



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 542 435

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01) C08F 2/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 29.11.2012 E 12194764 (2)
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 06.05.2015 EP 2738214
- (54) Título: Modificador del defecto de rayas de tigre
- (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **05.08.2015**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

TRANNINGER, MICHAEL; GRESTENBERGER, GEORG; SANDHOLZER, MARTINA; SCHWARZENBERGER, SIMON; KAHLEN, SUSANNE y POTTER, GREGORY

(74) Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

DESCRIPCIÓN

Modificador del defecto de rayas de tigre

5 [0001] La presente invención se refiere a un nuevo copolímero de propileno heterofásico que reduce significativamente las marcas de flujo de artículos moldeados por inyección que contienen dicho nuevo copolímero. Además, la invención se refiere a composiciones así como a artículos moldeados por inyección que comprenden dicho nuevo copolímero de propileno heterofásico. Finalmente, la invención se refiere al uso del copolímero de propileno heterofásico para reducir las marcas de flujo en artículos moldeados por invección.

[0002] El polipropileno es el material elegido en muchas aplicaciones en la medida en la que se puede personalizar para los fines específicos que se requieran. Por ejemplo, los polipropilenos heterofásicos se usan ampliamente en la industria

del automóvil (por ejemplo, en aplicaciones de parachoques) ya que combinan una buena rigidez con un 15

20

10

comportamiento razonable de resistencia al impacto. 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 etileno-propileno-monómero diénico (EPDM). En la industria del automóvil, dichas clases de polipropileno heterofásico contienen con bastante frecuencia una cantidad de aproximadamente un 30% en peso de caucho de copolímero de propileno, que normalmente se produce de forma directa en uno o dos reactores de fase gaseosa o se adiciona externamente a la matriz por medio de una etapa de composición. No obstante, con bastante frecuencia, dicho material heterofásico presenta un aspecto deficiente si se moldea por invección, es decir, presenta marcas de flujo no deseadas. La aparición de marcas de flujo en la superficie de piezas moldeadas por inyección se conoce desde hace años. Aunque este defecto de la superficie no representa un problema para aplicaciones de gama baja o aplicaciones con una etapa de acabado adicional de la superficie, tal como una etapa de pintado, no es deseable en aplicaciones tales como salpicaderos o parachoques no pintados en automoción.

25

[0003] Por consiguiente, se desea hallar una solución para producir artículos moldeados por inyección sin marcas de flujo. Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un polímero que reduzca las marcas de flujo en sistemas moldeados por invección.

30

[0004] El hallazgo de la presente invención es proporcionar un sistema heterofásico con una relación equilibrada de comonómeros/viscosidad intrínseca en la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del mismo.

35

[0005] Por consiguiente, la presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásico (HECO1) que comprende un homopolímero de propileno (H-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E), en donde

(a) dicho homopolímero de propileno (H-PP) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre por encima de 70 y 300 g/10 min;

40

(b) la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) tiene una viscosidad intrínseca, determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), en el intervalo de entre más de 4,0 y por debajo de 12,0 dl/g; y

(c) el contenido de comonómeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de entre el 20,0 y el 60,0% en peso:

45

en donde además

50

(d) la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) cumple la inecuación (I)

$$0.30 \ge \left(0.241 \times \frac{\epsilon}{\epsilon_{0.0890}}\right) \left(1.14 \times \frac{B}{dt \cdot G}\right)$$
 (I)

en donde

C es el contenido de comonómeros, en % en peso, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1), y

55

IV es la viscosidad intrínseca, en dl/q, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1).

60

[0006] Alternativamente, la presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásico (HECO1) que comprende un homopolímero de propileno (H-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E), en donde

(a) los insolubles en xileno en frío (XCI) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) tienen un índice de fluidez MFR2 (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre por encima de 70 y 300 g/10 min:

- (b) la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) tiene una viscosidad intrínseca, determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), en el intervalo de entre más de 4,0 y por debajo de 12,0 dl/g; y
- (c) el contenido de comonómeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de entre el 20,0 y el 60,0% en peso;

en donde además

(d) la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) cumple la inecuación (I)

$$0.30 \ge \left(0.241 \times \frac{c}{\% paso}\right) - \left(1.14 \times \frac{lV}{dV/g}\right) \tag{I}$$

en donde

5

10

15

35

40

45

50

55

60

- C es el contenido de comonómeros, en % en peso, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1), y
- IV es la viscosidad intrínseca, en dl/g, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1).
- [0007] Preferentemente, la composición de polipropileno heterofásico (HECO 1) según se ha definido anteriormente en las dos realizaciones tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre por encima de 3 y 55 g/10 min.
- [0008] Con una composición de polipropileno heterofásico (HECO1) del tipo mencionado, se pueden proporcionar composiciones con las cuales se pueden producir artículos moldeados por inyección que no tienen casi marcas de flujo. Así, la presente invención se refiere también a una composición que comprende una poliolefina (PO), la presente composición de polipropileno heterofásico (HECO 1), y opcionalmente una sustancia de carga inorgánica (F), en donde la relación en peso entre la poliolefina (PO) y la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) [PO/HECO1] está en el intervalo de entre 2/1 y 8/1, y en donde además la poliolefina (PO) no es la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) según se define en la presente invención.
 - **[0009]** Además, la presente invención se refiere a un artículo moldeado por inyección que comprende la presente composición de polipropileno heterofásico (HECO1), más preferentemente que comprende una composición según se ha definido en el párrafo anterior. El artículo moldeado por inyección es preferentemente un artículo de automoción.
 - [0010] Finalmente, la presente invención se refiere al uso de la presente composición de polipropileno heterofásico (HECO1) en una composición que comprende, además de dicha composición de polipropileno heterofásico (HECO1), una poliolefina (PO) y opcionalmente una sustancia de carga inorgánica (F) para reducir marcas del flujo de artículos moldeados por inyección realizados a partir de dicha composición, con la condición de que la poliolefina (PO) no sea la presente composición de polipropileno heterofásico (HECO1).

[0011] A continuación se describe más detalladamente la presente invención.

Copolímero de propileno heterofásico (HECO1)

[0012] Es un componente esencial de la presente invención el copolímero de propileno heterofásico (HECO1).

[0013] El copolímero de propileno heterofásico (HECO1) de la presente invención comprende un homopolímero de propileno (H-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E), en donde

- (a) dicho homopolímero de propileno (H-PP) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre por encima de 70 y 300 g/10 min;
- (b) la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) tiene una viscosidad intrínseca, determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), en el intervalo de entre más de 4.0 y por debaio de 12.0 dl/g; y
- (c) el contenido de comonómeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de entre el 20,0 y el 60,0% en peso;

en donde además

(d) la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) cumple la inecuación (I)

$$0.30 \ge \left(0.241 \times \frac{c}{v_0 \, mso}\right) \left(1.14 \times \frac{lv}{dt/g}\right)$$
 (1)

en donde

5

15

20

25

30

35

- C es el contenido de comonómeros, en % en peso, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1), y
- IV es la viscosidad intrínseca, en dl/g, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1).
- [0014] Alternativamente, la presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásico (HECO1) que comprende un homopolímero de propileno (H-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E), en donde
 - (a) los insolubles en xileno en frío (XCI) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) tienen un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre por encima de 70 y 300 g/10 min:
 - (b) la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) tiene una viscosidad intrínseca, determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), en el intervalo de entre más de 4.0 y por debaio de 12.0 dl/g; y
 - (c) el contenido de comonómeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de entre el 20,0 y el 60,0% en peso;

en donde además

(d) la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) cumple la inecuación (I)

$$0.30 \ge \left(0.241 \times \frac{\epsilon}{\epsilon_{0.0650}}\right) \quad \left(1.14 \times \frac{t^{\nu}}{dt/g}\right) \tag{I}$$

en donde

- C es el contenido de comonómeros, en % en peso, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1), y
- IV es la viscosidad intrínseca, en dl/g, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1).
- [0015] A continuación se describen las dos realizaciones conjuntamente.
- **[0016]** La expresión copolímero de propileno heterofásico se interpreta tal como se conoce en el sector técnico. Por consiguiente, el propileno heterofásico comprende una matriz polimérica, tal como un polipropileno (semi)cristalino, en el cual se dispersa el material amorfo, tal como un copolímero de propileno elastomérico.
- 40 [0017] Así, la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) comprende una matriz (M) que es un homopolímero de propileno (H-PP) y, dispersado en la misma, el copolímero de propileno elastomérico (E). Así, la matriz (M) contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no forman parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). El término "inclusión" según esta invención indicará preferentemente que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico (HECO1), dichas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, tales como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis dinámico mecánico térmico (DMTA). Específicamente en el DMTA se puede identificar la presencia de una estructura multifásica por la presencia de por lo menos dos temperaturas de transición vítrea diferenciadas.
- [0018] Tal como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO1) comprende un homopolímero de propileno (H-PP). Dicho homopolímero de propileno (H-PP) constituye una matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1).
- [0019] En la medida en la que el homopolímero de propileno (H-PP) es prácticamente insoluble en xileno en frío y el copolímero de propileno elastomérico (E) es predominantemente soluble en xileno en frío, las propiedades de los insolubles en xileno en frío (XCI) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) y del homopolímero de propileno (H-PP) son bastante similares.
- [0020] Por consiguiente, los insolubles en xileno en frío (XCI) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) y el homopolímero de propileno (H-PP) tienen un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre por encima del 70 y 300 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre por encima de 90 y 300 g/10 min, más preferentemente entre por encima de 95 y 290 g/10 min.

[0021] El homopolímero de propileno (H-PP) puede ser monomodal o multimodal, por ejemplo bimodal, en su fracción de peso molecular.

