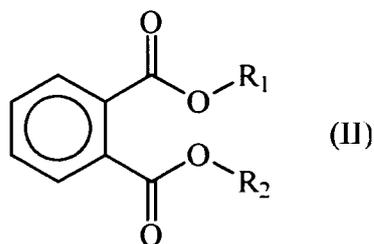
[0074] El aducto, que primeramente es fundido y luego es cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión, se usa como soporte del catalizador.

[0075] En el paso siguiente el aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión de 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

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 iguales y al menos un alquilo de C_5 , tal como al menos un alquilo de C_8 , para formar un primer producto

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



siendo R_1 y R_2 metilo o etilo, y preferiblemente etilo, siendo el mismo el dador interno, y

- recuperar dicho producto de transesterificación como composición procatalizadora.

[0076] El aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es un número de 1 a 6, es en una realización preferida fundido, y luego la masa fundida es preferiblemente inyectada mediante un gas a un solvente refrigerado o un gas refrigerado, con lo cual el aducto es cristalizado pasando así a adoptar una forma morfológicamente ventajosa, tal como por ejemplo se describe en la WO 87/07620.

[0077] Este aducto cristalizado se usa entonces 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.

[0078] En el paso siguiente se hace que el soporte cristalizado reaccione con $TiCl_4$ para así formar un soporte titanizado.

[0079] Entonces se le añade a este soporte titanizado un ftalato de dialquilo de fórmula (I).

[0080] El grupo alcoxi del éster de ácido ftálico que se usa comprende al menos 5 átomos de carbono y puede ser distinto o igual. Preferiblemente, el grupo alcoxi del éster de ácido ftálico que se usa comprende al menos 8 átomos de carbono. Más preferiblemente, los grupos alcoxi R_1' y R_2' son iguales.

[0081] Todavía más preferiblemente se usa 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 diisodecilo (DIDP) y ftalato de ditridecilo (DTDP), y con la máxima preferencia 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.

[0082] Cuando se añade el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es muy probable que se produzca un aducto de todos los componentes.

[0083] Este aducto es entonces transesterificado a una temperatura de más de 100°C y ventajosamente de entre 130 y 150°C.

[0084] Al retirarse mediante extracción el residuo catalizador, se obtiene un aducto del soporte titanizado y del dador interno en el cual ha cambiado el grupo derivado del alcohol de éster.

[0085] En caso de que quede suficiente titanio sobre el soporte, el mismo actuará como elemento activo del procatalizador.

[0086] En caso contrario, se repite la titanización después del tratamiento anteriormente indicado a fin de asegurar una suficiente concentración y por consiguiente actividad de titanio.

- 5 [0087] 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.
- [0088] Más preferiblemente, el procatalizador que se usa según la invención ha sido producido usando etanol como alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto dador interno.
- 10 [0089] Todavía más preferiblemente, el catalizador que se usa según la invención es el catalizador BC-1 de Borealis o el catalizador Polytrack 8502, que es suministrado comercialmente por la Grace.
- [0090] En otra realización, 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:
- 15
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}_3\text{R}_4$$
en donde R_3 y R_4 forman en junto un anillo aromático, insaturado o saturado de 5 o 6 miembros, o bien representan independientemente a un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se usa para la preparación de la composición polímera. El compuesto vinílico polimerizado puede actuar como agente nucleante.
- 20 [0091] Con respecto a la modificación del catalizador se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y en particular WO 00/68315 con respecto a las condiciones de reacción que conciernen a la modificación del catalizador, así como con respecto a la reacción de polimerización.
- 25 [0092] Para la producción de las RTPOs con alta fluidez y excelente calidad superficial según la invención, el sistema catalizador que se usa preferiblemente comprende además del procatalizador especial de Ziegler-Natta un cocatalizador organometálico como componente (II). En consecuencia, se prefiere seleccionar el cocatalizador de entre los miembros del grupo que consta de trialquilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.
- 30 [0093] El componente (III) del sistema catalizador que se usa es un dador externo representado por la fórmula
$$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{NR}^x\text{R}^y)$$
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.
- 35 [0094] R^x y R^y se seleccionan independientemente de entre los miembros del grupo que consta de un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R^x y R^y sean seleccionados independientemente 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. Más preferiblemente ambos R^x y R^y son iguales, y aun más preferiblemente ambos R^x y R^y son un grupo etilo.
- 40 [0095] Con la máxima preferencia, se usa como dador externo dietilaminotrietoxisilano.
- [0096] El dador externo puede producirse según los métodos que se dan a conocer en la EP 1 538 167.
- 50 [0097] La presente invención también aporta un proceso multietápico para producir poliolefinas de reactor usando el sistema catalizador especial que comprende los componentes (I), (II) y (III).
- [0098] Preferiblemente el sistema catalizador que se usa comprende
- 55 a) una composición procatalizadora que comprende titanio, magnesio, cloro y ftalato de dietilo como dador interno, preparada como se ha descrito anteriormente,
- b) dietilaminotrietoxisilano como dador externo y
- c) trietilaluminio como cocatalizador.
- [0099] Un aspecto adicional de la investigación es por consiguiente el uso de un sistema catalizador que comprende
- 60 a) una composición procatalizadora que comprende titanio, magnesio, cloro y ftalato de dietilo como dador interno, preparada como se ha descrito anteriormente,
- b) dietilaminotrietoxisilano como dador externo y
- c) trietilaluminio como cocatalizador
- para producir una poliolefina termoplástica de reactor con alta fluidez y excelente calidad superficial en un proceso multietápico que incluye al menos 3 pasos de polimerización.

