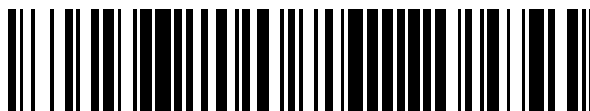


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 057**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/10** (2006.01)

**C08L 23/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2012 E 12748505 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2748250**

54 Título: **Composición de polipropileno con bajo contenido de carga y con perfil de propiedades equilibrado**

30 Prioridad:

**25.08.2011 EP 11178836**

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

**12.01.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GREIN, CHRISTELLE;  
KOCK, CORNELIA;  
TRANNINGER, MICHAEL y  
GRESTENBERGER, GEORG**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

**ES 2 556 057 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de polipropileno con bajo contenido de carga y con perfil de propiedades equilibrado

5 **[0001]** La presente invención se refiere a una nueva composición de poliolefina que comprende un copolímero de propileno heterofásico (HECO), un polietileno de alta densidad (HDPE), un segundo polietileno (PE2) que tiene una densidad inferior a  $940 \text{ kg/m}^3$ , y una sustancia de carga inorgánica (F). La presente invención se refiere también a un artículo que comprende dicha composición de poliolefina, a un proceso para la preparación de la composición de poliolefina y a sus usos.

10 **[0002]** El polipropileno es el material seleccionado en muchas aplicaciones en la medida en la que se puede personalizar para fines específicos requeridos. Por ejemplo, los polipropilenos heterofásicos se usan de manera extendida en la industria del automóvil (por ejemplo, en aplicaciones de parachoques) ya que combinan una buena rigidez con un comportamiento de resistencia a impactos razonable. 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). Además, el polipropileno heterofásico contiene en cierta medida un polietileno cristalino. En la industria del automóvil, dichas clases de polipropileno heterofásico contienen una cantidad de aproximadamente el 30% en peso de caucho de copolímero de propileno, el cual se produce normalmente de forma directa en uno o dos reactores de fase gaseosa o se adiciona externamente a la matriz a través de una etapa de composición.

20 **[0003]** En el campo de las aplicaciones de exteriores en automóviles la dilatación térmica de un polímero tiene una gran importancia. El coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) determina la anchura mínima del intersticio entre dos piezas. La mayoría de las veces, 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.

25 **[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 por la adición de sustancias de carga se basa en dos mecanismos diferentes que actúan simultáneamente la mayor parte del tiempo:

- dilución del volumen con un material de contracción / CLTE más bajos
- restricción mecánica mediante una fase dispersa con un CLTE bajo y un módulo elevado. 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. Adicionalmente, los materiales deberían presentar una alta flexibilidad y propiedades mecánicas equilibradas, por ejemplo, una buena rigidez y alta ductilidad. Normalmente se considera que una alta deformación por tracción en la rotura es un indicador de la ductilidad. Mientras que los contenidos bajos de las sustancias de carga son beneficiosos para obtener una alta deformación por tracción en la rotura, la flexibilidad elevada es perjudicial para esta propiedad puesto que la deformación en la rotura disminuye por debajo de un peso molecular crítico al aumentar el índice de fluidez debido a una menor cantidad de entrelazamientos en la cadena polimérica.

40 **[0006]** Por ejemplo, los materiales con un caucho de baja viscosidad intrínseca (IV) también pueden presentar una contracción o dilatación térmica baja. No obstante, los materiales con un caucho de baja viscosidad intrínseca (IV) también tienen típicamente una baja resistencia a los impactos, lo cual no es deseable especialmente en el sector de la automoción. Además, puesto que las piezas de automoción se producen de manera predominante por medio de moldeo por inyección, un índice de fluidez (MFR) elevado es altamente deseable con el fin de facilitar la fabricación de grandes piezas moldeadas por inyección.

45 **[0007]** Así, sigue existiendo en la técnica una necesidad de una composición de poliolefina que presente al mismo tiempo un bajo coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE), una alta resistencia a impactos, y un alto índice de fluidez (MFR) preferentemente con un bajo contenido de sustancia de carga. El objetivo de la presente invención es satisfacer la necesidad mencionada.