- [0022] En caso de que el homopolímero de propileno (H-PP) sea multimodal, por ejemplo, bimodal, en cuanto a su peso molecular, el mismo comprende por lo menos dos fracciones, preferentemente está compuesto por dos fracciones, siendo las fracciones una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2). Preferentemente, las dos fracciones difieren en el índice de fluidez MFR2 (230°C). Por consiguiente, se valora que la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) difiera en un índice de fluidez MFR2 (230°C) de por lo menos 10 g/10 min, más preferentemente en por lo menos 20 g/10 min, todavía más preferentemente en un intervalo de entre 10 y 50 g/10 min, aún más preferentemente en un intervalo de entre 20 y 40 g/10 min, con respecto a la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2). Preferentemente, el índice de fluidez MFR2 (230°C) de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) es mayor que el índice de fluidez MFR2 (230°C) de la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2).
- [0023] La expresión homopolímero de propileno usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que está compuesto sustancialmente por, concretamente, más de un 99,5% en peso, todavía más preferentemente al menos un 99,7% en peso, tal como al menos un 99,8% en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida, en el homopolímero de propileno son detectables solamente unidades de propileno.
- [0024] El copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) principalmente influye en las propiedades y la cantidad de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Por consiguiente, en una primera aproximación, las propiedades del copolímero de propileno elastomérico (E) se pueden equiparar a las propiedades de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1). No obstante, en realizaciones preferidas, la cantidad de copolímero de propileno elastomérico (E) es mayor que el contenido total de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1).
 - [0025] Por consiguiente, la cantidad de copolímero elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) preferentemente está por debajo del 40,0% en peso, más preferentemente por debajo del 38,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 15,0% y el 40,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 17,0 y por debajo del 38,0% en peso.

30

35

50

- [0026] Por otro lado, la cantidad de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) preferentemente está por debajo del 35,0% en peso, más preferentemente por debajo del 32,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 11,0% y el 35,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 15,0 y el 32,0% en peso.
- [0027] El copolímero de propileno elastomérico (E) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α-olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α-olefinas C₄ a C₁₀, por ejemplo, 1-buteno y/ó 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, especialmente está compuesto por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende además de propileno unidades obtenibles a partir de etileno y/ó 1-buteno. Así, en una realización especialmente preferida, la fase de copolímero de propileno elastomérico (E) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente, es decir, es un caucho de propileno-etileno (EPR).
 - [0028] El contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, del copolímero de propileno elastomérico (E) sobre la base del peso total del copolímero de propileno elastomérico (E) preferentemente no es superior al 65,0% en peso, más preferentemente no es superior al 40,0% en peso, todavía más preferentemente está en el intervalo de entre el 10,0 y el 65,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre más del 12,0 y del 40,0% en peso, aún todavía más preferentemente en el intervalo de entre más del 15,0 y el 39,0% en peso.
 - [0029] A su vez, se prefiere que el contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) no sea superior al 60,0% en peso, todavía más preferentemente no superior al 45,0% en peso, todavía más preferentemente no superior al 38,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 20,0 y el 60,0% en peso, aún todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 20,0 y el 38,0% en peso.
- [0030] Adicionalmente, se requiere que el peso molecular de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) esté en un intervalo específico. Por consiguiente, se valora que la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) tenga una viscosidad intrínseca (IV), determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), en el intervalo de entre más de

4.0 y por debajo de 12.0 dl/q, más preferentemente en el intervalo de entre 4.4 y 11,5 dl/q, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 4,8 y 11,0 dl/g.

[0031] Un aspecto esencial de la presente invención es que la viscosidad intrínseca (IV) y el contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, de la fracción de solubles en xileno en frío del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) estén en concordancia mutua. Por consiguiente, se requiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO1) cumpla la inecuación (I), preferentemente la inecuación (Ia), más preferentemente la inecuación (Ib), todavía más preferentemente la inecuación (Ic), aún más preferentemente la inecuación (Id), aún todavía más preferentemente la inecuación (Id),

10
$$0.30 \ge \left(0.241 \times \frac{c}{0.5 \, paso}\right) - \left(1.14 \times \frac{IV}{dVg}\right)$$

$$0.25 \ge \left(0.241 \times \frac{c}{0.5 \, paso}\right) - \left(1.14 \times \frac{IV}{dVg}\right)$$

$$0.00 \ge \left(0.241 \times \frac{c}{0.5 \, paso}\right) - \left(1.14 \times \frac{IV}{dVg}\right)$$

$$-0.50 \ge \left(0.241 \times \frac{c}{0.5 \, paso}\right) - \left(1.14 \times \frac{IV}{dVg}\right)$$

$$-1.20 \ge \left(0.241 \times \frac{c}{0.5 \, paso}\right) - \left(1.14 \times \frac{IV}{dVg}\right)$$

$$0.00 \ge \left(0.241 \times \frac{e}{v_{e} p \pi \epsilon o}\right) \left(1.14 \times \frac{N}{d \cdot \log}\right) \tag{1b}$$

(l) (la)

$$-0.50 \ge \left(0.241 \times \frac{c}{\% \text{ pero}}\right) - \left(1.14 \times \frac{IV}{dM/y}\right) \qquad \text{(Ic)}$$

$$-1,20 \ge \left(0,241 \times \frac{c}{c_{0yyayu}}\right) - \left(1,14 \times \frac{lV}{dl/y}\right) \qquad (\text{Id})$$

en donde

5

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

C es el contenido de comonómeros, en % en peso, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1), y

IV es la viscosidad intrínseca, en dl/g, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1).

[0032] Tal como puede deducirse a partir de las inecuaciones anteriores, los valores del contenido de comonómeros y la viscosidad intrínseca se usan sin dimensiones ya que los mismos se dividen por la unidad respectiva, es decir, por "% en peso" y "dl/g", respectivamente.

[0033] Además, se prefiere que el copolímero de propileno elastomérico (E) tenga una distribución de pesos moleculares bastante amplia. Así, se prefiere que la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) se caracterice por una distribución de pesos moleculares bastante alta (Mw/Mn). Preferentemente, la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) tiene una distribución de pesos moleculares

[0034] (Mw/Mn) de por lo menos 3,5, más preferentemente por lo menos 3,8 y todavía más preferentemente por lo menos 4,0. Por otro lado, la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) no debería ser demasiado amplia. Por lo tanto, se prefiere que la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) sea inferior a 10,0, más preferentemente inferior a 8,0. Por ejemplo, la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) está entre 3,5 y 10,0, más preferentemente entre 3,8 y 8,0, aún más preferentemente entre 4,0 y 7,0.

[0035] Preferentemente, la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre por encima de 3 y 55 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre por encima de 3 y 51 g/10 min.

[0036] Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) comprende el homopolímero de propileno (H-PP1) y el copolímero de propileno elastomérico (E). Por consiguiente, los comonómeros de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) son preferentemente los mismos que para el copolímero de propileno elastomérico (E). Así, la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) comprende, aparte de comonómeros de propileno tales como etileno y/o α-olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α-olefinas C₄ a C₁₀, por ejemplo, 1-buteno y/ó 1-hexeno. Preferentemente, la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) comprende, especialmente está compuesta por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto por etileno, 1buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) comprende, además de propileno, unidades obtenibles a partir de etileno y/ó 1-buteno. Así, en una realización especialmente preferida, la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) comprende unidades obtenibles solamente a partir de etileno y propileno.

[0037] El contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) preferentemente es inferior al 20,0% en peso, más preferentemente no superior al 16,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 3,5 y el 16,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre más del 4,0 y el 14,5% en peso.

[0038] La composición de polipropileno heterofásico (HECO1) según se define en la presente invención puede contener hasta un 5,0% en peso de aditivos, tales como agentes α-nucleantes y antioxidantes, así como agentes de deslizamiento y agentes antibloqueantes. Preferentemente, el contenido de aditivos es inferior al 3,0% en peso, por ejemplo inferior al 1,0% en peso.

[0039] Preferentemente, la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) comprende un agente α -nucleante. Aún más preferentemente, la presente invención está libre de agentes β -nucleantes. Por consiguiente, el agente α -nucleante se selecciona preferentemente del grupo compuesto por

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, y
- (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol C_1 - C_8 -alquilsustituidos, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol), o derivados de nonitol no sustituidos, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y
- (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis (4, 6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio o hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, y
- (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano (según se describe de forma más detallada posteriormente), y
- (v) mezclas de los mismos.

5

10

15

20

25

30

35

50

55

60

[0040] Dichos aditivos están disponibles comercialmente en general y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Hand-book", 5ª edición, 2001, de Hans Zweifel, páginas 871 a 873.

[0041] Preferentemente, la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) contiene hasta un 5% en peso del agente α-nucleante. En una realización preferida, la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) contiene no más de 200 ppm, más preferentemente entre 1 y 200 ppm, más preferentemente entre 5 y 100 ppm de un agente α-nucleante, en particular seleccionado del grupo compuesto por dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibenciliden sorbitol), derivado de dibenciliden sorbitol, preferentemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

[0042] Se prefiere especialmente que la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) contenga un polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), y/o un polímero de vinilalcano. En una realización específica, la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) contiene un polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), y/o polímero de vinilalcano. Preferentemente, el vinilcicloalcano es polímero de vinilciclohexano (VCH) que se introduce en la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) mediante la tecnología BNT.

[0043] La presente composición de polipropileno heterofásico (HECO1) se obtiene preferentemente mediante un proceso específico. Por consiguiente, la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) se obtiene preferentemente por un proceso de polimerización secuencial en el primer reactor (1^{er} R) y opcionalmente el homopolímero de propileno (H-PP) se produce en un segundo reactor (2º R), mientras que el copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) se obtiene en el tercer reactor (3^{er} R).

[0044] La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) se produce en por lo menos dos reactores, preferentemente en tres reactores, conectados en serie. Por consiguiente, el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor (1er R), un segundo reactor opcional (2º R) y un tercer reactor (3er R). La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en caso de que el proceso esté compuesto por tres reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso total comprenda, por ejemplo, una etapa de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. La expresión "está compuesto por" es únicamente una formulación cerrada teniendo en cuenta los reactores de polimerización principal.

