

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 634**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/10** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2012 E 12737762 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2731989**

54 Título: **Polipropileno heterofásico con bajo CLTE y alta rigidez**

30 Prioridad:

**15.07.2011 EP 11174131**

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

**14.09.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**POTTER, GREGORY y  
GRESTENBERGER, GEORG**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

**ES 2 545 634 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Polipropileno heterofásico con bajo CLTE y alta rigidez

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un nuevo copolímero de propileno heterofásico con un bajo coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) y una alta rigidez, así como a su fabricación.
- 10 **[0002]** El polipropileno es el material que se selecciona en muchas aplicaciones ya 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 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, por ejemplo un caucho de etileno-propileno (EPR) o un polímero de etileno-propileno-monómero diénico (EPDM). Además, el polipropileno heterofásico contiene en parte un polietileno cristalino. En la industria del automóvil, dichas clases de polipropileno heterofásico contienen una cantidad de hasta 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.
- 15 **[0003]** En el campo de las aplicaciones de exteriores en automóviles la dilatación térmica de un polímero tiene gran importancia. El coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) determina la anchura mínima del intersticio entre dos piezas. La mayor parte del tiempo, las piezas se realizan a partir de materiales diferentes. Para evitar grandes intersticios y tensiones elevadas en las piezas, el coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) debería ser lo más bajo posible.
- 20 **[0004]** La manera convencional de reducir el coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) en compuestos de automoción es incorporar sustancias de carga inorgánicas (habitualmente con niveles de carga elevados, es decir, entre un 10 y un 30% en peso). La reducción de la dilatación y la contracción térmicas a través de la adición de sustancias de carga se basa en dos mecanismos diferentes que, la mayor parte del tiempo, actúan simultáneamente:
- 25
- 30 • dilución del volumen con un material de contracción / CLTE inferior
  - restricción mecánica mediante una fase dispersa con un bajo CLTE y un alto módulo. Con este fin, normalmente se usan sustancias de carga con relaciones de aspecto elevadas.
- 35 **[0005]** Una desventaja de este método es que los materiales pueden padecer una tenacidad deficiente, un aspecto malo y dificultades en el procesado. Además, el peso de estas piezas aumenta por la incorporación de las sustancias de carga. Para reducir al mínimo la necesidad de incorporación de sustancias de carga, el propio polímero debería presentar una alta estabilidad dimensional.
- 40 **[0006]** Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de poliolefina con un bajo coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE), una densidad bastante baja, y sin comprometer la rigidez de dicha composición.
- 45 **[0007]** El hallazgo de la presente invención consiste en la  $\alpha$ -nucleación de un polipropileno heterofásico con cantidades bastante altas de polímero de vinilcicloalcano y/o polímero de vinilalcano, es decir, mayores de 150 ppm. Otro hallazgo consiste en que la relación de la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) y la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI) de polipropileno heterofásico  $[(XCS)/(XCI)]$  sea igual o inferior a 1,6.
- [0008]** Por consiguiente, la presente invención se refiere a una composición de poliolefina (PO) que comprende
- 50 (a) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende
- (a1) un polipropileno (PP) que es la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y
  - (a2) un copolímero de propileno elastomérico (E), presentando dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) una relación de la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) y la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI)  $[(XCS)/(XCI)]$  igual o inferior a 1,6 y
- 55 (b) entre más de 150 e igual o por debajo de 800 ppm de un agente nucleante (VP) seleccionado del grupo compuesto por polímeros de vinilcicloalcano, polímeros de vinilalcano y mezclas de los mismos.
- 60 **[0009]** Sorprendentemente se ha averiguado que una composición de poliolefina (PO) del tipo mencionado presenta propiedades superiores en comparación con composiciones conocidas en este campo técnico. En particular, los valores del coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) son muy bajos sin comprometer las propiedades mecánicas, como por ejemplo la rigidez (véanse los ejemplos).

**[0010]** En lo sucesivo se describirá más detalladamente la invención.

**[0011]** Un componente esencial de la presente composición de poliolefina (PO) es el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

5

**[0012]** La expresión "heterofásico" tal como se usa en la presente invención indica que el copolímero de propileno elastomérico (E) está dispersado (finamente) en el polipropileno (PP). En otras palabras, el polipropileno (PP) constituye una matriz en la cual el copolímero de propileno elastomérico (E) forma inclusiones en la matriz, es decir, en el polipropileno (PP). De este modo, la matriz contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no forman parte de la matriz, 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 sistema heterofásico, siendo visibles dichas inclusiones, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerzas de barrido.

10

**[0013]** Se prefiere además que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprenda, como componentes poliméricos, únicamente el polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede contener otros aditivos aunque 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 (HECO) total, más preferentemente sobre la base de los polímeros presentes en el copolímero de propileno (HECO). Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno el cual es un producto de reacción obtenido por la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Por consiguiente, se valora en particular que un copolímero de propileno heterofásico (HECO) según se define en la presente invención contenga solamente un polipropileno (PP), un copolímero de propileno elastomérico (E) y opcionalmente un polietileno en cantidades que se mencionan en este párrafo.

15

20

25

**[0014]** Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) de por lo menos 5 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 8 y 300 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre 10 y 100 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 10 y 80 g/10 min.

30

**[0015]** Preferentemente, se desea que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea termomecánicamente estable. Por consiguiente, se valora que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de por lo menos 135 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 135 y 170 °C, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 145 y 169 °C.

35

**[0016]** Preferentemente, el contenido de propileno en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) está entre el 80,0 y el 94% en peso, más preferentemente entre el 82,0 y el 92,0% en peso, sobre la base del copolímero de propileno heterofásico (HECO) total, más preferentemente sobre la base de la cantidad de los componentes poliméricos del copolímero de propileno heterofásico (HECO), aún más preferentemente sobre la base de la cantidad del polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) juntos. La parte restante constituye los comonómeros según se define para el propileno (PP) como copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E), respectivamente, de manera preferente etileno. Por consiguiente, el contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno está en el intervalo de entre el 6,0 y el 20,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 8,0% y el 18% en peso.

40

45

**[0017]** Tal como se ha mencionado anteriormente, la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el polipropileno (PP).

**[0018]** El polipropileno (PP) según esta invención tendrá un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) de entre 20 y 300 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 30 y 100 g/10 min, más preferentemente en el de entre 35 y 80 g/10 min.

50

**[0019]** Una distribución de pesos moleculares (MWD) amplia mejora la procesabilidad del polipropileno. Por consiguiente, se valora que la distribución de pesos moleculares (MWD) del polipropileno (PP) sea por lo menos 2,8, más preferentemente por lo menos 3,0, por ejemplo por lo menos 3,3. En una realización preferida, la distribución de pesos moleculares (MWD) está preferentemente entre 2,8 y 10,0, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 3,0 y 8,0.

55

**[0020]** El polipropileno (PP) puede ser un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) o un homopolímero de propileno (H-PP), prefiriéndose este último.

60

**[0021]** Por consiguiente, se valora que el polipropileno (PP) tenga un contenido de comonómeros igual o inferior al 10,0% en peso, más preferentemente igual o inferior al 7,0% en peso.

**[0022]** La expresión homopolímero de propileno usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que está compuesto sustancialmente, es decir, en más del 99,5% en peso, todavía más preferentemente en por lo menos el

99,7% en peso, por ejemplo en por lo menos el 99,8% en peso, por unidades de propileno. En una realización preferida, en el homopolímero de propileno son detectables solamente unidades de propileno.