50 **[0008]** Otros defectos de la superficie, los cuales se conocen también como marcas de flujo, rayas de tigre o líneas de flujo, deterioran la estética superficial en la medida en la que se manifiestan, durante el moldeo por inyección, en forma de una serie de bandas alternadas de alto y bajo brillo, perpendiculares a la dirección del flujo en fusión. Por consiguiente, se pretende encontrar una composición de poliolefina que no presente en absoluto marcas de flujo o que presente únicamente marcas de flujo de poca consideración.

55 **[0009]** Los presentes inventores han observado sorprendentemente que una composición de poliolefina que tiene un índice de fluidez  $\text{MFR}_2$  (230 °C) de por lo menos 20 g/10 min y que comprende un copolímero de propileno heterofásico

(HECO), en donde la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca inferior a 2,0 dl/g, y que comprende además un polietileno de alta densidad, un segundo polietileno diferente al polietileno de alta densidad y una sustancia de carga inorgánica, puede resolver los problemas antes confrontados.

5

**[0010]** Así, la presente invención se refiere, en un primer aspecto, a una composición de poliolefina (PO) que comprende

10

(a) entre un 50 y un 90% en peso, sobre la base del total de la composición de poliolefina (PO), de un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende

(a1) un polipropileno (PP), y

(a2) un copolímero de propileno elastomérico (E),

15

en donde la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca inferior a 2,0 dl/g medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en Decalina a 135 °C),

(b) un polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene una densidad de por lo menos 940 kg/m<sup>3</sup> medida de acuerdo con la ISO 1183-1 – método A,

(c) un segundo polietileno (PE2) que tiene una densidad inferior a 940 kg/m<sup>3</sup> medida de acuerdo con la ISO 1183-1-método A, que es

20

(i) un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene preferentemente una densidad de 900 a por debajo de 940 kg/m<sup>3</sup> medida de acuerdo con la ISO 1183-1-método A,

o

25

(ii) un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) preferentemente que tiene una densidad de 800 a por debajo de 900 kg/m<sup>3</sup> medida de acuerdo con la ISO 1833-1-método A,

(d) una sustancia de carga inorgánica (F),

30

en donde la composición de poliolefina (PO) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) de por lo menos 20 g/10 min medido de acuerdo con la ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

**[0011]** La presente invención se refiere también a un artículo, preferentemente un artículo de automoción, que comprende la anterior composición de poliolefina (PO).

35

**[0012]** La presente invención se refiere además a un proceso para la preparación de la anterior composición de poliolefina (PO) extruyendo el copolímero de propileno heterofásico (HECO), el polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y la sustancia de carga inorgánica (F) en una extrusora.

40

**[0013]** Otro aspecto de la presente invención es el uso de la anterior composición de poliolefina (PO) en una aplicación de automoción.

**[0014]** En las reivindicaciones adjuntas se describen otras formas de realización preferidas de la presente invención.

45

**[0015]** En lo sucesivo se describirá más detalladamente la invención.

**[0016]** La composición de poliolefina (PO) de la presente invención comprende en una realización preferida

(a) de un 50 a un 90% en peso, todavía más preferentemente de un 60 a un 80% en peso, aún más preferentemente de un 65 a un 75% en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO);

50

(b) por lo menos un 5% en peso, preferentemente de un 5 a un 25% en peso, más preferentemente de un 8 a un 20% en peso, todavía más preferentemente de un 9 a un 17% en peso del polietileno de alta densidad (HDPE);

(c) por lo menos un 5% en peso, preferentemente de un 5 a un 25% en peso, más preferentemente de un 6 a un 20% en peso, todavía más preferentemente de un 7 a un 15% en peso, aún más preferentemente de un 8 a un 14% en peso del segundo polietileno (PE2);

55

(d) hasta un 20% en peso, preferentemente hasta un 10% en peso, más preferentemente de un 2 a un 15% en peso, todavía más preferentemente de un 3 a un 10% en peso de la sustancia de carga inorgánica (F),

sobre la base de la composición de poliolefina total (PO), preferentemente sobre la base de la cantidad total de polímeros presentes en la composición de poliolefina (PO) y la sustancia de carga inorgánica (F), más preferentemente sobre la base del copolímero de propileno heterofásico (HECO), el polietileno de alta densidad (HDPE), el segundo polietileno (PE2) y la sustancia de carga inorgánica (F).