[0045] Tal como se ha mencionado anteriormente en el primer (1^{er} R) o en los dos primeros reactores (1^{er} y 2º R's) se produce la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (H-PP). En caso de que se usen dos reactores para la preparación del homopolímero de propileno (H-PP), en cada reactor se produce una fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y (H-PP2) las cuales pueden diferir en cuanto al índice de fluidez según se ha indicado anteriormente. Preferentemente, la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) se produce en el primer reactor (1^{er} R) mientras que la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) se produce en el segundo reactor (2º R).

[0046] Preferentemente, la relación en peso entre la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) está entre 20/80 y 80/20, más preferentemente entre 30/70 y 70/30, todavía más preferentemente entre 40/60 y 60/40.

[0047] Después del primer reactor (1^{er} R) o del segundo reactor opcional (2° R), se obtiene la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (H-PP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Esta matriz (M) se transfiere posteriormente al tercer reactor (3^{er} R) en el cual se produce el copolímero de propileno elastomérico (E) y por lo tanto se obtiene el copolímero de propileno heterofásico (HECO1) de la presente invención.

[0048] Preferentemente, la relación en peso entre la matriz (M), es decir el homopolímero de propileno (H-PP), y el copolímero de propileno elastomérico (E) [(M)/(E)] está entre 85/15 y 60/40, más preferentemente entre 83/17 y por debajo de 62/38.

[0049] El primer reactor (1er R) es preferentemente un reactor de suspensión (*slurry*) (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque agitado por lotes, sencillo o continuo o un reactor de bucle que funcione en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que está compuesto por al menos un 60% (peso/peso) de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (LR) (en masa).

[0050] El segundo reactor (2º R) y el tercer reactor (3er R) son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualesquiera reactores mezclados mecánicamente o de lecho fluido. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades del gas de por lo menos 0,2 m/s. De este modo, se valora que el reactor de fase gaseosa sea un reactor de tipo de lecho fluidificado, preferentemente con un agitador mecánico.

[0051] De este modo, en una realización preferida, el primer reactor (1er R) es un reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (2º R) y el tercer reactor (3er R) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso se usan por lo menos dos, preferentemente dos o tres, reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1) y opcionalmente un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) conectado en serie. Si fuera necesario, antes del reactor de suspensión (SR), se coloca un reactor de pre-polimerización.

- [0052] Un proceso preferido de múltiples etapas es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®), descrito, por ejemplo, en la bibliografía de las patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 ó en el documento WO 00/68315.
- 35 **[0053]** Otro proceso adecuado de suspensión–fase gaseosa es el proceso Spheripol[®] de Basell.

5

10

15

20

25

40

45

50

55

60

[0054] Preferentemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (HECO1), según se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (1er R), es decir, el reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 40 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, por ejemplo de 68 a 95 °C.
- la presión está dentro del intervalo de 20 bares a 80 bares, preferentemente entre 40 bares y 70 bares,
- se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí.

[0055] Posteriormente, la mezcla de reacción del primer reactor (1er R) se transfiere al segundo reactor (2º R), es decir, reactor de fase gaseosa (GPR-1), por lo cual las condiciones son preferentemente las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 5 bares a 50 bares, preferentemente entre 15 bares y 35 bares,
- se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí.

[0056] La condición en el tercer reactor (3er R), preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2), es similar al segundo reactor (2º R).

[0057] El tiempo de residencia puede variar en las zonas de los tres reactores.

[0058] En una realización del proceso para producir el copolímero de polipropileno, es decir el copolímero de propileno heterofásico (HECO1), el tiempo de residencia en el primer reactor (1er R), es decir el reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), está en el intervalo de entre 0,2 y 4 horas, por ejemplo, entre 0,3 y 1,5 horas, y el tiempo de residencia en los reactores de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, por ejemplo de 0,5 a 4,0 horas.

[0059] Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida, en condiciones supercríticas, en el primer reactor (1er R), es decir, en el reactor de suspensión (SR), por ejemplo en el reactor de bucle (LR), y/o en modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

- 5 [0060] Preferentemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema de catalizador, según se describe de forma detallada posteriormente, que comprende un procatalizador Ziegler-Natta, un dador externo y opcionalmente un cocatalizador.
- [0061] En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como una polimerización de suspensión, en masa, en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad menor de otros reactivos y, opcionalmente, componentes inertes disueltos en la misma.
 - **[0062]** La reacción de prepolimerización se efectúa típicamente a una temperatura de entre 0 y 50°C, preferentemente de 10 a 45°C, y más preferentemente de 15 a 40°C.
 - **[0063]** La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Así, la presión puede estar entre 20 y 100 bares, por ejemplo entre 30 y 70 bares.
- [0064] Los componentes del catalizador se introducen todos ellos preferentemente en la etapa de prepolimerización. No obstante, cuando el componente del catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se pueden alimentar por separado, es posible que solamente una parte del cocatalizador se introduzca en la fase de prepolimerización y la parte restante en fases posteriores de la polimerización. Además, en tales casos, es necesario introducir una cantidad tan alta de cocatalizador en la fase de prepolimerización de manera que en la misma se obtenga una reacción de polimerización suficiente.
 - **[0065]** En la fase de prepolimerización también es posible adicionar otros componentes. Así, se puede adicionar hidrógeno en la fase de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero tal como es sabido en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.
 - [0066] El control preciso de las condiciones de prepolimerización y de los parámetros de reacción se sitúa dentro de los conocimientos de la técnica.
- [0067] Según la invención, el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (HECO1), se obtiene mediante un proceso de polimerización secuencial, tal como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador Ziegler-Natta y opcionalmente un dador externo, preferentemente un sistema catalizador que comprende tres componentes, a saber, como componente (i) un procatalizador Ziegler-Natta, y opcionalmente como componente (ii) un cocatalizador organometálico y como componente (iii) un dador externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb), preferentemente representado por la fórmula (IIIa).
 - [0068] A continuación se define más detalladamente el catalizador usado.
 - [0069] Preferentemente el componente (i) es un procatalizador Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.
 - [0070] El procatalizador usado según la invención se prepara

15

25

30

45

50

55

60

- a) haciendo reaccionar un aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión, de $MgCl_2$ y un alcohol C_1 - C_2 con $TiCl_4$
- b) haciendo reaccionar el producto de la etapa a) con un dialquilftalato de fórmula (I)

en donde $R^{1'}$ y $R^{2'}$ son independientemente por lo menos un alquilo C_5 en condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol C_1 a C_2 y dicho dialquilftalato de fórmula (I) para formar el dador interno c) lavando el producto de la etapa b) o

d) opcionalmente haciendo reaccionar el producto de la etapa c) con TiCl₄ adicional.

[0071] El procatalizador se produce según se define, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566. El contenido de estos documentos se incluye en la presente a título de referencia.

[0072] En primer lugar, se forma un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol C_1 - C_2 de la fórmula $MgCl_2*nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es 1 a 6. Como alcohol se usa preferentemente etanol.

10 **[0073]** El aducto, que en primer lugar se funde y a continuación se cristaliza por pulverización o se solidifica en emulsión, se usa como portador del catalizador.

[0074] En la siguiente etapa, el aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión, de la fórmula MgCl₂*nROH, en donde R es metilo o etilo, preferentemente etilo, y n es de 1 a 6, se hace entrar en contacto con TiCl₄ para formar un portador titanizado, seguido por las etapas de

· adicionar a dicho portador titanizado

5

15

20

25

35

40

45

- (i) un dialquilftalato de fórmula (I), siendo R^{1'} y R^{2'} independientemente por lo menos un C₅-alquilo, por ejemplo por lo menos un C₅-alquilo, o preferentemente
- (ii) un dialquilftalato de fórmula (I), siendo R¹ y R² iguales y siendo por lo menos un C₅-alquilo, por ejemplo, por lo menos un C₅-alquilo,
- o más preferentemente
- (iii) un dialquilftalato de fórmula (I) seleccionado del grupo compuesto por propilhexilftalato (PrHP), dioctilftalato (DOP), di-iso-decilftalato (DIDP), y ditridecilftalato (DTDP), aún más preferentemente el dialquilftalato de fórmula (I) es un dioctilftalato (DOP), por ejemplo di-iso-octilftalato o dietilhexilftalato, en particular dietilhexilftalato, para formar un primer producto,
- someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, a una temperatura por encima de 100 °C, preferentemente entre 100 y 150 °C, más preferentemente entre 130 y 150 °C, de tal manera que dicho metanol o etanol se transesterifique con dichos grupos éster de dicho dialquilftalato de fórmula (I) para formar preferentemente por lo menos un 80 % molar, más preferentemente un 90 % molar, de la forma más preferente un 95 % molar, de un dialquilftalato de fórmula (II)

O R1 (II)

- siendo R¹ y R² metilo o etilo, preferentemente etilo, siendo el dialquilftalato de fórmula (II) el dador interno y
- recuperar dicho producto de transesterificación como la composición de procatalizador (componente (i)).
- [0075] El aducto de la fórmula MgCl₂*nROH, en donde R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, en una realización preferida se funde y a continuación la masa fundida se inyecta preferentemente por medio de un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, con lo cual el aducto se cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, según se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.
- [0076] Este aducto cristalizado se usa preferentemente como portador del catalizador y se hace reaccionar en el procatalizador útil en la presente invención según se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653. Cuando el residuo de catalizador se elimina mediante extracción, se obtiene un aducto del portador titanizado y el dador interno, en el cual ha cambiado el grupo que deriva del alcohol de éster.
- [0077] En caso de que en el portador quede suficiente titanio, el mismo actuará como elemento activo del procatalizador.