5 [0023] En caso de que el polipropileno (PP) sea un copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el mismo comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_{12}$ , en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_{10}$ , por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) 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-PP) comprende – aparte de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente. El contenido de comonómeros en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) está preferentemente en el intervalo de entre más del 0,5 y el 10,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre más del 0,5 y el 7,0% en peso.

15 [0024] La expresión “copolímero aleatorio” indica que los comonómeros dentro del copolímero de propileno (PP) están distribuidos aleatoriamente. La aleatoriedad define la cantidad de unidades comonoméricas aisladas, aquellas que no tienen unidades comonoméricas vecinas, en comparación con la cantidad total de comonómeros en la cadena polimérica.

20 [0025] Preferentemente, el polipropileno (PP) es isotáctico. Por consiguiente, se valora que el homopolímero de propileno (H-PP) tenga una concentración de pentadas bastante alta, es decir, mayor del 90%, más preferentemente mayor del 92%, todavía más preferentemente mayor del 93% y aún más preferentemente mayor del 95%, por ejemplo por lo menos del 97%. Por otro lado, se prefiere que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tenga una concentración de triadas mayor del 90%, más preferentemente mayor del 92%, todavía más preferentemente mayor del 93% y aún más preferentemente mayor del 95%, por ejemplo, por lo menos el 97%.

[0026] El polipropileno (PP) puede tener un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) en un intervalo amplio, es decir, hasta el 6,0% en peso. Por consiguiente, el polipropileno (PP) puede tener un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo de entre el 0,3 y el 6,0% en peso, por ejemplo entre el 0,5 y el 5,5% en peso.

30 [0027] No obstante, en realizaciones preferidas, el polipropileno (PP), en particular en caso de que el polipropileno (PP) sea un homopolímero de propileno (H-PP), tiene un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo de entre el 0,5 y el 4,5% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 0,8 y el 3,5% en peso, todavía más preferentemente entre el 1,0 y el 2,5% en peso.

35 [0028] Un componente esencial adicional del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es su copolímero de propileno elastomérico (E).

40 [0029] El copolímero de propileno elastomérico (E) comprende preferentemente monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_{10}$ , por ejemplo, 1-buteno y/o 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 – aparte de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. Así, en una realización especialmente preferida, la fase del copolímero de propileno elastomérico (E) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente.

45 [0030] En caso de que el polipropileno (PP) sea un copolímero de propileno aleatorio (R-PP), se prefiere que el(los) comonómero(s) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) sean los mismos.

50 [0031] Las propiedades de la fase del copolímero de propileno elastomérico (E) influyen principalmente en el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Así, aunque también la matriz contribuye en cierta medida a la cantidad de solubles en xileno en frío, de acuerdo con la presente invención la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) se considera como el copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

55 [0032] Por consiguiente, la cantidad del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) preferentemente está en el intervalo de entre el 20 y el 50% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 25 y el 40% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 25 y el 38% en peso. Estos valores se basan preferentemente en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y no en la composición de poliolefina (PO).

60 [0033] Un requisito importante de la presente invención es que el copolímero de propileno elastomérico (E) tenga un peso molecular promedio en peso bastante bajo ya que esto fomenta la formación de partículas pequeñas, es decir,

inclusiones pequeñas dentro de la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Valores bajos de la viscosidad intrínseca (IV) reflejan un peso molecular promedio en peso bajo. Tal como puede deducirse a partir de los ejemplos, el peso molecular promedio en peso bajo contribuye a la mejora de la dilatación térmica. De este modo, se valora que la fase del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), tenga un viscosidad intrínseca (In) igual o inferior a 2,4 dl/g, más preferentemente en el intervalo de entre 0,7 e igual o inferior a 2,4 dl/g, más preferentemente en el intervalo de entre 1,0 e igual o inferior a 2,0 dl/g, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 1,5 e igual o inferior a 2,0 dl/g.

**[0034]** Tal como se ha mencionado anteriormente, la fracción de solubles en xileno (XCS) se ve influida principalmente por el copolímero de propileno elastomérico (E). Por otro lado, los insolubles en xileno en frío (XCI) se ven influidos principalmente por la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO), es decir, por el polipropileno (PP). Un hallazgo particular de la invención es que se alcanzan resultados especialmente buenos en caso de que la matriz, es decir, el polipropileno (PP), y el copolímero de propileno elastomérico (E) tengan un peso molecular similar. Por consiguiente, se valora que la relación de la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) y de la fracción de solubles en xileno en frío (XCI) [(XCS)/(XCI)] sea bastante baja. Así, un requisito de la presente invención es que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga una relación de la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) y la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI) [(XCS)/(XCI)] igual o inferior a 1,6, más preferentemente en el intervalo de entre 1,0 y 1,6, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 1,1 y 1,5, aún más preferentemente en el intervalo de entre 1,1 y 1,4.

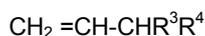
**[0035]** El contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, dentro de la fase del copolímero de propileno elastomérico (E) también estará preferentemente en un intervalo específico. Por consiguiente, en una realización preferida, el contenido de comonómeros, más preferentemente el contenido de etileno, del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), es inferior al 50% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 15 y menos del 50% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 25 y menos del 50% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 30 y el 40% en peso. Por consiguiente, se valora que el contenido de propileno del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), sea igual o superior al 50% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior al 50 y el 85% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de igual o superior al 50 y el 75% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 60 e igual o inferior al 70% en peso.

**[0036]** Otro aspecto esencial de la presente invención es la presencia de una cantidad bastante alta del agente nucleante (VP) seleccionado del grupo compuesto por polímeros de vinilcicloalcano, polímeros de vinilalcano y mezclas de los mismos. Se ha averiguado sorprendentemente que, con cargas altas del agente nucleante (VP) dentro de la composición de poliolefina (PO), el coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) se puede reducir significativamente. Por otro lado, la cantidad del agente nucleante (VP) no debería ser demasiado elevada, ya que si no, la actividad del catalizador (kg de polímero por g de catalizador) resulta tan baja que el proceso ya no es económicamente eficiente. Por consiguiente, se requiere que la composición de poliolefina (PO) comprenda una cantidad entre igual o superior a 150 e igual o inferior a 800 ppm, más preferentemente en el intervalo de entre 170 y 800 ppm, aún más preferentemente en el intervalo de entre 180 y 500 ppm, por ejemplo en el intervalo de entre 190 y 400 ppm, del agente nucleante (VP). La cantidad dada en este párrafo se refiere preferentemente a la cantidad total del agente nucleante (VP) presente en la composición de poliolefina (PO), preferentemente en la composición de poliolefina (PO) sin sustancia de carga (F). En una realización específica, la cantidad dada en este párrafo se basa en la cantidad total del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y el agente nucleante (VP).

**[0037]** La composición de poliolefina (PO) comprende preferentemente solo el agente nucleante (VP) pero ningún otro agente  $\alpha$ -nucleante. Por consiguiente, la composición de poliolefina (PO) de la presente invención preferentemente está esencialmente exenta, más preferentemente está exenta, de agentes  $\alpha$ -nucleantes basados en fósforo, derivados amida de benceno, derivados de sorbitol y derivados de nonitol.