- 5 **[0100]** Ventajosamente, con el uso de la anteriormente descrita combinación de un procatalizador especial de Ziegler-Natta y un dador externo representado por la fórmula $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{NR}^x\text{R}^y)$ y sin necesidad alguna de degradar mediante reducción de la viscosidad usando peróxidos puede lograrse directamente un MFR (a 230°C) de la RTPO de más de 20 g/10 min., más preferiblemente de más de 25 g/10 min. y con la máxima preferencia de más de 30 g/10 min.
- 10 **[0101]** Tales altos valores del MFR para las RTPOs pueden lograrse tan sólo mediante degradación con peróxidos usando combinaciones convencionales de procatalizadores de Ziegler-Natta y dadores externos, tales como por ejemplo ZN104 o el procatalizador que se ha descrito anteriormente y dicitlopentildimetoxisilano.
- 15 **[0102]** Debido a tal paso de degradación quedan en el polímero final residuos de peróxido que conducen a una disminución de la pureza y a un incremento de componentes que producen olor.
- 20 **[0103]** Además, usando la anteriormente descrita combinación de procatalizador especial de Ziegler-Natta y dador externo representado por la fórmula $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{NR}^x\text{R}^y)$, es posible alcanzar altos valores del MFR (a 230°C) iguales o superiores a 200 g/10 min. para la matriz de propileno, con considerablemente menores cantidades de finos producidos en comparación con los procesos en los que se usa la combinación de catalizador convencional ZN104 y dicitlopentildimetoxisilano como dador externo.
- 25 **[0104]** Las RTPOs según la invención pueden comprender adyuvantes convencionales, tales como aditivos, cargas y agentes reforzantes o adicionales modificadores de la resistencia al choque.
- 30 **[0105]** Son aditivos opcionales los siguientes: elastómeros, agentes nucleantes, estabilizadores de proceso y termoestabilizadores, estabilizadores UV, agentes deslizantes, agentes antiestática, pigmentos y otros agentes colorantes entre los que se incluye el negro de carbón. En dependencia del tipo de aditivo, estos aditivos pueden ser añadidos en una cantidad de un 0,001 a un 10% en peso sobre la base del peso de la RTPO.
- 35 **[0106]** En una realización preferida, la composición polimérica incluye de un 1 a un 15% en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica, de uno o varios elastómeros. Los ejemplos de elastómeros adecuados incluyen a los miembros del grupo que consta de un copolímero aleatorio de etileno/alfa-olefina, un copolímero aleatorio de etileno/alfa-olefina/polieno no conjugado, un copolímero en bloques hidrogenado y otros polímeros elásticos o mezclas de los mismos. Son elastómeros preferidos los miembros del grupo que consta de copolímeros elastoméricos de etileno-1-octeno.
- 40 **[0107]** En otra realización preferida, la composición polimérica incluye de un 0,05 a un 3% en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica, de uno o varios agentes alfa-nucleantes tales como dibencilidenosorbitol, benzoato sódico, sal sódica metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato (NA-11), hidroxil-bis[2,4,8,10-tetraquis(1,1-dimetiletil)-6-hidroxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxo-fosfocin-6-oxidato] de aluminio (NA-21) y di(alquilbencilideno)sorbitol o mezclas de los mismos. El agente alfa-nucleante se añade habitualmente en pequeñas cantidades de un 0,0001 a un 1% en peso, y más preferiblemente de un 0,001 a un 0,7% en peso. Puesto que el talco puede actuar tanto como agente nucleante como como carga, el mismo puede ser añadido en mayores cantidades. Cuando se le añade en calidad de agente nucleante, el talco es preferiblemente añadido en una cantidad de un 0,05 a un 3% en peso, más preferiblemente de un 0,1 a un 2% en peso, y con la máxima preferencia de menos de un 1% en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica. Pueden encontrarse más detalles acerca de estos agentes nucleantes p. ej. en la WO 99/24479 y en la WO 99/24501.
- 45 **[0108]** Las formulaciones de resina de moldeo que comprenden la RTPO producida según la invención pueden además comprender de un 5 a un 60% en peso de una o varias cargas reforzantes particuladas o fibrosas tales como fibra de vidrio o fibra de carbón, grafito, negro de carbón o cargas tales como arcilla, talco y cargas minerales de las que comúnmente se emplean en el ramo para la fabricación de artículos moldeados y productos extrusionados.
- 50 **[0109]** Es por consiguiente una realización preferida de la presente invención la de añadir de un 5 a un 25% en peso, y preferiblemente de un 5 a un 15% en peso, de una carga inorgánica, y más preferiblemente, de talco.
- 55 **[0110]** En las realizaciones preferidas, los aditivos son añadidos a la RTPO que se recoge del reactor final de la serie de reactores. Preferiblemente, estos aditivos son incorporados por mezcla a la composición antes del proceso de extrusión o bien durante el mismo en un proceso de mezcla de un solo paso. Como alternativa puede hacerse una mezcla madre, en donde la RTPO se mezcla primeramente con tan sólo algunos de los aditivos.
- 60 **[0111]** Para la mezcla puede usarse un aparato amalgamador o mezclador convencional, como p. ej. una mezcladora Banbury, un mezclador de caucho de 2 rodillos, una amasadora Buss-co o una extrusionadora de doble husillo. Los materiales polímeros que se recuperan de la extrusionadora están habitualmente en forma de pellets. Estos pellets son luego preferiblemente sometidos a adicional procesamiento, p. ej. por moldeo por inyección para generar artículos y productos de las RTPOs inventivas.