[0078] Si no, la titanización se repite después del tratamiento anterior con el fin de garantizar una suficiente concentración, y por lo tanto actividad, del titanio.

ES 2 542 435 T3

[0079] Preferentemente, el procatalizador usado según la invención contiene un 2,5 % en peso de titanio como mucho, preferentemente un 2,2 % en peso como mucho y más preferentemente un 2,0 % en peso como mucho. El contenido de su dador está preferentemente entre un 4 y un 12 % en peso, y, más preferentemente entre un 6 y un 10 % en peso.

5 **[0080]** Más preferentemente, el procatalizador usado según la invención se ha producido usando etanol en calidad de alcohol, y dioctilftalato (DOP) en calidad de dialquilftalato de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto dador interno.

[0081] Todavía más preferentemente, el catalizador usado según la invención es el catalizador que se describe en la sección de ejemplos; especialmente con el uso de dioctilftalato como dialquilftalato de fórmula (I).

[0082] Para la producción del copolímero de propileno heterofásico (HECO) según la invención, el sistema de catalizador usado comprende preferentemente, además del procatalizador Ziegler-Natta especial, un cocatalizador organometálico en calidad de componente (ii).

[0083] Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador de entre el grupo compuesto por trialquilaluminio, por ejemplo trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

[0084] El componente (iii) del sistema de catalizador usado es un dador externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb). La fórmula (IIIa) se define con

en donde R⁵ representa un grupo alquilo ramificado que tiene entre 3 y 12 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo ramificado que tiene entre 3 y 6 átomos de carbono, o un ciclo-alquilo que tiene entre 4 y 12 átomos de carbono, preferentemente un ciclo-alquilo que tiene entre 5 y 8 átomos de carbono.

[0085] En particular se prefiere que R⁵ se seleccione del grupo compuesto por iso-propilo, isobutilo, iso-pentilo, tert.-butilo, tert.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

[0086] La fórmula (IIIb) se define con

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

$$Si(OCH_2CH_3)_3(NR^xR^y)$$
 (IIIb)

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

[0087] R^x y R^y se seleccionan independientemente del grupo compuesto por grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono y grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R^x y R^y se seleccionen independientemente del grupo compuesto por metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert.-butilo, tert.-amilo, neo-pentilo, ciclopentilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

[0088] Más preferentemente, R^x y R^y son iguales, aún más preferentemente tanto R^x como R^y son un grupo etilo.

[0089] Más preferentemente, el dador externo de fórmula (IIIb) es dietilaminotrietoxisilano [Si(OCH₂CH₃)₃(N(CH₂CH₃)₂].

[0090] Más preferentemente, el dador externo se selecciona del grupo compuesto por dietilaminotrietoxisilano $[Si(OCH_2CH_3)_3(N(CH_2CH_3)_2)]$, diciclopentil dimetoxi silano $[Si(OCH_3)_2(ciclo-pentil)_2]$, diisopropil dimetoxi silano $[Si(OCH_3)_2(CH(CH_3)_2)_2]$ y mezclas de los mismos.

[0091] De la forma más preferente, el dador externo es dietilaminotrietoxisilano $[Si(OCH_2CH_3)_3(N(CH_2CH_3)_2]$ o diciclopentil dimetoxi silano $[Si(OCH_3)_2(ciclo-pentilo)_2]$.

[0092] Si se desea, el procatalizador Ziegler-Natta se modifica polimerizando un compuesto de vinilo en presencia del sistema catalizador, que comprende el procatalizador Ziegler-Natta especial (componente (i)), el dador externo (componente (iii)) y opcionalmente el cocatalizador (componente (ii)), en donde el compuesto de vinilo tiene la fórmula:

en donde R³ y R⁴ forman conjuntamente un anillo aromático o insaturado, saturado de 5 ó 6 miembros, o representan de manera independiente un grupo alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono. El catalizador así modificado se usa para la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO1), de acuerdo con esta invención (tecnología BNT).

[0093] Los aditivos según se ha mencionado anteriormente se adicionan al copolímero de propileno heterofásico (HECO1) preferentemente por extrusión. Para el mezclado/la extrusión, se puede usar un aparato convencional de composición o mezclado, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una co-amasadora Buss o una extrusora de doble husillo. Los materiales poliméricos recuperados de la extrusora están habitualmente en forma de pellets.

Composición

[0094] El copolímero de propileno heterofásico (HECO1) según esta invención se utiliza especialmente como componente adicional en una composición usada especialmente para la fabricación de artículos moldeados por inyección, tales como artículos moldeados por inyección para la industria del automóvil. Así, la presente invención se refiere también a una composición que comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO1) en cantidades de hasta entre el 5 y el 30% en peso sobre la base de dicha composición, en donde la parte restante hasta 100% en peso constituye otras poliolefinas y aditivos.

[0095] Por lo tanto, la presente invención va dirigida especialmente a una composición que comprende una poliolefina (PO), la presente composición de propileno heterofásico (HECO1), especialmente el copolímero de polipropileno heterofásico (HECO1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y opcionalmente una sustancia de carga inorgánica (F), en donde la relación en peso entre la poliolefina (PO) y el copolímero de polipropileno heterofásico (HECO1) [PO/HECO1] está en el intervalo de entre 2/1 y 8/1, preferentemente en el intervalo de entre 3/1 y 7/1, más preferentemente en el intervalo de entre 4/1 y 6,5/1.

[0096] Preferentemente, la composición comprende

- (a) entre un 50 y un 90% en peso, más preferentemente entre un 60 y un 85% en peso, todavía más preferentemente entre un 70 y un 80% en peso, de la poliolefina (PO),
- (b) entre un 5 y un 30% en peso, más preferentemente entre un 8 y un 25% en peso, todavía más preferentemente entre un 12 y un 20% en peso, del copolímero de polipropileno heterofásico (HECO1), y
- (c) entre un 5 y un 30% en peso, más preferentemente entre un 8 y un 25% en peso, todavía más preferentemente entre un 12 y un 20% en peso, de la sustancia de carga inorgánica (F),

sobre la base del peso total de la poliolefina (PO), el copolímero de polipropileno heterofásico (HECO1) y la sustancia de carga inorgánica (F) juntos, preferentemente sobre la base de la composición total.

[0097] La poliolefina (PO) difiere con respecto al copolímero de polipropileno heterofásico (HECO1) de acuerdo con la presente invención. Por consiguiente, la poliolefina (PO) no se considera como un copolímero de polipropileno heterofásico (HECO1) según se define en la presente. La poliolefina (PO) es preferentemente un polietileno o un polipropileno. Aún más preferentemente, la poliolefina (PO) es un polipropileno, es decir, se selecciona del grupo compuesto por homopolímero de propileno, copolímero de propileno heterofásico, y mezclas de los mismos. Preferentemente, la poliolefina es una composición de polipropileno heterofásico (HECO2), es decir, un copolímero de polipropileno heterofásico que es diferente al copolímero de polipropileno heterofásico (HECO1) que se define en la presente invención.

[0098] La expresión copolímero de propileno heterofásico se interpreta como es sabido en el campo técnico y según se ha definido anteriormente. Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico comprende una matriz polimérica, por ejemplo un polipropileno (semi)cristalino, en el cual se dispersa el material amorfo, por ejemplo un copolímero de propileno elastomérico, preferentemente en forma de inclusiones. Además, la expresión "copolímero de propileno" no se considera como un sistema heterofásico. En otras palabras, el copolímero de propileno según esta invención es monofásico, es decir, no contiene dos o más fases, las cuales serían discriminables, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis dinámico mecánico término (DMTA).

[0099] Tal como se ha mencionado anteriormente, la poliolefina (PO) es preferentemente el copolímero de propileno heterofásico (HECO2). El copolímero de propileno heterofásico (HECO2) según esta invención tiene preferentemente un índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre 3,0 y 120 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 10,0 y 100 g/10 min.

[0100] El copolímero de propileno heterofásico (HECO2) según esta invención comprende preferentemente

- (a) una matriz de polipropileno (M-PP2) y
- (b) un copolímero de propileno elastomérico (E-PP2) que comprende unidades obtenidas a partir de
- propileno y

25

20

5

35

30

40

45

50

55

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

25

30

35

45

50

55

[0101] Preferentemente, el contenido de propileno en el copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está entre el 70,0 y el 92,0% en peso, más preferentemente entre el 75,0% y el 90,0% en peso, sobre la base del copolímero de propileno heterofásico total (HECO2), más preferentemente sobre la base de la cantidad de los componentes poliméricos del copolímero de propileno heterofásico (HECO2), aún más preferentemente sobre la base de la cantidad de la matriz de polipropileno (M-PP2) y el copolímero de propileno elastomérico (E-PP2) juntos. La parte restante constituye los comonómeros, preferentemente etileno.

[0102] Tal como se define en la presente, un copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende, como 10 componentes poliméricos, únicamente la matriz de polipropileno (M-PP2) y el copolímero elastomérico (E-PP2). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (HECO2) puede contener aditivos adicionales pero no otro polímero en una cantidad que supere el 5% en peso, más preferentemente que supere el 3% en peso, por ejemplo que supere el 1% en peso, sobre la base del copolímero de propileno heterofásico total (HECO2), más preferentemente sobre la base de los polímeros presentes en el copolímero de propileno heterofásico (HECO2). Un polímero adicional 15 que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno el cual es un producto de reacción obtenido mediante la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO2). Por consiguiente, se valora en particular que un copolímero de propileno heterofásico (HECO2) según se define en la presente invención contenga solamente una matriz de polipropileno (M-PP2), un copolímero de propileno elastomérico (E-PP2) y opcionalmente un polietileno 20 en cantidades de acuerdo con lo que se menciona en este párrafo. Además, durante la totalidad de la presente invención, la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI) representa la matriz de polipropileno (M-PP2) y opcionalmente el polietileno del copolímero de propileno heterofásico (HECO2), mientras que la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) representa la parte elastomérica del copolímero de propileno heterofásico (HECO2), es decir, el copolímero de propileno elastomérico (E-PP2).