**[0038]** En relación con esto, se menciona que la sustancia de carga inorgánica (F) que podría existir en la presente composición de poliolefina (PO) no se debe considerar como agente  $\alpha$ -nucleante.

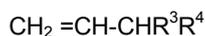
**[0039]** Preferentemente, el polímero de vinilcicloalcano comprende, más preferentemente está compuesto por, unidades obtenidas a partir de los monómeros de la fórmula



en donde  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  forman conjuntamente un anillo aromático, insaturado o saturado de 5 ó 6 miembros, preferentemente  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  forman conjuntamente un anillo saturado de 5 ó 6 miembros, aún más preferentemente  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  forman conjuntamente un anillo saturado de 6 miembros.

[0040] Por consiguiente, el polímero de vinilcicloalcano se selecciona preferentemente del grupo compuesto por vinilciclopentano, vinilciclohexano, vinilciclooctano, 2-metilvinilciclohexano, 3-metilvinilciclohexano, 4-metilvinilciclohexano, 3-metilvinilciclohexano, 4-metilvinilciclohexano, alilciclopentano y alilciclohexano. En una realización preferida, el polímero de vinilcicloalcano es polivinilciclohexano.

[0041] El polímero de vinilalcano comprende, más preferentemente está compuesto por, unidades obtenidas a partir de los monómeros de la fórmula



en donde  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  representan independientemente un grupo alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono.

[0042] En una realización preferida, la composición de poliolefina (PO) comprende el polímero de vinilcicloalcano, en particular aquellos que se han definido anteriormente. Más preferentemente, la composición de poliolefina (PO) comprende el polímero de vinilcicloalcano, en particular aquellos que se han definido anteriormente, y ningún polímero de vinilalcano.

[0043] En una realización especialmente preferida, la composición de poliolefina (PO) comprende polivinilciclohexano (pVCH). Todavía en otra realización preferida, la composición de poliolefina (PO) comprende, como agente nucleante (VP), solamente polivinilciclohexano.

[0044] La composición de poliolefina (PO) de la presente invención puede comprender, además del copolímero de propileno heterofásico, y el agente nucleante (VP), opcionalmente otros componentes.

[0045] Uno de los componentes puede ser una sustancia de carga inorgánica (F). En una realización, dicha sustancia de carga puede estar presente hasta el 30% en peso, por ejemplo entre el 20 y el 30% en peso. En otra realización, la sustancia de carga inorgánica (F) se usa en cantidades bastante pequeñas, es decir no superiores al 10% en peso.

[0046] Preferentemente, la sustancia de carga inorgánica (F) es un filosilicato, mica o wollastonita. Más preferentemente, la sustancia de carga inorgánica (F) se selecciona del grupo compuesto por mica, wollastonita, caolinita, esmectita, monmorillonita, y talco. La sustancia de carga inorgánica (F) más preferida es talco.

[0047] La sustancia de carga mineral (F) tiene preferentemente un tamaño de partícula de corte  $d_{95}$  [por ciento en masa] igual o inferior a 20  $\mu\text{m}$ , más preferentemente inferior al 10,0  $\mu\text{m}$ , por ejemplo inferior a 8,0  $\mu\text{m}$ .

[0048] Típicamente, la sustancia de carga inorgánica (F) tiene un área superficial, medida de acuerdo con el método BET comúnmente conocido, con gas  $\text{N}_2$ , como adsorbente del análisis, menor que 22  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferentemente menor que 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , aún más preferentemente menor que 18  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las sustancias de carga inorgánicas (F) que cumplen estos requisitos son preferentemente sustancias de carga minerales anisótropas (F), como talco, mica y wollastonita.

[0049] Además, la composición de poliolefina (PO) puede comprender opcionalmente polietileno (PE). Son candidatos típicos el polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE) y el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

[0050] El polietileno de alta densidad (HDPE) tiene preferentemente una densidad de por lo menos 945  $\text{kg}/\text{m}^3$ , más preferentemente de por lo menos 955  $\text{kg}/\text{m}^3$ , aún más preferentemente en el intervalo de entre 945 y 975  $\text{kg}/\text{m}^3$ , aún todavía más preferentemente en el intervalo de entre 955 y 968  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

[0051] El polietileno de baja densidad (LDPE) tiene preferentemente una densidad en el intervalo de entre 900 y por debajo de 940  $\text{kg}/\text{m}^3$ , es decir, entre 910 y por debajo de 940  $\text{kg}/\text{m}^3$ , mientras que el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) tiene preferentemente una densidad en el intervalo de entre 850 y por debajo de 925  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

[0052] Finalmente, la presente composición de poliolefina (PO) puede comprender aditivos típicos, como captadores de ácido (AS), antioxidantes (AO), estabilizadores frente a la luz, de aminas impedidas (HALS), agentes de deslizamiento (SA), y pigmentos. Preferentemente, la cantidad de aditivos excluyendo el polímero de vinilcicloalcano y/o el polímero de vinilalcano y la sustancia de carga inorgánica (F) no superará el 7% en peso, más preferentemente no superará el 5% en peso, por ejemplo no será mayor del 3,5% en peso, dentro de la presente composición.

[0053] Por consiguiente, la composición de poliolefina (PO) comprende preferentemente

(a) por lo menos un 60% en peso, más preferentemente entre un 70 y un 99% en peso, aún más preferentemente entre un 70 y un 95% en peso, del copolímero de propileno heterofásico (HECO),

(b) más de 150 e igual o por debajo de 800 ppm, más preferentemente en el intervalo de entre 170 y 800 ppm, aún más preferentemente en el intervalo de entre 180 y 500 ppm, por ejemplo en el intervalo de entre 190 y 400 ppm, de agente nucleante (VP)

(c) entre un 0 y un 30% en peso, más preferentemente entre un 0,1 y un 9% en peso, de la sustancia de carga inorgánica (F), y

(d) entre un 0 y un 25% en peso, más preferentemente entre un 0 y un 20% en peso, de un polietileno (PE),

sobre la base de la composición de poliolefina (PO) total.

**[0054]** La parte restante hasta el 100% en peso constituye aditivos según se ha mencionado anteriormente.

**[0055]** En una realización, la composición de poliolefina (PO) comprende, como componentes poliméricos, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) solamente. En tal caso, la composición de poliolefina (PO) comprende preferentemente

(a) entre un 80 y un 89% en peso, más preferentemente entre un 85 y un 88% en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO),

(b) más de 150 e igual o menos de 800 ppm, más preferentemente en el intervalo de entre 170 y 800 ppm, aún más preferentemente en el intervalo de entre 180 y 500 ppm, por ejemplo en el intervalo de entre 190 y 400 ppm, del agente nucleante (VP), y

(c) entre un 0 y un 30% en peso, más preferentemente entre un 0,1 y un 9% en peso, de la sustancia de carga inorgánica (F),

sobre la base de la composición de poliolefina (PO) total.

**[0056]** Nuevamente, la parte restante hasta el 100% en peso constituye aditivos según se ha mencionado anteriormente.

**[0057]** Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición de poliolefina (PO) se usará en particular en el campo de la automoción. En esta área existe una tendencia a artículos de mayor tamaño. El problema de dichos artículos es que son necesarias presiones altas durante su fabricación. Para reducir la presión, el flujo en fusión del material usado debería ser bastante alto. Por consiguiente, la composición de poliolefina (PO) de la presente invención tiene preferentemente un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) mayor de entre 10 y 200 g/10 min, preferentemente entre 15 y 150 g/10 min, más preferentemente entre 15 y 80 g/10 min.