5 [0112] Las composiciones de RTPO según la invención pueden ser pelletizadas y amalgamadas usando cualesquiera de los de la variedad de métodos de amalgamación y mezcla que son perfectamente conocidos y comúnmente usados en la técnica de la amalgamación de resinas.

10 [0113] Las composiciones de la presente invención se usan preferiblemente para la producción de artículos moldeados, y preferiblemente para la producción de artículos moldeados por inyección. Es aun más preferido el uso para la producción de componentes del automóvil tales como parachoques, deflectores aerodinámicos, guardabarras, paneles de carrocería y tiras parachoques laterales.

15 [0114] La presente invención también aporta artículos que comprenden las RTPOs inventivas con alta fluidez y excelente calidad superficial. Preferiblemente, estos artículos se fabrican mediante moldeo por inyección.

[0115] Sorprendentemente se descubrió que los artículos moldeados fabricados con las resinas de RTPO preparadas según la invención presentan una excelente calidad superficial.

20 [0116] La calidad superficial de las piezas moldeadas por inyección, que se determina según el procedimiento que se describe en la parte experimental, debe ser "excelente", es decir que resuelven el problema que subyace a la presente invención tan sólo las composiciones polímeras que puedan ser moldeadas por inyección sin presentar marca de flujo alguna.

Ejemplos:

Métodos:

Índice de Fusión

25 [0117] A no ser que se especifique otra cosa, el índice de fusión se mide como el MFR según la norma ISO 1133 (a 230°C, bajo una carga de 2,16 kg) para polipropileno, y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por consiguiente de la procesabilidad, del polímero. Cuanto más alto es el índice de fusión, tanto más baja es la viscosidad del polímero.

30 [0118] El contenido de comonómeros fue medido con espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con resonancia magnética nuclear de ¹³C (¹³C-NMR). Al medir el contenido de etileno en polipropileno, se preparó mediante prensado en caliente una película delgada de la muestra (con un espesor de aproximadamente 250 µm). El área del pico de absorción de -CH₂- (a 800-650 cm⁻¹) fue medida con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El método fue calibrado mediante los datos del contenido de etileno medidos mediante ¹³C-NMR.