[0103] Por consiguiente, el contenido de la matriz de polipropileno (M-PP2), es decir, el contenido de insolubles en xileno en frío (XCI), en el copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está preferentemente en el intervalo de entre el 50,0 y el 80,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 55,0 y el 78,0% en peso. En caso de que haya presente polietileno en el copolímero de propileno heterofásico (HECO2), los valores correspondientes al contenido de la matriz de polipropileno (M-PP1) aunque no correspondientes al contenido de insolubles en xileno en frío (XCI) se pueden reducir un poco.

[0104] Por otro lado, el contenido de copolímero de propileno elastomérico (E-PP2), es decir, el contenido de solubles en xileno en frío (XCS), en el copolímero de propileno heterofásico (HECO2), está preferentemente en el intervalo de entre el 20,0 y el 50,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 22,0 y el 45% en peso.

[0105] La matriz de polipropileno (M-PP2) es preferentemente un copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) o un homopolímero de propileno (H-PP2), prefiriéndose especialmente este último.

[0106] Por consiguiente, el contenido de comonómeros de la matriz de polipropileno (M-PP2) es igual o inferior al 1,0% en peso, aún más preferentemente no superior a 8,0% en peso, todavía más preferentemente no superior al 0,5% en peso, tal como no superior al 0,2% en peso.

[0107] Tal como se ha mencionado anteriormente, la matriz de polipropileno (M-PP2) es preferentemente un homopolímero de propileno (H-PP2).

[0108] En caso de que la matriz de polipropileno (M-PP2) sea un copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), se valora que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenda monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α-olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α-olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/ó 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) según esta invención comprende, especialmente está compuesto por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto por etileno, 1-buteno, y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) de la presente invención comprende – además de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/ó 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente.

[0109] Adicionalmente, se valora que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tenga preferentemente un contenido de comonómeros en el intervalo de entre más del 0,3 y el 1,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre más del 0,3 y el 0,8% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre más del 0,3 y el 0,7% en peso.

[0110] El término "aleatorio" indica que los comonómeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) están distribuidos aleatoriamente dentro del copolímero de propileno. El término aleatorio se interpreta de acuerdo con la IUPAC (Glosario de términos básicos en la ciencia de los polímeros; recomendaciones de la IUPAC 1996).

[0111] La matriz de polipropileno (M-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO2), preferentemente la matriz de polipropileno (M-PP2) que es el homopolímero de propileno (H-PP2), puede ser multimodal o bimodal teniendo en cuenta el peso molecular.

- 5 **[0112]** La expresión "multimodal" o "bimodal" usada durante la totalidad de la presente invención se refiere a la modalidad del polímero, es decir
 - la forma de su curva de distribución del peso molecular, que es la gráfica de la fracción del peso molecular en función de su peso molecular,

y / o

10

25

30

- la forma de su curva de distribución del contenido de comonómeros, que es la gráfica del contenido de comonómeros en función del peso molecular de las fracciones poliméricas.
- [0113] Tal como se explicará posteriormente, los copolímeros de propileno heterofásicos así como sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) se pueden producir mezclando diferentes tipos de polímero, es decir, de peso molecular y/o contenido de comonómeros diferentes. No obstante, se prefiere que los copolímeros de propileno heterofásicos así como sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) se produzcan en un proceso de etapas secuenciales, usando reactores en configuración en serie y funcionando en condiciones de reacción diferentes. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su distribución de peso molecular y/o distribución de contenido de comonómeros propias.
 - [0114] Además, se valora que la matriz de polipropileno (M-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230°C) moderado. Tal como se ha indicado anteriormente, la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI) de un copolímero de propileno heterofásico (HECO2) es esencialmente idéntica con la matriz de dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO2). Por consiguiente, el índice de fluidez MFR₂ (230°C) de la matriz de polipropileno (M-PP2) equivale al índice de fluidez MFR₂ (230°C) de la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO2). Por consiguiente, se prefiere que la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de entre 10,0 y 150,0 g/10 min, más preferentemente de entre 15,0 y 100,0 g/10 min, todavía más preferentemente de entre 50,0 y 80,0 g/10 min.
 - [0115] El segundo componente del copolímero de propileno heterofásico (HECO2) es el copolímero de propileno elastomérico (E-PP2).
- [0116] El copolímero de propileno elastomérico (E-PP2) comprende, preferentemente está compuesto por, unidades 35 obtenibles a partir de (i) propileno y (ii) etileno y/o por lo menos otra α-olefina C₄ a C₁₂, como α-olefina C₄ a C₁₀, más preferentemente unidades obtenibles a partir de (i) propileno y (ii) etileno y por lo menos otra α-olefina seleccionada del grupo compuesto por 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. El copolímero de propileno elastomérico (E-PP2) puede contener adicionalmente unidades obtenidas a partir de un dieno conjugado, como butadieno, o un dieno no 40 conjugado, aunque se prefiere que el copolímero de propileno elastomérico (E-PP2) esté compuesto por unidades obtenibles a partir de (i) propileno y (ii) etileno y/o α-olefinas C₄ a C₁₂ únicamente. Los dienos no conjugados adecuados, si se usan, incluyen dienos acíclicos de cadena lineal y de cadena ramificada, tales como 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-octadieno, 5-metil-1, 4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, y los isómeros mezclados de dihidromirceno y dihidro-ocimeno, y dienos alicíclicos de un solo anillo tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-45 ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 4-vinil ciclohexeno, 1-alil-4-isopropiliden ciclohexano, 3-alil ciclopenteno, 4ciclohexeno y 1-isopropenil-4-(4-butenil) ciclohexano. Son también adecuados dienos de anillos fusionados y puenteados, alicíclicos, multi-anillo, incluyendo tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, diciclopentadieno, biciclo(2,2,1) hepta-2,5-dieno, 2-metil bicicloheptadieno, y norbornenos de alquenilo, alquilideno, cicloalquenilo y cicloalquilideno, tales como 5-metilen-2-norborneno, 5-isopropiliden norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno; y 5-ciclohexiliden-2-50 norborneno. Los dienos no conjugados preferidos son 5-etiliden-2-norborneno, 1,4-hexadieno y diciclopentadieno.
 - [0117] Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (E-PP2) comprende por lo menos unidades obtenibles a partir de propileno y etileno y puede comprender otras unidades obtenibles a partir de otra α-olefina según se ha definido en el párrafo anterior. No obstante, se prefiere en particular que el copolímero de propileno elastomérico (E-PP2) comprenda unidades únicamente obtenibles a partir de propileno y etileno y opcionalmente un dieno conjugado, como butadieno, o un dieno no conjugado según se define en el párrafo anterior, como 1,4-hexadieno. De este modo, se prefiere especialmente un polímero de etileno-propileno-monómero diénico no conjugado (EPDM2) y/o un caucho de etileno-propileno (EPR2) como copolímero de propileno elastomérico (E-PP2), siendo este último el más preferido.
- [0118] Igual que la matriz de polipropileno (M-PP2), el copolímero de propileno elastomérico (E-PP2) puede ser unimodal o multimodal, por ejemplo bimodal, prefiriéndose esto último. En relación con la definición de unimodal y multimodal, por ejemplo bimodal, se remite a la definición anterior.

[0119] Igual que la matriz de polipropileno (M-PP2), el copolímero de propileno elastomérico (E-PP2) puede ser unimodal o multimodal, por ejemplo bimodal, prefiriéndose esto último. En relación con la definición de unimodal y multimodal, por ejemplo bimodal, se remite a la definición anterior.

- [0120] En la presente invención, el contenido de unidades obtenibles a partir de propileno en el copolímero de propileno elastomérico (E-PP2) equivale al contenido de propileno detectable en la fracción de solubles en xileno en frío (XCS). Por consiguiente, el propileno detectable en la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) está en el intervalo de entre el 40,0 y el 75,0 % en peso, más preferentemente entre el 45,0 y el 70,0 % en peso. Así, en una realización específica, el copolímero de propileno elastomérico (E-PP2), es decir, la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), comprende entre un 25,0 y un 60,0 % en peso, más preferentemente entre un 30,0 y un 55,0 % en peso, de unidades obtenibles a partir de comonómeros que no sean propileno, como etileno. Preferentemente, el copolímero de propileno elastomérico (E-PP2) es un polímero de etileno-propileno-monómero diénico no conjugado (EPDM2) o un caucho de etileno-propileno (EPR2), prefiriéndose especialmente este último, con un contenido de propileno y/o etileno según se ha definido en este párrafo.
- [0121] Otro requisito preferido de la presente invención es que la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO2) sea bastante alta. Los valores bastante altos de la viscosidad intrínseca (IV) hacen que mejore la resistencia al impacto. Por consiguiente, se valora que la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO-1) esté por encima de 2,0 dl/g, más preferentemente por lo menos 2,2 dl/g. Por otro lado, la viscosidad intrínseca (IV) no debería ser demasiado alta, si no se reduce la fluxibilidad. Así, la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 4,0 dl/g, más preferentemente en el intervalo de entre 2,2 y 3,5 dl/g, por ejemplo entre 2,3 y por debajo de 3,3 dl/g.
- [0122] Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO2) no cumple con la inecuación (1) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Por consiguiente, la composición de polipropileno heterofásico (HECO2) preferentemente cumple la inecuación (II), más preferentemente la inecuación (IIa), aún más preferentemente la inecuación (IIb), todavía más preferentemente la inecuación (IIc),

15

55

- 35 C es el contenido de comonómeros, en % en peso, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO2), y
 - IV es la viscosidad intrínseca, en dl/g, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO2).
- [0123] Tal como puede deducirse a partir de las inecuaciones anteriores, los valores del contenido de comonómeros y la viscosidad intrínseca se usan sin dimensiones ya que los mismos se dividen por la unidad respectiva, es decir, por "% en peso" y "dl/g", respectivamente.
- [0124] Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está α-nucleado. Aún más preferentemente, la presente invención está libre de agentes β-nucleantes. En relación con los agentes α-nucleantes preferidos, se remite a la información proporcionada anteriormente cuando se describió el copolímero de propileno heterofásico (HECO2).
- [0125] Por consiguiente, la composición de polipropileno heterofásico (HECO2) contiene preferentemente hasta un 5% en peso del agente α-nucleante. En una realización preferida, la composición de polipropileno heterofásico (HECO2) contiene no más de 200 ppm, más preferentemente entre 1 y 200 ppm, más preferentemente entre 5 y 100 ppm de un agente α-nucleante, en particular seleccionado del grupo compuesto por dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibenciliden sorbitol), derivado de dibenciliden sorbitol, preferentemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.
 - [0126] Se prefiere especialmente que la composición de polipropileno heterofásico (HECO2) contenga un polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), y/o un polímero de vinilalcano. En una realización específica, la composición de polipropileno heterofásico (HECO2) contiene un polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), y/o polímero de vinilalcano. Preferentemente, el vinilcicloalcano es polímero de vinilciclohexano (VCH) que se introduce en la composición de polipropileno heterofásico (HECO2) mediante la tecnología BNT.