**[0058]** En relación con el tipo de comonómeros presentes en la composición de poliolefina (PO), y en relación con el contenido total de comonómeros, el contenido de solubles en xileno en frío (XCS), el contenido de comonómeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), la relación de la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) y la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI), de la composición de poliolefina (PO), se remite a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (HECO). Por consiguiente, en una realización preferida, en particular en caso de que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea el único componente polimérico dentro de la composición de poliolefina (PO), los intervalos proporcionados para el contenido total de comonómeros, el contenido de solubles en xileno en frío (XCS), el contenido de comonómeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), la relación de la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) y la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) son también aplicables para la composición de poliolefina (PO).

**[0059]** Además, también la composición de poliolefina (PO) de la presente invención se puede considerar como un sistema heterofásico. Por consiguiente, el polipropileno (PP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) constituye también la matriz de la composición de poliolefina (PO) total. El copolímero de propileno elastomérico (E) y el polietileno (PE) opcional están dispersados (finamente) en dicha matriz. Por lo tanto, el copolímero de propileno elastomérico (E) y el polietileno (PE) pueden formar inclusiones independientes en la matriz, es decir, en el polipropileno (PP) o el polietileno (PE) puede formar una inclusión dentro de la inclusión del copolímero de propileno elastomérico (E). Además, la sustancia de carga inorgánica (F) – si estuviera presente – está dispersada finamente en el sistema.

**[0060]** Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición de poliolefina de la presente invención se caracteriza por unas buenas propiedades mecánicas. Por consiguiente, se prefiere que la composición de poliolefina (PO) tenga un módulo de flexión de por lo menos 1.000 MPa, más preferentemente de por lo menos 1.050 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de entre 1.000 y 1.600 MPa, todavía más preferentemente en el intervalo de entre 1.050 y 1.350 MPa. Estos valores se aplican en particular en caso de que el contenido de la sustancia de carga (F) sea no superior al 10% en peso, es decir, en caso de que no haya presente sustancia de carga (F).

5 **[0061]** En relación con la dilatación térmica, se prefiere que la composición de poliolefina (PO) tenga un coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE), probado en un intervalo de temperaturas de entre -30 y +80 °C, no superior a 103  $\mu\text{m}/\text{mK}$ , más preferentemente no superior a 100  $\mu\text{m}/\text{mK}$ , todavía más preferentemente inferior a 98  $\mu\text{m}/\text{mK}$ , aún todavía más preferentemente en el intervalo de entre 70 y 100  $\mu\text{m}/\text{mK}$ , por ejemplo en el intervalo de entre 78 y por debajo de 98  $\mu\text{m}/\text{mK}$ . Estos valores se aplican en particular para la composición de poliolefina (PO) sin sustancia de carga (F). En una realización específica, los valores se aplican para la composición de poliolefina (PO) que contiene el copolímero de propileno heterofásico (HECO) como único componente polimérico y dicha composición de poliolefina (PO) se encuentra sin sustancia de carga (F).

10 **[0062]** Por consiguiente, la presente invención no solamente se refiere a la composición de poliolefina (PO) sino también al uso de una cantidad entre igual o superior a 150 e igual o inferior a 800 ppm del agente nucleante (VP) en un copolímero de propileno heterofásico para reducir el coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE), probado en un intervalo de temperaturas de entre -30 y + 80 °C, de dicho copolímero de propileno heterofásico, dicha reducción es por lo menos 6  $\mu\text{m}/\text{mK}$ , más preferentemente en el intervalo de entre 6 y 12  $\mu\text{m}/\text{mK}$ , en comparación con el mismo  
15 copolímero de propileno heterofásico pero sin el agente nucleante (VP). En relación con las cantidades más preferidas del agente nucleante (VP) se remite a la información proporcionada anteriormente. Además, el copolímero de propileno heterofásico será preferentemente el copolímero de propileno heterofásico (HECO) que se ha definido anteriormente. Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno heterofásico sea el copolímero de propileno heterofásico (HECO) con la relación de viscosidad intrínseca que se ha definido anteriormente.

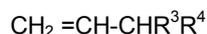
20 **[0063]** La composición de poliolefina (PO) de la presente invención se usa preferentemente para la producción de artículos de automoción, como artículos de automoción moldeados, preferentemente artículos de automoción moldeados por inyección. Se prefiere todavía más el uso para la producción de interiores y exteriores para automóviles, como parachoques, acabados laterales, estribos, paneles de la carrocería, alerones, salpicaderos, y acabados  
25 interiores.

**[0064]** La presente invención proporciona también artículos (de automoción), como artículos moldeados por inyección, que comprenden por lo menos un 60% en peso, más preferentemente un 80% en peso, aún más preferentemente por lo menos un 95% en peso, por ejemplo están compuestos por, la composición de poliolefina (PO) de la invención. Por  
30 consiguiente, la presente invención se refiere especialmente a artículos de automoción, en especial a interiores y exteriores de automóviles, como para choques, acabados laterales, estribos, paneles de carrocería, alerones, salpicaderos, acabados interiores, que comprenden por lo menos un 60% en peso, más preferentemente por lo menos un 80% en peso, aún más preferentemente por lo menos un 95% en peso, por ejemplo que están compuestos por, la composición de poliolefina (PO) de la invención. La composición de poliolefina (PO) de la presente invención se prepara preferentemente mediante un proceso que comprende la etapa de  
35

(a1) mezclar por lo menos el copolímero de propileno heterofásico (HECO) con entre más de 150 e igual o por debajo de 800 ppm, más preferentemente con entre 170 y 800 ppm, aún más preferentemente con entre 180 y 500 ppm, por ejemplo en el intervalo de entre 190 y 400 ppm, del agente nucleante (VP), o

40 (a2) producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO) con un sistema catalizador modificado, obteniéndose la modificación mediante la polimerización de un compuesto vinílico en presencia del sistema catalizador obteniendo el sistema catalizador modificado.

45 **[0065]** Los compuestos vinílicos preferidos que se usan tienen la fórmula:



50 en donde  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  forman conjuntamente un anillo aromático o insaturado o saturado de 5 ó 6 miembros, o representan independientemente un grupo alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono. En relación especialmente a los compuestos vinílicos preferidos se hace referencia a la sección en la que se describen los polímeros de vinilcicloalcano y los polímeros de vinilalcano preferidos, respectivamente.

55 **[0066]** Preferentemente, el polímero de vinilcicloalcano y el polímero de vinilalcano se llevan a la composición de poliolefina (PO) debido a la etapa (a2), debido a la preparación del polipropileno heterofásico (HECO) usando un sistema catalizador modificado según se define de forma detallada posteriormente.

**[0067]** Por consiguiente, en lo sucesivo se describe más detalladamente la preparación del polipropileno heterofásico (HECO).

60 **[0068]** El polipropileno heterofásico (HECO) 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 comonomeros diferentes. No obstante, se prefiere que el polipropileno heterofásico (HECO) así como sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) se produzcan en un proceso de etapas secuenciales, usando reactores en configuración en serie y trabajando con diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción

preparada en un reactor específico tendrá su distribución de pesos moleculares y/o distribución de contenido de comonomeros propias.