60

**[0017]** En una realización preferida, la relación en peso del polietileno de alta densidad (HDPE) con respecto al segundo polietileno (PE2) [(HDPE)/(PE2)] es de 2 : 1 a 1 : 4, más preferentemente es de 1 : 1 a 1 : 3.

**[0018]** En otra realización preferida, la relación en peso del copolímero de propileno elastomérico (E) con respecto al polietileno de alta densidad (HDPE) [(E)/(HDPE)] es de 4 : 1 a 1 : 2, más preferentemente es de 3 : 1 a 1 : 1.

5 **[0019]** El índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) de la composición de poliolefina total (PO) preferentemente es por lo menos 22 g/10 min, más preferentemente por lo menos 25 g/10 min, todavía más preferentemente está en el intervalo de 20 a 100 g/10 min, más preferentemente de 22 a 50 g/10 min.

10 **[0020]** 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 tracción de por lo menos 1.000 MPa, más preferentemente en el intervalo de 1.000 a 1.200 MPa, todavía más preferentemente en el intervalo de 1.100 a 1.700 MPa.

15 **[0021]** Además, la resistencia a los impactos también debería ser bastante alta. Por consiguiente, se valora que la composición de poliolefina (PO) tenga una resistencia al impacto con entalla Charpy (ISO 179 1 eA) a 23 °C, de por lo menos 18 kJ/m<sup>2</sup>, más preferentemente de por lo menos 20 kJ/m<sup>2</sup>, aún más preferentemente en el intervalo de 20 a 70 kJ/m<sup>2</sup>, todavía más preferentemente en el intervalo de 28 a 60 kJ/m<sup>2</sup>, y/o que tenga una resistencia al impacto con entalla Charpy (ISO 179 1eA) a -30 °C, de por lo menos 1,5 kJ/m<sup>2</sup>, más preferentemente de por lo menos 2,5 kJ/m<sup>2</sup>, aún más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 10,0 kJ/m<sup>2</sup>, todavía más preferentemente en el intervalo de 2,5 a 8,0 kJ/m<sup>2</sup>.

20 **[0022]** El alargamiento de rotura también debería ser alto. Por consiguiente, se valora que la composición de poliolefina (PO) tenga un alargamiento de rotura de por lo menos el 200%, preferentemente por lo menos el 220%, más preferentemente en el intervalo del 200 a 450%, por ejemplo en el intervalo del 220 al 400%. Además, la composición de poliolefina (PO) de la presente invención tiene preferentemente un bajo coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE). Se prefiere que la composición de poliolefina (PO) tenga un coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE), experimentado en un intervalo de temperaturas de -30 a +80 °C, no superior a 100 μm/mK, más preferentemente no superior a 90 μm/mK, todavía más preferentemente en el intervalo de 60 a 90 μm/mK, aún más preferentemente en el intervalo de 65 a 85 μm/mK. Estos valores son aplicables en particular en caso de que la composición de poliolefina (PO) comprenda no más de un 8% en peso, es decir no más de un 7% en peso, de sustancia de carga inorgánica (F), midiéndose el porcentaje en peso sobre la composición de poliolefina total (PO).

25 **[0023]** Además, la composición de poliolefina (PO) de la presente invención preferentemente presenta una baja contracción radial. Por ejemplo, la composición de poliolefina (PO) tiene una contracción radial del 2,0% o menor, más preferentemente del 1,5% o menor, aún más preferentemente en el intervalo del 0,2 al 1,5%, todavía más preferentemente en el intervalo del 0,25 al 1,1%.

30 **[0024]** Además, la composición de poliolefina (PO) de la presente invención tiene preferentemente una diferencia muy baja en cuanto a la contracción radial y tangencial. Por ejemplo, la composición de poliolefina (PO) tiene una diferencia en la contracción radial con respecto a la tangencial, que es igual o inferior al 0,1%, por ejemplo en el intervalo del 0,01 al 0,1%, determinándose el porcentaje por la fórmula

$$ST - SR$$

35 en donde

ST es la contracción tangencial [%].  
SR es la contracción radial [%].