35 [0119] El módulo de elasticidad a la flexión fue medido según la norma ISO 178 usando probetas moldeadas por inyección como las descritas en la norma EN ISO 1873-2 (de 80 x 10 x 4 mm).

Solubles en xileno

40 [0120] La fracción soluble en xileno (XS) como la que se define y describe en la presente invención fue determinada de la manera siguiente: Se disuelven 2,0 g del polímero bajo agitación en 250 ml de p-xileno a 135°C. Después de 30 minutos, se dejó que la solución se enfriase por espacio de 15 minutos a temperatura ambiente, y luego se la dejó en reposo por espacio de 30 minutos a 25 ± 0,5°C. La solución fue filtrada con papel filtro al interior de dos matraces de 100 ml. La solución del primer recipiente de 100 ml fue evaporada en flujo de nitrógeno y el residuo fue secado bajo vacío a 90°C hasta alcanzarse un peso constante. La fracción (el porcentaje) soluble en xileno puede determinarse de la manera siguiente:

$$XS\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1),$$

45 en donde m₀ indica la cantidad inicial de polímero (gramos), m₁ define el peso de residuo (gramos), v₀ define el volumen inicial de solvente tomado (250 mililitros) y v₁ define el volumen de la alícuota tomada para la determinación (muestra analizada; 100 mililitros).

50 [0121] El valor de la viscosidad intrínseca (IV) aumenta con el peso molecular de un polímero. Los valores de la IV fueron medidos según la norma DIN EN ISO 1628-1 en decalina a 135°C.

55 [0122] El módulo de elasticidad a la tracción fue medido según la norma ISO 527-3 a una velocidad de 1 mm/min. y a 23°C. Se usaron probetas de ensayo como las descritas en la norma EN ISO 1873-2 (de 80 x 10 x 4 mm).

60 [0123] La resistencia al choque con probeta entallada según Charpy (NIS) fue medida según la norma ISO 179/1eA a +23°C, a 0°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).

5 [0124] La **contracción** fue medida según una norma interna usando placas moldeadas por inyección de 150 x 80 x 2 mm. Las mediciones fueron llevadas a cabo tras la inyección y tras acondicionamiento a temperatura ambiente por espacio de al menos 96 h en la dirección de flujo y perpendicularmente a la dirección de flujo. Se usaron las condiciones siguientes para el moldeo por inyección: tiempo de inyección: 3 seg., temperatura de la masa fundida: 240°C, temperatura del molde: 50°C, presión de permanencia: de 73 a 23 bares en 10 pasos, tiempo de permanencia: 10 seg., tiempo de enfriamiento: 20 seg.

10 [0125] Los **finos** se determinaron tamizando el polvo de polímero según la norma ASTM D1921-06. El conjunto de tamices constaba de tamices que tenían unas aberturas de 4,000 mm, 2,800 mm, 2,000 mm, 1,400 mm, 1,000 mm, 0,500 mm, 0,180 mm, 0,106 mm y 0,053 mm.
El polvo que pasó el tamiz de 0,180 mm fue considerado como finos.
Se usó óxido de cinc como agente antiestática.

15 Ejemplo 1: Preparación de la resina base según la invención

[0126] La resina base fue producida en una instalación que tenía un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle y dos reactores de lecho fluido con gas conectados en serie. El catalizador que se usó en la polimerización fue preparado según la WO 92/19653 con DOP como ftalato de dialquilo de fórmula (I) y etanol como alcohol, el cocatalizador fue trietilaluminio (TEA), y como dador externo (D) se usó dietilaminotrietoxisilano.

20 [0127] Tras un primer paso de prepolimerización el sistema catalizador fue aportado al reactor de lechada, donde se llevó a cabo la polimerización de la fase matriz de homopolímero de polipropileno. El reactor de bucle de fase de lechada iba entonces seguido de un primer reactor de fase gaseosa en serie, en el cual fue producida una primera fase dispersa de caucho elastomérico mediante copolimerización de propileno con comonómero de etileno. La temperatura de polimerización en el reactor de bucle de fase de lechada era de 62°C, mientras que la temperatura en el primer reactor de fase gaseosa era de 80°C. Tras transferencia a un segundo reactor de fase gaseosa fue producido el segundo copolímero de etileno/propileno. La temperatura de trabajo en el segundo reactor de fase gaseosa era de 80°C.