**[0069]** El copolímero de propileno heterofásico (HECO) según esta invención se produce preferentemente en un proceso de polimerización secuencial, es decir, en un proceso de múltiples fases, conocido en la técnica, en donde el polipropileno (PP) se produce por lo menos en un reactor de suspensión (*slurry*), preferentemente en un reactor de suspensión y opcionalmente en un reactor de fase gaseosa subsiguiente, y posteriormente el copolímero de propileno elastomérico (E) se produce por lo menos en un, es decir, uno o dos, reactor(es) de fase gaseosa.

**[0070]** Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produzca en un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

(a) polimerizar propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  en un primer sistema de reactor, obteniendo el polipropileno (PP),

(b) transferir la fracción de polipropileno a un segundo sistema de reactor,

(c) polimerizar en el segundo sistema de reactor y en presencia de dicho polipropileno (PP), propileno y por lo menos un etileno y/o  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  obteniendo así el copolímero de propileno elastomérico (E), de manera que el polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) forman el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

**[0071]** El primer sistema de reactor comprende por lo menos un reactor, es decir uno o dos reactor(es). Preferentemente, el primer sistema de reactor comprende por lo menos un reactor de suspensión, es decir, un reactor de suspensión y opcionalmente un reactor de fase gaseosa. El reactor de suspensión 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 es preferentemente un reactor de bucle (en masa). El segundo reactor – en caso de que esté presente – es preferentemente un reactor de fase gaseosa.

**[0072]** El segundo sistema de reactor comprende también por lo menos un reactor, es decir, uno o dos reactor(es). Preferentemente, el/los reactor(es) es/son reactor(es) de fase gaseosa.

**[0073]** La expresión “proceso de polimerización secuencial” indica que el copolímero de polipropileno heterofásico (HECO) se produce en por lo menos dos reactores, preferentemente en tres o cuatro, conectados en serie. Por consiguiente, el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor y un segundo reactor, por ejemplo un primer reactor, un segundo reactor, un tercer reactor y opcionalmente un cuarto reactor. La expresión “reactor de polimerización” indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en caso de que el proceso esté compuesto por cuatro 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.

**[0074]** Tal como se ha mencionado anteriormente, el segundo reactor, el tercer reactor y opcionalmente el cuarto reactor 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 lecho fluidificado, preferentemente con un agitador mecánico.

**[0075]** De este modo, en una realización preferida, el primer reactor es un reactor de suspensión, por ejemplo un reactor de bucle, mientras que el segundo reactor, el tercer reactor y opcionalmente el cuarto reactor son reactores de fase gaseosa (GPR). En el reactor de bucle y el primer reactor de fase gaseosa (primer sistema de reactor), se produce preferentemente el polipropileno (PP), es decir, la matriz, del sistema heterofásico, mientras que en el segundo y opcionalmente tercer reactores de fase gaseosa se obtiene el copolímero de propileno elastomérico (E).

**[0076]** Si fuera necesario, antes del reactor de suspensión, se coloca un reactor de pre-polimerización.

**[0077]** Un proceso preferido de múltiples fases 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.

**[0078]** Otro proceso adecuado de suspensión–fase gaseosa es el proceso Spheripol® de Basell.

**[0079]** Preferentemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO), según se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor, es decir, el reactor de suspensión, por ejemplo un reactor de bucle, pueden ser las siguientes:

- 5
- la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, más preferentemente entre 68 y 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.

10 **[0080]** Posteriormente, la mezcla de reacción del primer reactor se transfiere al segundo reactor, es decir, reactor de fase gaseosa, por lo cual las condiciones son preferentemente las siguientes:

- 15
- 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.

**[0081]** La condición en el tercer reactor y opcionalmente el cuarto reactor, preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa y opcionalmente el tercer reactor de fase gaseosa, son similares a la del segundo reactor.

20 **[0082]** El tiempo de residencia puede variar en las zonas de los tres reactores.

**[0083]** En una realización del proceso para producir por lo menos parte del polipropileno (PP), el tiempo de residencia en el reactor en masa, por ejemplo, de bucle, está en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo, de 0,15 a 1,5 horas, y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, por ejemplo de 0,5 a 4,0 horas.

25

**[0084]** Si se desea, la polimerización se puede llevar a cabo según una manera conocida bajo condiciones supercríticas en el primer reactor, es decir, en el reactor de suspensión, por ejemplo en el reactor de bucle, y/o en un modo condensado en los reactores de fase gaseosa.

30 **[0085]** La polimerización se logra preferentemente mediante un sistema catalizador modificado según se define de forma detallada posteriormente. El sistema catalizador modificado se puede basar en un catalizador metalocénico, más preferentemente en un procatalizador Ziegler-Natta.

35 **[0086]** Preferentemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador, por ejemplo un sistema catalizador según se describe de forma detallada posteriormente, es decir, un sistema catalizador que comprende un procatalizador Ziegler-Natta, un dador externo y opcionalmente un cocatalizador.

40 **[0087]** En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como 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 ella.

45 **[0088]** La reacción de prepolimerización se efectúa típicamente a una temperatura de entre 10 y 60 °C, preferentemente entre 15 y 50 °C, y más preferentemente entre 20 y 45 °C.

**[0089]** La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica aunque debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede estar entre 20 y 100 bares, por ejemplo entre 30 y 70 bares.

50 **[0090]** Los componentes del catalizador preferentemente se introducen todos ellos en la etapa de prepolimerización. No obstante, cuando el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se puedan aportar por separado, es posible que solamente una parte del cocatalizador se introduzca en la fase de prepolimerización y la parte restante en fases de polimerización posteriores. Además, en tales casos, es necesario introducir una cantidad de cocatalizador en la fase de prepolimerización tal que se obtenga en ella una reacción de polimerización suficiente.

55

**[0091]** También es posible adicionar otros componentes en la fase de prepolimerización. 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 peguen entre sí o a las paredes del reactor.

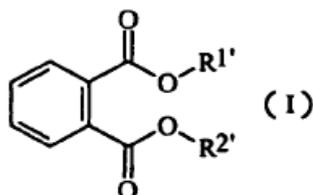
60

**[0092]** El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de la reacción se sitúan dentro de los conocimientos de la técnica.

[0093] De acuerdo con la invención, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene mediante un proceso de polimerización de múltiples fases, según se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprende como componente (i) un procatalizador Ziegler-Natta que contiene un producto de trans-esterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

[0094] El procatalizador usado según la invención se prepara

- 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 fase a) con un dialquiltalato 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 dialquiltalato de fórmula (I) para formar el dador interno
- c) lavando el producto de la fase b) u
  - d) opcionalmente haciendo reaccionar el producto de la etapa c) con  $TiCl_4$  adicional.

[0095] 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.

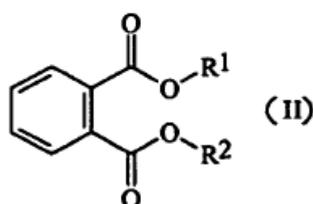
[0096] En primer lugar, se forma un aducto de  $MgCl_2$  y un alcohol  $C_1-C_2$  de la fórmula  $MgCl_2 \cdot nROH$ , en donde R es metilo o etilo y n es de 1 a 6. Como alcohol se usa preferentemente etanol.

[0097] 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.