40 **[0025]** La composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la presente invención se puede preparar formando una composición de los componentes dentro de dispositivos de mezclado en fusión adecuados destinados a preparar compuestos poliméricos, incluyendo en particular extrusoras, tales como extrusoras de un solo husillo así como extrusoras de doble husillo. Otros dispositivos de mezclado en fusión adecuados incluyen extrusoras planetarias y co-amasadoras de un solo husillo. Se prefieren especialmente las extrusoras de doble husillo que incluyen secciones de mezclado y amasado de alta intensidad. Las temperaturas de fusión adecuadas para preparar las composiciones se encuentran en el intervalo de 170 a 300 °C, preferentemente en el intervalo de 200 a 260 °C.

45 **[0026]** A continuación se definen más detalladamente los componentes individuales.

60 Copolímero de propileno heterofásico

**[0027]** 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

5 polipropileno (PP). Así, la matriz contiene inclusiones dispersadas (finamente) que no forman parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). El término "inclusión" de acuerdo con esta invención indicará preferentemente que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del sistema heterofásico, siendo dichas inclusiones visibles, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución, por ejemplo microscopía electrónica o microscopía de fuerzas de barrido.

10 **[0028]** Además, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) antes de mezclarse con los otros componentes mencionados en la presente 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 7,5% en peso, más preferentemente que supere el 5% 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 tales como las mencionadas en este párrafo.

20 **[0029]** 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), el polietileno de alta densidad (HDPE), el segundo polietileno (PE2) y la sustancia de carga inorgánica (F) están dispersados (finamente) en dicha matriz. Por lo tanto, el copolímero de propileno elastomérico (E), el polietileno de alta densidad (HDPE), y el segundo polietileno (PE2) pueden formar inclusiones independientes en la matriz, es decir, en el polipropileno (PP), o el polietileno de alta densidad (HDPE) y el segundo polietileno (PE2), respectivamente, pueden formar una inclusión dentro de la inclusión del copolímero de propileno elastomérico (E).

30 **[0030]** El copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) de por lo menos 30 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 30 a 300 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 35 a 200 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 40 a 125 g/10 min.

35 **[0031]** Preferentemente, es deseable 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 135 a 170 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 145 a 168 °C.

40 **[0032]** Preferentemente, el contenido de propileno en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es del 75,0 al 95,0% en peso, más preferentemente del 80,0 al 90,0% 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 polipropileno (PP) como un 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 del 5,0 al 25,0% en peso, más preferentemente en el intervalo del 10,0% al 20,0% 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.

50 **[0033]** En una realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de comonómeros del 7 al 20% en peso, más preferentemente del 9 al 17% en peso, todavía más preferentemente del 10 al 15% en peso, sobre la base del peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Los comonómeros son preferentemente etileno y/o una olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ , especialmente etileno, 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.

60 **[0034]** Tal como se ha mencionado anteriormente, la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el polipropileno (PP).

**[0035]** El polipropileno (PP) según esta invención tiene preferentemente un índice de fluidez ( $MFR_2$ ) (230 °C) de 40 a 200 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 50 a 150 g/10 min.