30 [0128] La división entre el reactor de bucle, el 1^{er} GPR y el 2^o GPR fue la siguiente: 70,5%:17,0%:12,5%

Condiciones de reacción

35 1) Prepolimerización

[0129]

T [°C]	20
TEA/D [g/g]	3
TEA/C ₃ [g/kg]	0,20

2) Bucle

45 [0130]

T reactor [°C]	62
Presión [bares]	34
MFR [g/10 min.]	253
H ₂ [ppm]	8800
C ₂ [% en peso]	0,0
XS [% en peso]	2,5

3) 1^{er} Reactor de fase gaseosa

55 [0131]

T reactor [°C]	80
Presión [bares]	12
C ₂ [% en peso]	8,0
H ₂ /C ₂ [moles/moles]	0,022
C ₂ /C ₂ +C ₃ [% molar/%molar]	0,270
C ₃ /EPR [% en peso]	59,5
IV/XS [dl/g]	3,64
MFR [g/10 min.]	77
XS [% en peso]	17,8

4) 2^o Reactor de fase gaseosa

[0132]

	T reactor [°C]	80
	Presión [bares]	12
5	C ₂ [% en peso]	20,3
	H ₂ /C ₂ [moles/moles]	0,28
	C ₂ /C ₂ +C ₃ [% molar/%molar]	0,670
	C ₃ /EPR [% en peso]	48,5
10	IV/XS [dl/g]	2,81
	MFR [g/10 min.]	38,0
	XS [% en peso]	23,2

[0133] Los valores para C₃/EPR, IV/XS, MFR y XS del producto del 2º reactor de fase gaseosa son valores totales para la RTPO final.

[0134] Puesto que la IV del EPR producido en el 2º reactor de fase gaseosa (IV/XS_(EPR 2º GPR)) no puede ser medida directamente, la misma ha sido calculada usando la fórmula siguiente:

$$IV/XS_{(EPR\ 2^\circ\ GPR)} = [(IV_{total} \times W_{total}) - (IV_{(EPR\ 1^\circ\ GPR)} \times W_{1^\circ\ GPR})] / W_{2^\circ\ GPR}$$

[0135] Donde:

IV_{total} es la IV de la fracción soluble en xileno de la composición final

W_{total} = 100% del EPR [la suma de las divisiones de polímero para el 1º y el 2º reactor de fase gaseosa (17% + 12,5% = 29,5%) representa el total de EPR (el 100% del EPR) producido]

IV_(EPR 1º GPR) es la IV de la fracción soluble en xileno producida en el 1º reactor de fase gaseosa

W_{1º GPR} es el porcentaje de EPR producido en el 1º reactor de fase gaseosa sobre la base del 100% del EPR [(17% división del polímero para el 1er GPR X 100% del EPR total)/29,5% suma de las divisiones de polímero para el 1er y el 2º GPR]

W_{2º GPR} es el porcentaje de EPR producido en el 2º reactor de fase gaseosa sobre la base del 100% del EPR [(12,5% división del polímero para el 2º GPR X 100% EPR total)/29,5% suma de las divisiones de polímero para el 1er y el 2º GPR]

[0136] La IV de la fracción soluble en xileno producida en el 2º reactor de fase gaseosa fue por consiguiente de 1,68 dl/g.

[0137] La cantidad de C₃ del EPR producido en el 2º reactor de fase gaseosa (C₃/EPR_(EPR 2º GPR)) ha sido calculada en consecuencia usando la fórmula siguiente:

$$C_3/EPR_{(EPR\ 2^\circ\ GPR)} = [(C_3/EPR_{(total\ X\ W_{total})}) - (C_3/EPR_{(EPR\ 1^\circ\ GPR)} \times W_{1^\circ\ GPR})] / W_{2^\circ\ GPR}$$

[0138] Donde:

C₃/EPR_{total} es la cantidad de C₃ del EPR de la composición final

W_{total} = 100% del EPR [la suma de las divisiones del polímero para el 1º y el 2º reactor de fase gaseosa (17% + 12,5% = 29,5%) representa el total de EPR (100% del EPR) producido]

C₃/EPR_(EPR 1º GPR) es la cantidad de C₃ del EPR producido en el 1º reactor de fase gaseosa

W_{1º GPR} es el porcentaje de EPR producido en el 1º reactor de fase gaseosa sobre la base del 100% del EPR [(17% división del polímero para el 1er GPR X 100% del EPR total)/29,5% suma de las divisiones del polímero para el 1er y el 2º GPR]

W_{2º GPR} es el porcentaje de EPR producido en el 2º reactor de fase gaseosa sobre la base del 100% del EPR [(12,5% división del polímero para el 2º GPR X 100% EPR total)/29,5% suma de las divisiones del polímero para el 1er y el 2º GPR]

[0139] La cantidad de C₃ del EPR producido en el 2º reactor de fase gaseosa fue por consiguiente de un 33,54% en peso.