[0098] En la siguiente etapa, el aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión, de la fórmula  $MgCl_2 \cdot nROH$ , en donde R es metilo o etilo, preferentemente etilo, y n es de 1 a 6, se hace entrar en contacto con  $TiCl_4$  para formar un portador titanizado, seguido por las etapas de

- adicionar a dicho portador titanizado
  - (i) un dialquiltalato de fórmula (I), siendo  $R^1$  y  $R^2$  independientemente por lo menos un alquilo  $C_5$ , por ejemplo por lo menos un alquilo  $C_8$ , o preferentemente
  - (ii) un dialquiltalato de fórmula (I), siendo  $R^1$  y  $R^2$  iguales y siendo por lo menos un alquilo  $C_5$ , por ejemplo, por lo menos un alquilo  $C_8$ , o más preferentemente
  - (iii) un dialquiltalato de fórmula (I) seleccionado del grupo compuesto por propilhexiltalato (PrHP), dioctiltalato (DOP), di-iso-deciltalato (DIDP), y ditrideciltalato (DTDP), aún más preferentemente el dialquiltalato de fórmula (I) es un dioctiltalato (DOP), por ejemplo di-iso-octiltalato o dietilhexiltalato, en particular dietilhexiltalato,

para formar un primer producto,
- someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, a una temperatura por encima de  $100^\circ C$ , preferentemente entre  $100$  y  $150^\circ C$ , más preferentemente entre  $130$  y  $150^\circ C$ , de tal manera que dicho metanol o etanol se transesterifique con dichos grupos éster de dicho dialquiltalato 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 dialquiltalato de fórmula (II)



siendo  $R^1$  y  $R^2$  metilo o etilo, preferentemente etilo,

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

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

5 **[0099]** El aducto de la fórmula  $MgCl_2 \cdot nROH$ , 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.

10 **[0100]** 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.

**[0101]** 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.

15 **[0102]** En caso de que en el portador quede suficiente titanio, el mismo actuará como elemento activo del procatalizador.

**[0103]** 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.

**[0104]** Preferentemente, el procatalizador usado según la invención contiene como mucho un 2,5 % en peso de titanio, preferentemente como mucho un 2,2 % en peso y más preferentemente como mucho un 2,0 % en peso. 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.

25 **[0105]** Más preferentemente, el procatalizador usado según la invención se ha producido usando etanol en calidad de alcohol, y dioctiltalato (DOP) en calidad de dialquiltalato de fórmula (I), produciendo talato de dietilo (DEP) como compuesto dador interno.

30 **[0106]** Todavía más preferentemente, el catalizador usado según la invención es el catalizador BCF20P de Borealis (preparado de acuerdo con el documento WO 92/19653 según se da a conocer en el documento WO 99/24479; especialmente con el uso de dioctiltalato como dialquiltalato de fórmula (I) de acuerdo con el documento WO 92/19658) o el catalizador Polytrak 8502, disponible comercialmente en Grace.

35 **[0107]** Para la producción del copolímero de propileno heterofásico (HECO) según la invención, el sistema catalizador usado comprende preferentemente, además del procatalizador Ziegler-Natta especial, un cocatalizador organometálico en calidad de componente (ii).

40 **[0108]** Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo compuesto por trialkilaluminio, por ejemplo trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

**[0109]** El componente (iii) del sistema catalizador usado es un dador externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb). La fórmula (IIIa) se define con



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

50 **[0110]** En particular se prefiere que  $R^5$  se seleccione del grupo compuesto por iso-propilo, isobutilo, iso-pentilo, tert.-butilo, tert.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

**[0111]** La fórmula (IIIb) se define con



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.

60 **[0112]**  $R^x$  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

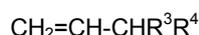
seleccionen independientemente del grupo compuesto por metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert.-butilo, tert.-amilo, neo-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

[0113] Más preferentemente, R<sup>x</sup> y R<sup>y</sup> son iguales, aún más preferentemente tanto R<sup>x</sup> como R<sup>y</sup> son un grupo etilo.

[0114] Más preferentemente, el dador externo de fórmula (IIIb) es dietilaminotrietoxisilano.

[0115] Con la mayor preferencia, el dador externo es de fórmula (IIIa), por ejemplo dicalclopentil dimetoxi silano [Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ciclo-pentilo)<sub>2</sub>] o diisopropil dimetoxi silano [Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

[0116] Un aspecto esencial es que el procatalizador Ziegler-Natta se modifique polimerizando un compuesto vinílico en presencia del sistema catalizador, que comprende el procatalizador Ziegler-Natta especial (componente (i)), un dador externo (componente (iii)) y opcionalmente un cocatalizador (componente (iii)), presentando dicho compuesto vinílico la fórmula:



en donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> forman conjuntamente un anillo aromático, insaturado, o saturado de 5 ó 6 miembros, o representan de manera independiente un grupo alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se usa para la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO), de acuerdo con esta invención. En relación con los compuestos vinílicos preferidos se remite a la información aportada anteriormente.

[0117] Según se ha mencionado anteriormente, el compuesto vinílico polimerizado actúa como agente α-nucleante.

[0118] En relación con la modificación del catalizador, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y particularmente WO 00/68315, incorporadas a la presente a título de referencia, con respecto a las condiciones de reacción referentes a la modificación del catalizador así como con respecto a la reacción de polimerización.

[0119] De este modo, la modificación del sistema catalizador metaloceno o Ziegler Natta se logra preferentemente de la manera siguiente:

(a) introducir un catalizador, como el procatalizador que se ha definido anteriormente, el cocatalizador y opcionalmente el dador externo en un medio de reacción que comprende un fluido inerte;

(b) aportar un compuesto vinílico al medio de reacción agitado con una relación en peso de 5 a 15 compuesto vinílico/catalizador (procatalizador)

(c) someter el compuesto vinílico a una reacción de polimerización en presencia de dicho catalizador preferentemente a una temperatura de entre 35 y 65 °C; y

(d) continuar con la reacción de polimerización hasta que se obtenga una concentración máxima del compuesto vinílico sin reaccionar de menos de 2.000 ppm, preferentemente menos de 1.000 ppm en peso.

[0120] Tras la modificación del sistema catalizador con el compuesto vinílico, el sistema catalizador se alimenta hacia una prepolimerización continua (según se ha mencionado anteriormente) siguiendo la polimerización principal del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

[0121] A continuación se describirá más detalladamente la presente invención por medio de los ejemplos que se proporcionan seguidamente.

## Ejemplos

### 1. Definiciones/Métodos de Medición

[0122] 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.

#### Mediciones de espectroscopia por NMR:

[0123] Se registraron los espectros de <sup>13</sup>C-NMR de polipropilenos en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130 °C, a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d<sub>6</sub> (90/10 peso/peso). Para el análisis de las triadas, la asignación se realiza de acuerdo con los métodos descritos en la bibliografía: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chujō, y T. Asakura, *Polymer* 29 138-43 (1988), y Chujo R, et al, *Polymer* 35 339 (1994).

[0124] La medición de NMR se usó para determinar la concentración de pentadas mmmm y de triadas mm de una manera bien conocida en la técnica.

5 **[0125] Temperatura de fusión ( $T_m$ ) y calor de fusión ( $H_f$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y calor de cristalización ( $H_c$ ):** medidos con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de entre 5 y 10 mg. La DSC se lleva a cabo de acuerdo con la ISO 3146 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor / enfriamiento / calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperaturas de +23 a +210 °C. La temperatura de cristalización y el **calor de cristalización** ( $H_c$ ) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el **calor de fusión** ( $H_f$ ) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

10 **[0126]** La **densidad** se mide de acuerdo con la ISO 1183-1 – método A (2004). La preparación de las muestras se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con la ISO 1872-2:2007.