- [0036] Por consiguiente, se prefiere que el polipropileno (PP) tenga un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de 90.000 a 300.000 g/mol, más preferentemente de 100.000 a 250.000 g/mol.
- 5 [0037] Una distribución del peso molecular (MWD) amplia mejora la procesabilidad del polipropileno. Por consiguiente, se valora que la distribución del peso molecular (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 del peso molecular (MWD) está preferentemente entre 2,8 y 10,0; todavía más preferentemente en el intervalo de 3,0 a 8,0.
- 10 [0038] El polipropileno (PP) puede ser un homopolímero de propileno (H-PP) o un copolímero de propileno aleatorio (R-PP), prefiriéndose este último.
- [0039] Por consiguiente, se valora que el polipropileno (PP) tenga un contenido de comonómeros igual o inferior al 5,0% en peso, más preferentemente igual o inferior al 3,0% en peso, sobre la base del polipropileno (PP).
- 15 [0040] 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.
- 20 [0041] 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 – además 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 solamente de etileno y propileno. 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 5,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre más del 0,5 y el 3,0% en peso, sobre la base del copolímero de propileno aleatorio (R-PP).
- 25 [0042] 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, es decir aquellas que no tienen unidades comonoméricas vecinas, en comparación con la cantidad total de comonómeros en la cadena polimérica.
- 30 [0043] El polipropileno (PP) puede tener un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo de 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 0,5 y el 4,5% en peso, sobre la base del polipropileno (PP).
- 35 [0044] El polipropileno (PP) se puede producir en diferentes reactores y por lo tanto puede comprender fracciones diferentes que sean diferentes en cuanto a sus propiedades. Por ejemplo, las fracciones pueden diferir en cuanto al índice de fluidez o el contenido de comonómeros, prefiriéndose este último. Por consiguiente, en una realización preferida, el polipropileno (PP) es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) que comprende por lo menos dos fracciones. Más preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende, más preferentemente está compuesto por, una primera fracción polimérica que es o bien una fracción de homopolímero de propileno o bien una fracción de copolímero de propileno propileno aleatorio y una segunda fracción polimérica que es una fracción de copolímero de propileno aleatorio. En tal caso, se prefiere que la relación en peso de la primera fracción con respecto a la segunda fracción sea de 30:70 a 70:30. Preferentemente, la primera fracción polimérica es una fracción de homopolímero de propileno mientras que la segunda fracción es una fracción de copolímero de propileno con un contenido de comonómeros, por ejemplo contenido de etileno, no superior al 3,0% en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 3,0% en peso, por ejemplo del 0,5 al 2,0% en peso, sobre la base de la segunda fracción.
- 40 [0045] Otro componente esencial del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es su copolímero de propileno elastomérico (E).
- 45 [0046] El copolímero de propileno elastomérico (E) comprende preferentemente 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 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 solamente a partir de etileno y propileno.
- 50
- 55
- 60

[0047] En caso de que el polipropileno (PP) sea un copolímero de propileno aleatorio (R-PP), se prefiere que el(los) comonomero(s) del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) sean iguales.

5 [0048] 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, 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). En el contexto de la presente invención, a la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) se le hace referencia también como "fracción amorfa".

10 [0049] 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 es de por lo menos el 10,0% en peso, más preferentemente está en el intervalo de entre el 10,0 y el 35,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 12,0 y el 30,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 15,0 y el 25,0% en peso. Estos valores se basan en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y no en la composición de poliolefina (PO).

15 [0050] Valores bajos de la viscosidad intrínseca (IV) reflejan un bajo peso molecular promedio en peso. Por lo tanto, se valora que la fase de copolímero de propileno elastomérico (E), es decir la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), tenga una viscosidad intrínseca (IV) inferior a 2,2 dl/g, preferentemente de 2,0 dl/g o inferior, más preferentemente de 1,8 ó inferior, tal como en el intervalo de 1,0 a menor de 2,0 dl/g, preferentemente en el intervalo de igual o superior a 1,2 a igual o inferior a 1,8 dl/g.

20 [0051] El contenido de comonomeros, 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 comonomeros, 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 igual o superior al 30,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 30,0 y el 70,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 35,0 y el 55,0% en peso, sobre la base de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO). 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 inferior al 70,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 30,0 y el 70,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 45,0 y el 65,0% en peso, sobre la base de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

25 [0052] En una realización preferida, el copolímero de propileno elastomérico (E) es bimodal o multimodal. Más particularmente, el copolímero de propileno elastomérico (E) preferentemente es bimodal o multimodal considerando la viscosidad intrínseca y/o la distribución de comonomeros.

30 [0053] Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (E) puede comprender por lo menos dos fracciones de diferente contenido de comonomeros y/o de diferente viscosidad intrínseca (IV).

35 [0054] Por tanto, en una realización específica, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, preferentemente está compuesto por, una fracción (A) y una fracción (B), presentando dicha fracción (A) un contenido de comonomeros menor y/o una viscosidad intrínseca diferente que la fracción (B).