[0140] Este valor satisface los datos evaluados usando las así llamadas curvas maestras.

[0141] Tales curvas maestras fueron generadas determinando la cantidad de C₃ de un EPR producido en el primer reactor de fase gaseosa de la anteriormente descrita instalación de reactores usando el mismo sistema catalizador como el descrito anteriormente pero distintas relaciones C₂/C₂+C₃, que condujeron a las correspondientes cantidades de C₃ en el EPR. A partir de estas curvas maestras un experto en la materia puede determinar la cantidad de C₃ del EPR producido en el 2º reactor de fase gaseosa usando una especial relación C₂/C₂+C₃.

Ejemplo 2:

[0142] A fin de demostrar el carácter ventajoso del sistema catalizador que se usa según el Ejemplo inventivo 1 en comparación con el sistema catalizador que se usa según la EP 1 600 480 (ZN104 (que es suministrado comercialmente por la LyondellBasell), trietilaluminio como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano como dador externo) con respecto a los finos producidos durante la producción de la matriz de polipropileno, fueron producidas

varias matrices de polipropileno con distinto MFR en la instalación anteriormente descrita y la cantidad de finos producida en el reactor de bucle fue determinada tamizando el polvo de polímero obtenido del reactor de bucle.

[0143] El polvo que pasa un tamiz de 0,180 mm fue considerado como finos.

MFR _{matriz de PP} [g/10 min.]	Tabla 1: % en peso de finos ZN104/DCDMS	Cat. del Ejemplo I/DEATES
50	2,5% en peso	0,9% en peso
100	5,4% en peso	1,2% en peso
250	n.a.	1,4% en peso

5

DCDMS dicitlopentildimetoxisilano
DEATES dietilaminotrietoxisilano
n.a. no aplicable

[0144] Con la combinación de ZN104/DCDMS no fue posible producir una matriz de polipropileno con un MFR de más de 100 g/10 min., y especialmente de 250 g/10 min., debido a la gran cantidad de finos producida, que bloquea el reactor.

Ejemplo 3: Ensayo de la resina base

15

[0145] La resina base (RTPO) fue inicialmente obtenida en forma de polvo.

[0146] La resina junto con un 10% en peso de Tital 15 (talco de la Ankerport) y con un 0,1% de NA11 así como con un 10% en peso de EG8200 (el elastómero Engage®8200 de la DuPont Dow Elastomers) fue pelletizada aportando la mezcla a una extrusora de doble husillo Prism 24 (de la Prism Ltd., de Staffordshire, R.U.). El polímero fue extrusionado a través de una matriz de cordón, y fue enfriado y cortado para así formar pellets.

20

Tabla 2: Propiedades de la RTPO de mezcla	
MFR a 230°C, bajo una carga de 2,16 kg [g/10']	29,2
Módulo de elasticidad a la flexión [MPa]	1281
Módulo de elasticidad a la tracción [MPa]	1229
Resistencia al choque según Charpy NIS (a 23°C) [kJ/m ²]	17,5
Resistencia al choque según Charpy NIS (a 0°C) [kJ/m ²]	8,2
Resistencia al choque según Charpy NIS (a -20°C) [kJ/m ²]	5,5
Contracción longitudinal [%]	0,58
Contracción lateral [%]	0,9

Calidad superficial (piel de tigre)

[0147] Fueron producidas bajo las condiciones que se indican a continuación placas de unas dimensiones de 210 x 189 x 3 mm, a las que se les dio una superficie granuda con un grano VW K50:

Temperatura de la masa fundida:	240°C
Temperatura del molde:	30°C
Presión dinámica:	10 bares hidráulica

30

[0148] La entrada pelicular a todo lo ancho tenía un espesor de 1,4 mm.