**[0127]** El **MFR<sub>2</sub> (230 °C)** se mide de acuerdo con la ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

15 **[0128]** El **peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y la distribución de pesos moleculares (MWD)** se determinan mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

20 El peso molecular promedio en peso  $M_w$  y la distribución de pesos moleculares ( $MWD = M_w/M_n$ , en donde  $M_n$  es el peso molecular promedio en número y  $M_w$  es el peso molecular promedio 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 inyectaron 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 y 11 500 kg/mol y 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.

### 30 **Cuantificación del contenido de comonomeros mediante espectroscopia FTIR**

35 **[0129]** El contenido de comonomeros se determina mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) cuantitativa después de una asignación básica calibrada a través de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) <sup>13</sup>C cuantitativa según una manera bien conocida en la técnica. Se prensan películas delgadas hasta un grosor de entre 100 y 500 µm y se registran espectros en modo de transmisión. Específicamente, el contenido de etileno de un copolímero de polipropileno-co-etileno se determina usando el área de pico, corregida con respecto a línea basal, de las bandas cuantitativas que se encuentran a 720-722 y 730-733 cm<sup>-1</sup>. Se obtienen resultados cuantitativos basándose en una referencia al grosor de la película.

40 **[0130] Solubles en xileno en frío (XCS, % en peso):** el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con la ISO 16152; primera versión; 1-7-2005; la parte restante es la parte insoluble en xileno (XIS).

**[0131]** La **viscosidad intrínseca** se mide de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).

45 **[0132] Módulo de flexión:** 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.

50 **[0133] Coeficiente de dilatación térmica lineal:** el coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) se determinó de acuerdo con la ISO 11359-2:1999 sobre trozos de 10 mm de largo cortados a partir de las mismas muestras moldeadas por inyección que las usadas para la determinación del módulo de flexión. La medición se realizó en un intervalo de temperaturas de entre +23 y +80 °C y de entre -30 y +80 °C, respectivamente, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/minuto.

55 **[0134] El tamaño de partícula de corte d<sub>95</sub> (Sedimentación)** se calcula a partir de la distribución de tamaños de partícula [por ciento en masa] según se determina mediante sedimentación por gravedad en líquido de acuerdo con la ISO 13317-3 (Sedigraph).

**[0135]** El **área superficial específica** se determina como superficie BET de acuerdo con la DIN 66131/2.

## 60 **2. Ejemplos**

**Preparación del catalizador:**

5 [0136] Todos los materiales sin procesar estaban esencialmente libres de agua y aire, y todas las adiciones de material a los reactores y las diferentes etapas se llevaron a cabo bajo condiciones inertes. Se adicionaron 200 ml de aceite Ondina 68 a un reactor de vidrio de 1 litro y los mismos se calentaron a 85 °C y se mantuvieron allí durante dos horas mientras se realizaba una purga con nitrógeno. Mientras se mantenía una presión de nitrógeno de aproximadamente 0,5 bares en el reactor, la temperatura se redujo a 15 °C y se adicionaron 7,3 ml de trietil aluminio (100%), 1,6 ml de dicitlopentil dimetoxisilano y 15,1 g de catalizador Ziegler-Natta altamente activo y estereoespecífico (Borealis BCF20P). Para los ejemplos comparativos 3 y 4 (CE3 y CE4) se adicionaron 15,1 g de vinilciclohexano (VCH), para el ejemplo 5 (CE5) se adicionaron 75,5 g de VCH y para los ejemplos comparativos 6 y 7 (CE6 y CE7) y el ejemplo de la invención (IE1) se adicionaron 151 g de VCH. La temperatura se aumentó a 85 °C y se mantuvo allí durante 20 horas. Se adicionaron 25 ml de cera White Protopet calentada (85 °C) y purgada con nitrógeno. Finalmente, el reactor se enfrió a aproximadamente 30 °C y se tomaron muestras del catalizador modificado con VCH para la polimerización.

Tabla 1: condiciones de polimerización específicas de los ejemplos

			CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7	IE1
	Relación Catalizador/VCH		sin VCH	sin VCH	1:1	1:1	1:5	1:10	1:10	1:10
Bucle	H <sub>2</sub>	[% molar]	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
	Temperatura	[K]	358	358	358	358	358	358	358	358
	Presión	[bar]	48,6	48,6	48,6	48,6	48,6	48,6	48,6	48,6
	Distribución	[% peso]	31	33	34	39	31	34	35	32
	MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	43	43	43	43	46	38	38	38
GPR1	H <sub>2</sub>	[% molar]	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
	Temperatura	[K]	358	358	358	358	358	358	358	358
	Presión	[bar]	34	34	34	34	34	34	34	34
	Distribución/% peso	[% peso]	36	34	36	32	35	35	37	35
	MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	43	43	43	43	43	40	40	40
GPR2	H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	[mol/mol]	0,269	0,125	0,269	0,125	0,165	0,165	0,125	0,269
	C <sub>2</sub> /(C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> )	[mol/mol]	0,394	0,394	0,394	0,394	0,394	0,394	0,394	0,394
	Temperatura/K	[K]	358	358	358	358	358	358	358	358
	Distribución	[% peso]	33	33	30	29	33	32	28	33
	Presión	[bar]	21	21	21	21	21	23	21	28
	Rendimiento/	[kg]	2,63	2,87	2,64	3,03	2,14	2,18	2,06	2,13

15 [0137] Los ejemplos de la invención y comparativos se prepararon en un reactor autoclave de acero inoxidable Büchi 20 1 equipado con un agitador de hélice y con una aportación continua de propileno. Una cantidad adecuada de catalizador que se preparó según lo descrito anteriormente se cargó en un recipiente alimentador en una caja de guantes después de lo cual el recipiente alimentador se transfirió al reactor. Después del catalizador se adicionó hidrógeno en el reactor. Se aportaron 5.650 g de propileno líquido y se llevó a cabo una prepolimerización a 23 °C durante 6 minutos. Se dio inicio a la agitación y la temperatura se incrementó hasta una temperatura de consigna de 85 °C. La polimerización se llevó a cabo durante 30 minutos mientras se aportaban continuamente propileno e hidrógeno para mantener la composición polimérica correcta (H<sub>2</sub> 2,9% molar). La presión total en el reactor era de 48,6 bares. Como segunda etapa, la presión se redujo a 34 bares. La temperatura se mantuvo a 85 °C y la composición de propileno-hidrógeno se cambió de manera correspondiente (H<sub>2</sub> 8,5% molar). La polimerización en esta segunda etapa se efectuó durante entre 95 y 165 minutos (en función del peso molecular de la fracción de EPR). Como tercera etapa, la presión se redujo a 21 bares (CE1. CE2. CE3. CE4. CE5 CE6), respectivamente 23 bares (CE7) ó 28 bares (IE1) y la temperatura se mantuvo a 85 °C. Se aportó etileno junto con propileno con el fin de alcanzar la proporción molar de 0,394 (moles C<sub>2</sub> / moles (C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>)). La aportación de hidrógeno se ajustó de acuerdo con el peso molecular deseado del copolímero, de 0,125 a 0,419 (moles H<sub>2</sub> / moles C<sub>2</sub>). La polimerización en esta tercera etapa se efectuó durante entre 117 y 207 minutos. Después de esto, el reactor se ventiló. El polímero primero se secó durante la noche en una campana de extracción y a continuación se colocó en un horno de vacío durante 2 horas a 60 °C. Los polvos poliméricos se mezclaron con estabilizadores (Irganox B225 0,25% en peso + CaSt 0,05% en peso) y se extruyeron usando una extrusora de doble husillo PRISM TSE 24 con una relación de 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. Las condiciones de polimerización específicas se muestran en la tabla 1.