40 [0055] La fracción (A) puede ser un copolímero de propileno elastomérico (E1) que tenga un contenido de comonomeros, por ejemplo un contenido de etileno, del 35,0 al 80,0% en peso, más preferentemente del 40,0 al 70,0% en peso, sobre la base de la fracción (A) y/o una viscosidad intrínseca de 1,0 a 2,0 dl/g, más preferentemente de 1,2 a 1,8 dl/g, todavía más preferentemente de 1,2 a 1,6 dl/g. Además, la fracción (B) puede ser un copolímero de propileno elastomérico (E2) que tenga un contenido de comonomeros, por ejemplo un contenido de etileno, del 10,0 al 35,0% en peso, más preferentemente del 10,0 al 30,0% en peso, sobre la base de la fracción (B) y/o una viscosidad intrínseca de 1,2 a 2,5 dl/g, más preferentemente de 1,5 a 2,3 dl/g. Aunque los intervalos aportados para el contenido de comonomeros y la viscosidad intrínseca, respectivamente, correspondientes a la fracción (A) y (B), es decir, correspondientes al copolímero de propileno elastomérico (E1) y al copolímero de propileno elastomérico (E2), se solapan, esto no significa que sean idénticos. Por consiguiente, se prefiere que el contenido de comonomeros, por ejemplo el contenido de etileno, de la fracción (A), es decir del copolímero de propileno elastomérico (E1), sea por lo menos un 5,0% en peso mayor que el de la fracción (B), es decir, del copolímero de propileno elastomérico (E2), y/o que la viscosidad intrínseca de la fracción (A), es decir del copolímero de propileno elastomérico (E1), sea por lo menos 0,2 dl/g menor que la viscosidad intrínseca de la fracción (B), es decir del copolímero de propileno elastomérico (E2).

5 **[0056]** Tal como se explicará posteriormente, 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 comonómeros 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, utilizando reactores en configuración en serie y que trabajen con 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.

10 **[0057]** 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.

15 **[0058]** 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 reactor (R1) obteniendo la primera fracción polimérica, siendo preferentemente dicha primera fracción polimérica un homopolímero de propileno,

20 (b) transferir la primera fracción polimérica a un segundo reactor (R2), tal como un reactor de fase gaseosa,

(c) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicha primera fracción polimérica, propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  obteniendo así la segunda fracción polimérica, siendo preferentemente dicha segunda fracción polimérica una fracción de copolímero de propileno aleatorio, formando dicha primera fracción polimérica y dicha segunda fracción polimérica el polipropileno (PP), es decir, la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO),

25 (d) transferir el polipropileno (PP) de la etapa (c) a un tercer reactor (R3),

(e) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia del polipropileno (PP) obtenido en la etapa (c), propileno y por lo menos un etileno y/o  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  obteniendo así un primer copolímero de propileno elastomérico (E1), estando dispersado el primer copolímero de propileno elastomérico (E1) en el polipropileno (PP),

30 (f) transferir el polipropileno (PP) en el cual está dispersado el primer copolímero de propileno elastomérico (E1) a un cuarto reactor (R4), y

(g) polimerizar en el cuarto reactor (R4) y en presencia de la mezcla obtenida en la etapa (e), propileno y por lo menos un etileno y/o  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$  obteniendo así el segundo copolímero de propileno elastomérico (E2), de manera que el polipropileno (PP), el primer copolímero de propileno elastomérico (E1), y el segundo copolímero de propileno elastomérico (E2) forman el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

35 **[0059]** Evidentemente, en el primer reactor (R1) se puede producir la segunda fracción de polipropileno, y en el segundo reactor (R2) se puede obtener la primera fracción de polipropileno. Se cumple lo mismo para la fase de copolímero de propileno elastomérico. Por consiguiente en el tercer reactor (R3) se puede producir la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico mientras que en el cuarto reactor (R4) se materializa la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico.

40 **[0060]** Preferentemente, entre el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) y opcionalmente entre el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) los monómeros se evaporan (*flashed out*).

45 **[0061]** La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en por lo menos dos, por ejemplo tres o cuatro, reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor (R1) y un segundo reactor (R2), más preferentemente un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), un tercer reactor (R3) y un cuarto reactor (R4). 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 "estar compuesto por" es solamente una formulación cerrada a la vista de los reactores de polimerización principal.