[0127] En relación con la preparación de la composición de polipropileno heterofásico (HECO2) se remite a la explicación detallada de la preparación de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1).

- [0128] Además de los componentes poliméricos, la composición comprende opcionalmente una sustancia de carga inorgánica (F) preferentemente en cantidades que se han indicado anteriormente. Preferentemente, la sustancia de carga inorgánica (F) es un filosilicato, mica o wollastonita. Aún más preferentemente la sustancia de carga inorgánica (F) se selecciona del grupo compuesto por mica, wollastonita, caolinita, esmectita, montmorillonita y talco. De la forma más preferente, la sustancia de carga inorgánica (F) es talco.
- 10 **[0129]** La sustancia de carga inorgánica (F) tiene preferentemente un tamaño de partícula de corte d95 [porcentaje en masa] igual o inferior a 20 μm, más preferentemente en el intervalo de entre 2,5 y 10 μm, por ejemplo en el intervalo de entre 2,5 y 8,0 μm.
- [0130] Típicamente, la sustancia de carga inorgánica (F) tiene un área superficial, medida de acuerdo con el método BET comúnmente conocido, con gas N₂, como adsorbente del análisis, menor que 22 m²/g, aún más preferentemente menor que 18 m²/g. Las sustancias de carga inorgánicas (F) que cumplen estos requisitos son preferentemente sustancias de carga inorgánicas anisótropas (F), como talco, mica y wollastonita.

Artículo moldeado por inyección

20

25

30

40

45

50

- [0131] La presente invención va dirigida además a artículos moldeados por inyección que comprenden el copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Preferentemente, la presente invención va dirigida a artículos moldeados por inyección que comprenden entre un 5 y un 30% en peso, más preferentemente entre un 8 y un 25% en peso, todavía más preferentemente entre un 12 y un 20% en peso, del copolímero de polipropileno heterofásico (HECO1), sobre la base del peso total del artículo moldeado por inyección.
- [0132] En otro aspecto, la presente invención va dirigida a artículos moldeados por inyección que comprenden la composición de la presente invención, es decir, la composición que comprende la poliolefina (PO), la composición de polipropileno heterofásico (HECO) y opcionalmente la sustancia de carga inorgánica (F). Preferentemente, los artículos moldeados por inyección comprenden por lo menos un 70% en peso, más preferentemente por lo menos un 80% en peso, todavía más preferentemente por lo menos un 95% en peso de, aún más preferentemente están compuestos por, la presente composición.
- [0133] Para realizaciones preferidas con respecto a la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) y la composición, respectivamente, se remite a la información proporcionada anteriormente.
 - **[0134]** Preferentemente, los artículos moldeados por inyección son artículos de automoción, más preferentemente interiores y exteriores moldeados por inyección para automóviles, como parachoques, acabados laterales, estribos, paneles de la carrocería, alerones, salpicaderos, acabados interiores y similares, especialmente parachoques.

Usos de acuerdo con la invención

- [0135] La presente invención se refiere también al uso de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) o la composición que se ha descrito anteriormente, en una aplicación de automoción, preferentemente en una aplicación de automoción moldeada por inyección, tal como en un parachoques.
- **[0136]** Adicionalmente, la presente invención va dirigida al uso de la presente composición de polipropileno heterofásico (HECO1), preferentemente según se define en una de las reivindicaciones 1 a 8, en una composición que comprende, además de dicha composición de polipropileno heterofásico (HECO1), una poliolefina (PO) y opcionalmente una sustancia de carga inorgánica (F) para reducir marcas de flujo de un artículo moldeado por inyección realizado a partir de dicha composición. En relación con los componentes individuales, tales como la composición de polipropileno heterofásico (HECO1), la composición, la poliolefina (PO), la sustancia de carga inorgánica (F), etcétera, se remite a la información proporcionada anteriormente.
- [0137] Preferentemente, la reducción de marcas de flujo se logra en el caso en el que el error cuadrático medio, determinado sobre placas de un tamaño de 210x148x3 mm³, producidas con un tiempo de llenado de inyección de 1,5 s, esté por debajo de 7,4, preferentemente por debajo de 7,0, más preferentemente en el intervalo de entre 1,0 y por debajo de 7,4, más preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y por debajo de 7,0, tal como entre 2,0 y 6,0.
- 60 [0138] A continuación se ilustrará la invención en referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

1. Definiciones/métodos de medición

[0139] Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como en los siguientes ejemplos a no ser que se defina lo contrario. Cálculo del índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del polímero producido en el GPR 1:

 $MFR(P2) = 10 \left[\frac{\log(MFR(P)) - w(P1) \times \log(MFR(P1))}{w(P2)} \right]$

en donde

5

20

25

30

35

40

50

55

w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero producido en el reactor de bucle es la fracción en peso [en % en peso] del polímero producido en el GPR 1,
MFR(P1) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] del polímero producido en el reactor de bucle,
MFR(P) es el índice de fluidez total MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] después del GPR1 pero antes del GPR2,
MFR(P2) es el índice de fluidez calculado MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] del polímero producido en el GPR 1.

[0140] MFR₂ (230 °C) se mide de acuerdo con la ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

[0141] El contenido de comonómeros, especialmente el contenido de etileno, se mide con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-NMR. Cuando se midió el contenido de etileno en polipropileno, se preparó por prensado en caliente una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 µm). Se midió el área de los picos de absorción en 720 y 733 cm⁻¹ para copolímeros de propileno-etileno con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. Se evaluaron copolímeros de propileno-1-buteno a 767 cm⁻¹.

[0142] Cálculo del contenido de comonómeros del polímero producido en el GPR 1:

$$\frac{C(P) - w(P1)x C(P1)}{w(P2)} = C(P2)$$

en donde

w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero total en el reactor de bucle,

w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero producido en el GPR1,

C(P1) es el contenido de comonómeros [en % en peso] en el reactor de bucle,

C(P) es el contenido total de comonómeros [en % en peso] después del GPR1,

C(P2) es el contenido de comonómeros calculado [en % en peso] del polímero producido en el GPR 1.

[0143] Cálculo del contenido de comonómeros del polímero producido en el GPR 2:

$$\frac{C(P) - w(P1)x C(P1)}{w(P2)} = C(P2)$$

en donde

w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero total en el GPR1,

w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero producido en el GPR2,

C(P1) es el contenido de comonómeros [en % en peso] en el GPR1,

C(P) es el contenido total de comonómeros [en % en peso] después del GPR2,

C(P2) es el contenido de comonómeros calculado [en % en peso] del polímero producido en el GPR2.

45 [0144] La viscosidad intrínseca se mide de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).

[0145] Solubles en xileno (XCS, % en peso): el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con la ISO 16152; primera edición; 2005-07-01, la parte insoluble restante es la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI).

[0146] El peso molecular medio en número (M_n), el peso molecular medio en peso (M_w) y la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) se determinan mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

El peso molecular medio en peso Mw y la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn), en donde Mn es el peso molecular medio en número y Mw es el peso molecular medio en peso, se mide con un método basado en la ISO 16014-1:2003 y la ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector de índices de refracción y viscosímetro en línea, con 3 x columnas de gel de TSK (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-

triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L de 2,6-Di tert butil-4-metilfenol) como disolvente a 145 °C y a un caudal constante de 1 mL/min. Se invectaron 216,5 µL de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando una calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de entre 0.5 kg/mol v 11 500 kg/mol v un conjunto de patrones amplios de polipropileno bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo entre 5 y 10 mg de polímero en 10 mL (a 160 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniéndolos durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento GPC.

[0147] El módulo de flexión se determinó con una flexión de 3 puntos de acuerdo con la ISO 178 sobre muestras moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm preparadas según la ISO 294-1: 1996. La medición se realiza después de un tiempo de acondicionamiento de 96h de la muestra. 10

[0148] Módulo de tracción; la tensión de tracción en la rotura se midieron de acuerdo con la ISO 527-2 (velocidad del travesaño = 1 mm/min; 23 °C) usando muestras moldeadas por inyección tal como se describe en la EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro 10, grosor de 4 mm). La medición se realiza después de un tiempo de acondicionamiento de 96h de la muestra.

[0149] Prueba de impacto charpy: la resistencia al impacto con entalla charpy (NIS) se midió de acuerdo con la ISO 179 1eA a -20 °C usando muestras de prueba en forma de barras moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm³, preparadas de acuerdo con la ISO 294-1:1996.