[0149] Con las condiciones anteriormente mencionadas fueron producidas 5 placas con distinta velocidad de inyección. Las series de ensayo se hicieron con las siguientes velocidades de avance del husillo:

10, 20, 42, 60 y 75 mm/seg., donde el diámetro del husillo era de 50 mm y los distintos tiempos de inyección fueron de 8, 4, 2, 1,5 y 1 seg.

35

[0150] Las placas fabricadas son enjuiciadas visualmente por un verificador en cuanto a la piel de tigre.

[0151] El nivel de piel de tigre fue valorado mediante un número entre 1 (sin marcas de flujo, "excelente") y 5 (hay una gran área de marcas de flujo, "insuficiente") según la Tabla 3.

40

Tiempo de inyección [seg.]	Tabla 3: Nivel de piel de tigre				
	1	1,5	2	4	8
	1	1	1	1	1

Resultado: Con la RTPO de la presente invención no podían verse marcas de flujo, independientemente de las condiciones de ensayo; y la calidad superficial era excelente en cada caso.

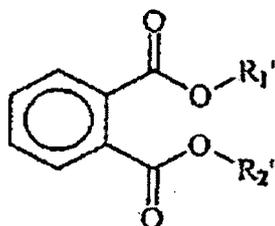
45

REIVINDICACIONES

1. Poliolefinas termoplásticas de reactor con alta fluidez y excelente calidad superficial que comprenden
 5 (A) un 40 - 90% en peso de una matriz de homopolímero o copolímero de propileno con un MFR según la norma ISO 1133 (a 230°C, bajo una carga de 2,16 kg) de ≥ 200 g/10 min., y
 (B) un 2 - 30% en peso de un copolímero elastomérico de etileno-propileno que tiene una viscosidad intrínseca IV (según la norma ISO 1628, con decalina como solvente) de $\leq 2,8$ dl/g y un contenido de etileno de > 50 a un 80% en peso, y
 10 (C) un 8 - 30% en peso de un copolímero elastomérico de etileno-propileno que tiene una viscosidad intrínseca IV (según la norma ISO 1628, con decalina como solvente) de 3,0-6,5 dl/g y un contenido de propileno de un 50 a un 80% en peso,
 siendo las poliolefinas termoplásticas de reactor obtenibles mediante un proceso de polimerización multietápico con al menos 3 pasos de polimerización en presencia de un sistema catalizador que comprende
 15 (I) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico y
 (II) un cocatalizador organometálico y
 (III) un dador externo representado por la fórmula

$$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{NR}^x\text{R}^y)$$
 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.
2. Poliolefinas termoplásticas de reactor según la reivindicación 1, en donde la matriz de propileno (A) es un homopolímero de propileno.
- 25 3. Poliolefinas termoplásticas de reactor según la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas por el hecho de que** adicionalmente contienen
 (a) de un 5 a un 15% en peso, sobre la base del peso de la composición polímera, de una carga inorgánica, o
 (b) de un 1 a un 15% en peso, sobre la base del peso de la composición polímera, de un elastómero, o
 30 (c) de un 0,05 a un 3% en peso, sobre la base del peso de la composición polímera, de agentes alfa-nucleantes, o mezclas de los mismos.
4. Poliolefinas termoplásticas de reactor según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por el hecho de que** el MFR (a 230°C, bajo una carga de 2,16 kg) según la norma ISO 1133 de la poliolefina termoplástica de reactor es de más de 20 g/10 min.
- 35 5. Uso de un sistema catalizador que comprende
 (I) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico, y
 (II) un cocatalizador organometálico, y
 40 (III) un dador externo representado por la fórmula

$$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{NR}^x\text{R}^y)$$
 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
 para la producción de poliolefinas termoplásticas de reactor con alta fluidez y excelente calidad superficial que comprenden
 45 (A) un 40 - 90% en peso de una matriz de homopolímero o copolímero de propileno con un MFR según la norma ISO 1133 (a 230°C, bajo una carga de 2,16 kg) de ≥ 200 g/10 min. y
 (B) un 2 - 30% en peso de un copolímero elastomérico de etileno-propileno que tiene una viscosidad intrínseca IV (según la norma ISO 1628 con decalina como solvente) de $\leq 2,8$ dl/g y un contenido de etileno de > 50 a un 80% en peso y
 50 (C) un 8 - 30% en peso de un copolímero elastomérico de etileno-propileno que tiene una viscosidad intrínseca IV (según la norma ISO 1628 con decalina como solvente) de 3,0-6,5 dl/g y un contenido de propileno de un 50 a un 80% en peso,
 en un proceso de polimerización multietápico con al menos 3 pasos de polimerización.
- 55 6. Uso de un sistema catalizador según la reivindicación 5, en donde el procatalizador (I) ha sido preparado
 (a) haciendo que un aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión de MgCl_2 y un alcohol de C_1 - C_2 reaccione con TiCl_4 ,
 60 (b) haciendo que el producto de la etapa (a) reaccione con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