50 **[0062]** El primer reactor (R1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor continuo o discontinuo, de tanque agitado, sencillo, o reactor de bucle que trabaje 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).

55 **[0063]** El segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) 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.



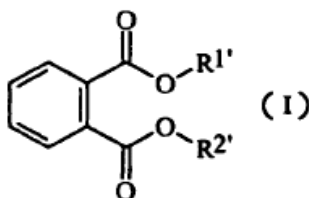
- 5 **[0064]** Así, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso, se usan por lo menos cuatro, preferentemente cuatro, 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), un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y un tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3) conectados en serie. Si fuera necesario, antes del reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de prepolimerización.
- 10 **[0065]** 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.
- 15 **[0066]** Otro proceso adecuado de suspensión-fase gaseosa es el proceso Spheripol® de Basell.
- [0067]** Preferentemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO) según se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), de la etapa (a), pueden ser las siguientes:
- 20 - la temperatura está dentro del intervalo de entre 50 °C y 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, más preferentemente entre 68 y 95 °C,  
 - la presión está dentro del intervalo de entre 20 bares y 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.
- 25 **[0068]** Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir a la etapa (c), con lo cual las condiciones en la etapa (c) son preferentemente las siguientes:
- 30 - la temperatura está dentro del intervalo de entre 50 °C y 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,  
 - la presión está dentro del intervalo de entre 5 bares y 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.
- [0069]** La condición en el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4), preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y el tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3), es similar a la del segundo reactor (R2).
- 35 **[0070]** El tiempo de residencia puede variar en las zonas de los tres reactores.
- [0071]** En una realización del proceso para producir el polipropileno, el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo, 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 en general de 0,2 a 6,0 horas, por ejemplo de 0,5 a 4,0 horas.
- 40 **[0072]** Si se desea, la polimerización se puede efectuar según una manera conocida bajo condiciones supercríticas en el primer reactor (R1), es decir, en el reactor de suspensión (SR), por ejemplo en el reactor de bucle (LR), y/o en un modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).
- 45 **[0073]** Preferentemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador, según se describe de forma detallada posteriormente, que comprende un procatalizador Ziegler-Natta, un dador externo y opcionalmente un cocatalizador.
- [0074]** 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.
- 50 **[0075]** 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.
- 55 **[0076]** 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.
- 60 **[0077]** 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 en la fase de prepolimerización una cantidad de cocatalizador tal que se obtenga en dicha fase una reacción de polimerización suficiente.

5 **[0078]** 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.

**[0079]** El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de la reacción se sitúan dentro de los conocimientos de la técnica.

10 **[0080]** 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 el cual contiene un producto de trans-esterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

15 **[0081]** 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 dialquifltalato de fórmula (I)



20 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 dialquifltalato 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.

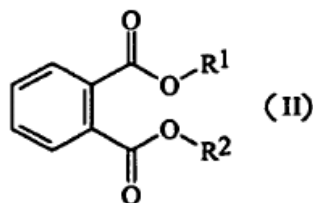
25 **[0082]** El procatalizador se produce según se define, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566. El contenido de estos documentos se incluye por la presente a título de referencia.

30 **[0083]** 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.

**[0084]** 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.

35 **[0085]** 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
  - 40 (i) un dialquifltalato 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 dialquifltalato 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
  - 45 (iii) un dialquifltalato de fórmula (I) seleccionado del grupo compuesto por propilhexilftalato (PrHP), dioctilftalato (DOP), di-iso-decilftalato (DIDP), y ditridecilftalato (DTDP), aún más preferentemente el dialquifltalato de fórmula (I) es un dioctilftalato (DOP), por ejemplo di-iso-octilftalato o dietilhexilftalato, en particular dietilhexilftalato, para formar un primer producto,
  - 50 • 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 dialquifltalato de fórmula (I) para formar preferentemente por lo menos un 80 % molar, más preferentemente un 90 % molar, con la mayor preferencia un 95 % molar, de un dialquifltalato de fórmula (II)



siendo R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> metilo o etilo, preferentemente etilo,  
siendo el dialquilftalato de fórmula (II) el dador interno y

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

**[0086]** El aducto de la fórmula MgCl<sub>2</sub>\*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.

**[0087]** Preferentemente este aducto cristalizado se utiliza 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.

**[0088]** 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.

**[0089]** En caso de que en el portador quede suficiente titanio, el mismo actuará como elemento activo del procatalizador.