Marcas de flujo

[0150] La tendencia a presentar marcas de fluio se estudió con un método que se describe a continuación. Este método se describe detalladamente en el documento WO 2010/149529, el cual se incorpora a la presente en su totalidad.

[0151] Para caracterizar la calidad de la superficie se usó un sistema de medición óptico, según describe Sybille Frank et al. en PPS 25 Intern. Conf. Polym. Proc. Soc 2009 ó Proceedings of the SPIE, volumen 6831, págs. 68130T-68130T-8 (2008).

- 30 [0152] Este método consta de dos aspectos:
 - 1. Grabación de la imagen:

El principio básico del sistema de medición es iluminar las placas con una fuente de luz definida (LED) en un entorno cerrado y grabar una imagen con un sistema de cámara de CCD. En la Figura 1 se ofrece una configuración esquemática.

2. Análisis de la imagen:

La muestra se ilumina desde un lado y la parte de la luz reflejada hacia arriba se desvía por medio de dos espejos a un sensor de CCD. La imagen así creada de valores de grises se analiza por líneas. A partir de las desviaciones grabadas de valores de grises se calcula el error cuadrático medio (MSE) lo cual permite una cuantificación de la calidad de la superficie, es decir, cuanto mayor sea el valor de MSE más pronunciado será el defecto de la superficie.

[0153] En general, para exactamente el mismo material, la tendencia a marcas de flujo aumenta cuando se incrementa la velocidad de invección.

[0154] Para esta evaluación se usaron placas de 210x148x3 mm³ con grano VW K50 y una entrada pelicular de 1,4 50 mm, y las mismas se produjeron con un tiempo de llenado de 1,5 s (MSE 1,5).

Otras condiciones:

Temperatura de fusión: 240°C Temperatura del molde: 30°C

Presión dinámica: 10 bares hidráulicos

[0155] Cuanto menor es el valor de MSE con un cierto tiempo de llenado, menor será la tendencia a marcas de flujo.

[0156] El tamaño de partícula de corte d95 (Sedimentación) se calcula a partir de la distribución de tamaños de partícula [% en masa] según se determina por sedimentación por gravedad en líquido de acuerdo con la ISO 13317-3 (Sedigraph)

[0157] El área superficial específica se determina como superficie BET de acuerdo con la DIN 66131/2 (N2).

18

15

5

20

25

35

40

45

55

2. Ejemplos

10

15

20

25

30

45

50

[0158] El catalizador usado en el proceso de polimerización para los ejemplos IE1 a IE7 y CE1 a CE3 se ha producido de la manera siguiente: en primer lugar, 0,1 mol de MgCl₂ x 3 EtOH se suspendieron en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a la temperatura de -15 °C y se adicionaron 300 ml de TiCl₄ frío mientras se mantenía la temperatura en dicho nivel. A continuación, la temperatura de la suspensión (*slurry*) se incrementó lentamente a 20 °C. A esta temperatura, se adicionaron a la suspensión 0,02 mol de dioctilftalato (DOP). Después de la adición del ftalato, la temperatura se elevó a 135 °C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. A continuación, se adicionaron otros 300 ml de TiCl₄ y la temperatura se mantuvo a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. A continuación, el componente de catalizador sólido se filtró y secó. El catalizador y el concepto de su preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390. Se usaron, respectivamente, como co-catalizador trietil-aluminio (TEAL) y como dador diciclo pentil dimetoxi silano (dador D (*D-donor*)) y dietilaminotrietoxisilano [Si(OCH₂CH₃)₃(N(CH₂CH₃)₂] (dador U (*U-donor*)). En la tabla 1 se indica la relación de aluminio con respecto al dador.

[0159] Antes de la polimerización, el catalizador se prepolimerizó con vinil ciclohexano en una cantidad para lograr una concentración de 200 ppm de poli(vinil ciclohexano) (PVCH) en el polímero final. El proceso respectivo se describe en los documentos EP 1 028 984 y EP 1 183 307.

Polimerización:

[0160] Los ejemplos IE1 e IE7 se materializaron en una autoclave 21.3 1 equipada con válvulas de control para dosificar el reactor con monómeros, e hidrógeno y para evaporación *flash* ("flashing"). La dosificación de monómeros e hidrógeno en el reactor se monitorizó por medio de controladores de flujo y también monitorizando la masa de sus contenedores respectivos. La temperatura de los reactores se controló por medio de enfriamiento/calentamiento de agua en la doble camisa que está alrededor de los reactores incluyendo sensores tanto en la parte superior como en la parte inferior del reactor. Se usaron agitadores helicoidales con acoplamiento magnético para obtener un mezclado eficaz en el interior del reactor, y las velocidades de agitación se pudieron variar durante el transcurso de la reacción. El proceso completo se programó de antemano, y se ejecutó y monitorizó por medio de ordenadores de tipo estación de trabajo fuera de las cámaras del reactor.

En masa:

[0161] El reactor se purga inicialmente con propileno y a continuación se llena con 5.250 g de propileno y 6 litros de Hidrógeno para la pre-polimerización. El catalizador según se ha definido anteriormente (suspensión al 15,3 % en peso en una lechada (slurry) de aceite mineral) se mezcló con una solución de TEAL y dador U o D ("U or D donor"), con una relación establecida de TEAL/Dador de 6 mol/mol durante 5 minutos antes de adicionarlo al reactor. A continuación, el recipiente de carga del catalizador se somete a una corriente con 250 g de propileno para garantizar que toda la mezcla del catalizador se adiciona al reactor. A continuación, el reactor se somete a prepolimerización a 23°C durante 6 minutos mientras se agita a 350 rpm.

[0162] Posteriormente, el reactor se calienta hasta 85°C para dar inicio a las condiciones de reacción en masa. Mientras se encuentra en transición, se adiciona al reactor la cantidad deseada de hidrógeno por medio de un controlador de flujo. El hidrógeno se adiciona siempre en masa y no se adiciona de manera continua durante la reacción. Una vez que se han alcanzado las condiciones deseadas del reactor, el mismo se mantiene a una presión constante mediante dosificación con propileno. Este tiempo de transición para alcanzar las condiciones de reacción en masa era típicamente ~19 minutos. Después del tiempo especificado de residencia en masa, el reactor se purga a 0,5 bares con una velocidad de agitación de 100 rpm para continuar a una etapa de fase gaseosa. Los materiales IE 1, 2, 5 a 7 y CE1 prosiguieron inmediatamente al GPR2, mientras que los materiales IE3,4 y CE 2,3 a continuación prosiguieron hacia el GPR1.

GPR1 (cuando sea aplicable)

[0163] Una vez que se alcanza la presión de purga de 0,5 bares, la velocidad de agitación del reactor se incrementa a 350 rpm y las cantidades objetivo de propileno e hidrógeno para el GPR 1 se adicionan al reactor a medida que la presión y la temperatura se incrementan a 34 bares y 85°C, respectivamente. El tiempo de transición entre el estado en masa y el GPR1 fue típicamente ~19 minutos. Una vez que se alcanzó la temperatura objetivo, la presión se mantuvo constante mediante dosificación con propileno. La cantidad de polímero que se estaba produciendo se pudo monitorizar midiendo la cantidad de propileno adicionado durante el transcurso de la reacción. Después de que se alcanzase un nivel deseado de división, el reactor se purgó también a 0,5 bares con una velocidad de agitación de 100 rpm durante etapas de fase gaseosa adicionales.

GPR 2

5

10

20

35

[0164] Una vez que se alcanzó la presión de purga deseada (0,5 bares), comenzó la transición a la fase gaseosa final (GPR 1). La velocidad de agitación del reactor se incrementó a 350 rpm y en el reactor se dosificaron propileno, etileno e hidrógeno a medida que la temperatura y la presión se incrementaban a los niveles deseados (véase la Tabla 1a y b). El tiempo de transición entre el bucle y el GPR2 resultó ser típicamente de entre 8 y 10 minutos. Los comonómeros se adicionaron para mantener una relación de gas deseada. Una vez que el reactor alcanzó la temperatura deseada, la presión se mantuvo constante en el nivel deseado mediante dosificación de etileno/propileno con la relación de gas apropiada. La cantidad de polímero que se producía se pudo monitorizar midiendo la cantidad de propileno y etileno adicionados durante el transcurso de la reacción. Después de que se alcanzase un nivel de división deseado, el reactor continuó al procedimiento de terminación que se expone a continuación en líneas generales.

Terminación de la reacción:

[0165] Después de completarse la reacción, la velocidad de agitación se reduce a 100 rpm y la mezcla de gas se purga del reactor a 0 barg. Se extraen los gases residuales del reactor (así como las partículas poliméricas) tratando el reactor con varios ciclos de vacío. Este ciclo implica situar el reactor al vacío durante varios minutos, llenar a presiones ambiente con nitrógeno y a continuación repetir el proceso varias veces. A continuación, el producto se extrae del reactor de forma segura.

[0166] Los datos analíticos de las muestras preparadas se pueden recopilar a partir de la Tabla 1.

Tratamiento post-reactor

[0167] En primer lugar, todos los polvos poliméricos se compusieron utilizando una extrusora TSE16TC con un 0,05% en peso de estearato de calcio, un 0,05% en peso de DHT, un 0,25% en peso de Irganox B225 y un 0,5% en peso de Talco 4,5 Jetfine 3CA, y a continuación los mismos se remitieron para ser sometidos a pruebas mecánicas de base (Tabla 1 a y b).

[0168] Los polvos poliméricos se mezclaron a continuación con HECO2, Talco y una Mezcla Maestra de Negro de Carbón y se extruyeron utilizando una extrusora de doble husillo PRISM TSE 24 con una relación L/D de 30:1 y dos conjuntos de bloques de amasamiento en la configuración de los husillos utilizando un perfil de temperatura de fusión entre 200 y 240 °C.