(I)

en donde R_1' y R_2' son independientemente al menos un alquilo de C_5 bajo condiciones en las que tenga lugar una transesterificación entre dicho alcohol de C_1 a C_2 y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el dador interno,

(c) lavando el producto de la etapa (b), o bien

(d) opcionalmente haciendo que el producto del paso (c) reaccione con $TiCl_4$.

7. Uso de un sistema catalizador según la reivindicación 6, **caracterizado por el hecho de que** el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es ftalato de dioctilo, y de que el alcohol de C_1 a C_2 es etanol.
8. Uso de un sistema catalizador según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 5 a 7, en donde el procatalizador de Ziegler-Natta (I) se usa en presencia de un cocatalizador organometálico (II) seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de trialkilaluminio, cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.
9. Uso de un sistema catalizador según la reivindicación 8, **caracterizado por el hecho de que** el cocatalizador es trietilaluminio.
10. Uso de un sistema catalizador según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 5 a 9, en donde el procatalizador de Ziegler-Natta se usa en presencia de dietilaminotrietoxisilano como dador externo.
11. Proceso para producir poliolefinas termoplásticas de reactor según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por el hecho de que** el proceso es un proceso multietápico que comprende ya sea una combinación de un reactor de bucle y dos o tres reactores de fase gaseosa o bien una combinación de dos reactores de bucle y dos reactores de fase gaseosa en serie.
12. Proceso según la reivindicación 11, que comprende los pasos de:
 - producir una matriz polímera de polipropileno (A) usando un sistema catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, que comprende el procatalizador de Ziegler-Natta (I), un dador externo (III) y el cocatalizador (II) en al menos un reactor de lechada,
 - transferir el producto del reactor de lechada a un primer reactor de fase gaseosa (1^{er} GPR),
 - producir un primer copolímero de etileno/propileno en la matriz polímera en presencia del sistema catalizador en dicho 1^{er} GPR,
 - transferir el producto del primer reactor de fase gaseosa a un segundo reactor de fase gaseosa (2^o GPR),
 - producir un segundo copolímero de etileno/propileno en la matriz polímera en presencia del sistema catalizador en dicho 2^o GPR, y
 - recuperar el producto polímero para su adicional procesamiento, teniendo dichas mezclas de etileno/propileno 1^a y 2^a distintas relaciones composicionales, de forma tal que se obtiene una composición de caucho bimodal.
13. Proceso según la reivindicación 11, que comprende los pasos de:
 - producir una matriz polímera de polipropileno (A) usando un sistema catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, que comprende el procatalizador especial de Ziegler-Natta (I), un dador externo (III) y el cocatalizador (II) en al menos un reactor de lechada,
 - transferir el producto del reactor de lechada a un primer reactor de fase gaseosa (1^{er} GPR),
 - en donde el producto del reactor de lechada es polimerizado adicionalmente en presencia del sistema catalizador en dicho 1^{er} GPR,
 - transferir el producto del primer GPR a un segundo reactor de fase gaseosa (2^o GPR),
 - producir un copolímero de etileno/propileno en la matriz polímera en presencia de sistema catalizador en dicho 2^o GPR,

- transferir el producto del 2º GPR a un tercer reactor de fase gaseosa (3º GPR) y producir un segundo copolímero de etileno/propileno en la matriz polímera en presencia de sistema catalizador en dicho 3º GPR, y
- recuperar el producto polímero para su adicional procesamiento,
teniendo dichas mezclas de etileno/propileno 1ª y 2ª distintos contenidos de etileno y distintas viscosidades intrínsecas, de forma tal que se obtiene una composición de caucho bimodal.

5

14. Uso de poliolefinas termoplásticas de reactor con alta fluidez y excelente calidad superficial según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para la producción de artículos moldeados por inyección para componentes del automóvil.

10

15. Artículos moldeados producidos mediante las poliolefinas termoplásticas de reactor según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4.