**Tabla 2:** ejemplos comparativos

Ejemplo		CE 1	CE 2	CE 3	CE 4	CE 5
pVCH	[ppm]	0	0	9,3	8,2	103,8
MFR <sub>2</sub> de la Matriz	[g/10 min]	43	43	43	43	43
XCS de la Matriz	[% peso]	1,2	1,2	1,1	1,2	1,2
C2 de la Matriz	[% peso]	0	0	0	0	0
MFR <sub>2</sub> total	[g/10 min]	19,4	14,4	20,6	14,7	14,5
XCS total	[% peso]	31	32	29	28	31
IV de XCS total	[dl/g]	1,9	2,6	1,9	2,5	2,3
relación de IV (XCS/XIS)	[-]	1,3	1,8	1,3	1,7	1,6
C2 en XCS total	[% peso]	35	33	36	34	35
C2 total	[% peso]	13	12	12	11	13
T <sub>m</sub>	[°C]	164,5	164,4	166,0	165,9	166,3
Módulo de Flexión	[MPa]	944	914	1.123	1.112	1.045
CLTE – 30/80	[µm/mK]	98,5	119,3	98,5	99,3	103,6

**Tabla 3:** Ejemplos comparativos y de la invención

Ejemplo		E 1	CE 6	CE 7
pVCH	[ppm]	203,0	198,7	209,8
MFR <sub>2</sub> de la Matriz	[g/10 min]	40	40	43
XCS de la Matriz	[% peso]	1,2	1,3	1,3
C2 de la Matriz	[% peso]	0	0	0
MFR <sub>2</sub> total	[g/10 min]	16,3	12,9	11,8
XCS total	[% peso]	30	29	27
IV de XCS total	[dl/g]	1,9	2,4	2,8
relación de IV (XCS/XIS)	[-]	1,3	1,7	2,0
C2 en XCS total	[% peso]	36	36	37
C2 total	[% peso]	14	13	13
T <sub>m</sub>	[°C]	167,5	167,4	167,2
Módulo de Flexión	[MPa]	1.151	1.165	1.199
CLTE – 30/80	[µm/mK]	92,0	98,3	104,1

## REIVINDICACIONES

1. Composición de poliolefina (PO) que comprende
  - 5 (a) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende
    - (a1) un polipropileno (PP) que es la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y
    - (a2) un copolímero de propileno elastomérico (E) dispersado en la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO),
  - 10 dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una relación de la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) y la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI)  $[(XCS)/(XCI)]$  igual o inferior a 1,6; midiéndose la viscosidad intrínseca de acuerdo con la ISO 1628/1 y midiéndose la XCS de acuerdo con la ISO 16152 y
  - 15 (b) entre más de 150 e igual o por debajo de 800 ppm de un agente nucleante (VP) seleccionado del grupo compuesto por polímeros de vinilcicloalcano, polímeros de vinilalcano y mezclas de los mismos.
2. Composición de poliolefina (PO) según la reivindicación 1, en la que el polipropileno (PP) tiene
  - 20 (a) un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) de entre 20 y 300 g/min,
  - y/o
  - (b) una temperatura de fusión, determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la ISO 3146, de por lo menos 135 °C,
  - y/o
  - 25 (c) un contenido de comonómeros igual o inferior al 10% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ .
3. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el polipropileno (PP) es un homopolímero de propileno (H-PP).
- 30 4. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de poliolefina (PO) total y/o el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene/tienen
  - 35 (a) un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) de entre más de 8 y 300 g/10 min,
  - y/o
  - (b) un contenido de comonómeros en el intervalo de entre el 6,0 y el 20% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ .
- 40 5. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en donde
  - (a) la cantidad del copolímero de propileno elastomérico (E) dentro del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está entre el 20 y el 50% en peso,
  - y/o
  - 45 (b) el copolímero de propileno elastomérico (E) tiene un contenido de comonómeros de entre el 15 y el 50% en peso, siendo los comonómeros etileno y/o una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ .
6. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno elastomérico (E) tiene una viscosidad intrínseca (IV) igual o inferior a 2,5 dl/g, medida como la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).
- 50 7. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de poliolefina (PO) comprende hasta un 30% en peso de una sustancia de carga inorgánica.
8. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de poliolefina (PO) sin sustancia de carga (F) tiene
  - 55 (a) un módulo de flexión de acuerdo con la ISO 178 de por lo menos 1.050 MPa,
  - y/o
  - (c) un coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE), probado en un intervalo de temperaturas de entre -30 y
  - 60 +80 °C de acuerdo con la ISO 11359-2:1999, no superior a 100  $\mu\text{m}/\text{mK}$ .
9. Artículo de automoción que comprende una composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores.

10. Artículo de automoción de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el artículo de automoción es un artículo de automoción exterior.
- 5 11. Uso de una cantidad entre igual o superior a 150 e igual o inferior a 800 ppm de un agente nucleante (VP) en un copolímero de propileno heterofásico (HECO) para reducir el coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) probado en un intervalo de temperaturas de entre -30 y +80 °C, de dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO), siendo dicha reducción de por lo menos 6 μm/mK en comparación con el mismo copolímero de propileno heterofásico (HECO) pero sin agente nucleante (VP), seleccionándose dicho agente nucleante (VP) del grupo compuesto por polímeros del vinilcicloalcano, polímeros de vinilalcano y mezclas de los mismos.
- 10 12. Proceso para la preparación de la composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 8, que comprende la etapa de
- 15 (a1) mezclar por lo menos el copolímero de propileno heterofásico (HECO) con una cantidad de entre 150 e igual o inferior a 800 ppm de polímero de vinilcicloalcano y/o polímero de vinilalcano obteniendo así la composición de poliolefina (PO)
- o
- 20 (a2) producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO) con un sistema catalizador modificado, obteniéndose la modificación mediante la polimerización de un compuesto vinílico en presencia del sistema catalizador obteniendo el sistema catalizador modificado.
13. Proceso según la reivindicación 12, en el que el compuesto vinílico tiene la fórmula:
- 25 
$$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHR}^3\text{R}^4$$
- en donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> forman conjuntamente un anillo aromático, insaturado o saturado de 5 ó 6 miembros, o representan independientemente un grupo alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono.
- 30 14. Proceso según la reivindicación 12, en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en un proceso de múltiples fases, que comprende las etapas de
- 35 (a) polimerizar propileno y opcionalmente etileno y/o una α-olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> en por lo menos un reactor en presencia del sistema catalizador modificado, obteniendo así el polipropileno (PP),
- (b) transferir posteriormente el polipropileno (PP) a otro reactor,
- (c) polimerizar en por lo menos dicho otro reactor y en presencia de dicho polipropileno (PP), propileno y por lo menos un etileno y/o α-olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> obteniendo así el copolímero de propileno elastomérico (E), de manera que el polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) forman el copolímero de propileno heterofásico (HECO).