Tabla 1a: Preparación de polipropilenos heterofásicos (HECO1) utilizados

		IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
Tipo de dador	[-]	U	U	U	U	U
TEAL/D	[mol/mol]	6	6	6	6	6
Bucle						
Cantidad de H ₂	[% mol]	1,54	2,80	3,58	2,10	1,55
Temperatura	[°C]	85	85	85	85	85
Presión	[barg]	43,7	47,1	49,6	45,2	43,7
MFR ₂	[g/10min]	98	285	303	108	98
Proporción	[% peso]	62,2	63,0	60,4	59,6	74,8
1. Fase gaseosa						
Cantidad de H ₂	[% mol]			8,10	4,60	
Temperatura	[°C]			85	85	
Presión	[barg]			34	34	
MFR ₂	[g/10min]			281	107	
Proporción	[% peso]			20,6	21,3	
2. Fase gaseosa						
Cantidad de H ₂	[% mol]	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	431	413	322	341	241
Temperatura	[°C]	85	85	85	85	85
Presión	[barg]	25	25	22	25	25
Proporción	[% peso]	37,8	37,0	19,0	19,2	25,2
Producto						
MFR ₂	[g/10min]	3,7	8,1	50,5	23,4	16,3
MFR ₂ de XCI XCS	[g/10min]	94	272	268	98	90 21,4

		IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
IV de XCS	[dl/g]	9,7	8,7	9,0	10,9	4,9
C2 de XCS	[peso]	30,5	30,2	33,0	34,3	24,4
Mw/Mn de XCS	[-]	5,8	4,0	7,3	4,5	4,3
FM	[MPa]	860	968	1.530	1.486	1.195
FM Módulo de Flexión						

Tabla 1b: preparación de polipropilenos heterofásicos (HECO1) utilizados

	a ID. preparacio	IE6	IE7	CE1	CE2	CE3
Tipo de dador	[-]	D	U	U	U	U
TEAL/D	[mol/mol]	6	6	6	6	6
Bucle						
Cantidad de H ₂	[% mol]	3,89	1,54	1,55	2,10	2,10
Temperatura	[°C]	85	85	85	85	85
Presión	[barg]	51,5	44,0	43,7	45,2	45,2
MFR ₂	[g/10min]	88	98	98	108	108
Proporción	[% peso]	73,0	74,5	73,5	56,7	49,7
1. Fase gaseosa						
Cantidad de H ₂	[% mol]				4,18	4,59
Temperatura	[°C]				85	85
Presión	[barg]				34	34
MFR ₂	[g/10min]				107	107
Proporción	[% peso]				19,9	17,4
2. Fase gaseosa						
Cantidad de H ₂	[% mol]	0,00009	0,00017	0,00014	0,00015	0,02432
C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	378	125	536	709	420
Temperatura	[°C]	85	85	85	85	85
Presión	[barg]	25	25	25	25	22
Proporción	[% peso]	27,0	25,5	26,5	23,4	32,9
Producto						
MFR ₂	[g/10min]	10,9	17,5	16,8	19,0	23,7
MFR ₂ de XCI	[g/10min]	80	89	90	99	98
XCS	[% peso]	23,3	17,6	22,3	17,5	26,3
IV de XCS	[dl/g]	6,0	4,1	6,2	8,2	3,5
C2 de XCS	[peso]	24,5	20,2	38,8	49,5	30,6
Mw/Mn de XCS	[-]	3,6	4,2	4,4	6,4	3,6
FM	[MPa]	1.128	1.220	1.212	1.377	1.060
FM Módulo de Flexió						

Tabla 2: los polipropilenos heterofásicos (HECO2) utilizados

		HECO 2
MFR	[g/10 min]	11
MFR de XCI	[g/10 min]	55
XCS	[% peso]	30,0
C2 total	[% peso]	10,5
C2 en XCS	[% peso]	34
IV de XCS	[dl/g]	3,1
"HECO 2" es el producto comer "Talco" es el producto comercia		

Tabla 3a: composiciones

Ejemplo*		IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	
HECO 1	[% peso]	15	15	15	15	15	
HECO 2	[% peso]	70	70	70	70	70	
Talco	[% peso]	13	13	13	13	13	
MFR	[g/10min]	8,3	13,0	14,5	13,0	13,0	
Módulo de Tracción	[MPa]	1.560	1.573	1.701	1.651	1.768	
NIS -20°C	[kJ/m ²]	7,0	6,5	5,5	5,7	6,1	
MSE 1.5	[-]	4,2	4,4	5,7	5,8	5,9	
* El resto hasta el 100% en peso son aditivos, como antioxidantes, negro de carbón y pigmentos							

Tabla 3b: composiciones

i dibia dibi delli pedicione							
Ejemplo*		IE6	IE7	CE1	CE 2	CE 3	
HECO 1	[% peso]	15	15	15	15	15	
HECO 2	[% peso]	70	70	70	70	70	
Talco	[% peso]	13	13	13	13	13	
MFR	[g/10min]	12,0	13,0	12,3	13,5	13,1	
Módulo de Tracción	[MPa]	1.735	1.783	1.757	1.756	1.586	
NIS -20°C	[kJ/m ²]	6,2	5,6	6,6	6,2	6,2	
MSE 1.5	[-]	4,9	6,8	7,5	7,5	15,0	
* El resto hasta el 100% en peso son aditivos, como antioxidantes, negro de carbón y pigmentos							

REIVINDICACIONES

- 1. Composición de polipropileno heterofásico (HECO1) que comprende un homopolímero de propileno (H-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E), en donde
 - (a) dicho homopolímero de propileno (H-PP) tiene un índice de fluidez MFR $_2$ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre por encima de 70 y 300 g/10 min;
 - (b) la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) tiene una viscosidad intrínseca, determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), en el intervalo de entre más de 4,0 y por debajo de 12,0 dl/g; y
 - (c) el contenido de comonómeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de entre el 20,0 y el 60,0% en peso; en donde además
 - (d) la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) cumple la inecuación (I)

$$0.30 \ge \left(0.241 \times \frac{e}{95 \, \text{paso}}\right) - \left(1.14 \times \frac{tV}{dV/g}\right)$$
 (1)

en donde

5

10

15

30

35

40

45

50

55

- C es el contenido de comonómeros, en % en peso, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1), y
 - IV es la viscosidad intrinseca, en dl/g, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1).
- 25 2. Composición de polipropileno heterofásico (HECO1) que comprende un homopolímero de propileno (H-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E), en donde
 - (a) los insolubles en xileno en frío (XCI) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) tienen un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre por encima de 70 y 300 q/10 min:
 - (b) la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) tiene una viscosidad intrínseca, determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), en el intervalo de entre más de 4,0 y por debajo de 12,0 dl/g; y
 - (c) el contenido de comonómeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de entre el 20,0 y el 60,0% en peso; en donde además
 - (d) la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) cumple la inecuación (I)

$$0.30 \ge \left(0.241 \times \frac{\epsilon}{v_{0.paso}}\right) \quad \left(1.14 \times \frac{tV}{at/g}\right) \qquad (1)$$

en donde

- C es el contenido de comonómeros, en % en peso, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1), y
- IV es la viscosidad intrínseca, en dl/g, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1).
- Copolímero de propileno heterofásico (HECO1) según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO1) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de entre por encima de 3 y 55 g/10 min.
- Copolímero de propileno heterofásico (HECO1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO1) tiene un contenido de comonómeros por debajo del 20,0% en peso.
- Copolímero de propileno heterofásico (HECO1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) es por lo menos 3.5.
- 60 6. Copolímero de propileno heterofásico (HECO1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de la fracción de solubles en xileno en frío del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) está por debajo del 35,0% en peso.

- 7. Copolímero de propileno heterofásico (HECO1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el comonómero es etileno.
- 8. Copolímero de propileno heterofásico (HECO1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) cumple la inecuación (la)

$$0.25 \ge \left(0.241 \times \frac{c}{v_{0.9999}}\right) - \left(1.14 \times \frac{v_{0.9999}}{dt/\mu}\right)$$
 (la)

en donde

5

35

- C es el contenido de comonómeros, en % en peso, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1), y

 IV es la viscosidad intrínseca, en dl/g, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1).
- 9. Composición que comprende una poliolefina (PO), la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8, y opcionalmente una sustancia de carga inorgánica (F), en donde la relación en peso entre la poliolefina (PO) y la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) [PO/HECO] está en el intervalo de entre 2/1 y 8/1 y en donde además la poliolefina (PO) no es una composición de polipropileno heterofásico (HECO1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7.
 - 10. Composición según la reivindicación 9, en la que la poliolefina (PO) es un polipropileno, preferentemente una composición de polipropileno heterofásico (HECO2) que es diferente a la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8.
- 25 11. Composición según la reivindicación 9 ó 10, en la que la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8 está presente en la composición en una cantidad en el intervalo de entre el 5 y el 30% en peso.
- 12. Artículo moldeado por inyección que comprende una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, siendo el artículo preferentemente un artículo de automoción.
 - 13. Uso de la composición de polipropileno heterofásico (HECO1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8 en una composición que comprende, además de dicha composición de polipropileno heterofásico (HECO1), una poliolefina (PO) y opcionalmente una sustancia de carga inorgánica (F) para reducir marcas de flujo de artículos moldeados por inyección realizados a partir de dicha composición, con la condición de que la poliolefina (PO) no sea la composición de polipropileno heterofásico (HECO1).
 - 14. Uso según la reivindicación 13, en el que se logra una reducción de marcas de flujo en caso de que el error cuadrático medio determinado sobre placas de tamaño de 210x148x3 mm³ producidas con un tiempo de llenado de 1,50 s, esté por debajo de 7,4.
 - 15. Uso según la reivindicación 13 ó 14, en el que la poliolefina (PO) es un polipropileno, preferentemente una composición de polipropileno heterofásico (HECO2), que es diferente a la composición de polipropileno heterofásico (HECO1).