**[0090]** 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.

**[0091]** 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.

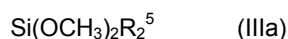
**[0092]** Más preferentemente, el procatalizador utilizado según la invención se ha producido usando etanol en calidad de alcohol, y dioctilftalato (DOP) en calidad de dialquilftalato de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto dador interno.

**[0093]** 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 dioctilftalato como dialquilftalato de fórmula (I) de acuerdo con el documento WO 92/19658) o el catalizador Polytrak 8502, disponible comercialmente en Grace.

**[0094]** 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).

**[0095]** 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.

**[0096]** El componente (iii) del sistema catalizador usado es un dador externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb). La fórmula (IIIa) queda definida por



en donde R<sup>5</sup> 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.

**[0097]** En particular se prefiere que R<sup>5</sup> se seleccione del grupo compuesto por iso-propilo, isobutilo, iso-pentilo, tert.-butilo, tert.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

**[0098]** La fórmula (IIIb) queda definida por



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

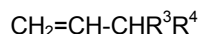
5 [0099] R<sup>x</sup> y R<sup>y</sup> se seleccionan independientemente del grupo compuesto por grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono y grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R<sup>x</sup> y R<sup>y</sup> 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.

10 [0100] 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.

[0101] Más preferentemente, el dador externo de fórmula (IIIb) es dietilaminotrietoxisilano.

15 [0102] Con la mayor preferencia, el dador externo es de fórmula (IIIa), por ejemplo diciclopentil 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>].

20 [0103] En otra realización, el procatalizador Ziegler-Natta se puede modificar 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:



25 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 de acuerdo con esta invención. El compuesto vinílico polimerizado puede actuar como agente α-nucleante.

30 [0104] En relación con la modificación del catalizador, se remite a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y particularmente WO 00/68315.

[0105] Por consiguiente, se valora que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) esté α-nucleado. En caso de que la α-nucleación no se lleve a cabo por medio de un polímero de vinilcicloalcano o un polímero de vinilalcano según se ha indicado anteriormente, pueden estar presentes los siguientes agentes α-nucleantes (N)

- 35 (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, y
- 40 (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alquil-sustituidos, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o 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, y
- (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis-(4, 6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio o hidroxibis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, y
- 45 (iv) mezclas de los mismos.

#### Polietileno de alta densidad (HDPE)

[0106] La composición de poliolefina según la presente invención comprende además un polietileno de alta densidad (HDPE). El polietileno de alta densidad (HDPE) utilizado de acuerdo con la invención es bien conocido en la técnica y está disponible comercialmente.

[0107] El polietileno de alta densidad (HDPE) tiene preferentemente un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (190 °C) de 0,4 a 4,0 g/10 min, preferentemente de 0,5 a 2,0 g/10 min, más preferentemente de 0,6 a 1,5 g/10 min, por ejemplo de 0,7 a 1,4 g/10 min.

55 [0108] El polietileno de alta densidad (HDPE) tiene típicamente una densidad de por lo menos 940 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de por lo menos 945 kg/m<sup>3</sup>, más preferentemente de por lo menos 955 kg/m<sup>3</sup>, todavía más preferentemente en el intervalo de 945 a 970 kg/m<sup>3</sup>, aún más preferentemente en el intervalo de 950 a 965 kg/m<sup>3</sup>.

60 [0109] Tal como se ha mencionado anteriormente, el polietileno de alta densidad (HDPE) está también dispersado en la matriz, es decir, en el polipropileno (PP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y por lo tanto formando la composición de poliolefina (PO) total.

**Segundo polietileno (PE2)**

5 [0110] Tal como se ha mencionado anteriormente, la presente composición de poliolefina (PO) comprende además un segundo polietileno (PE2). El segundo polietileno (PE2) que se utiliza de acuerdo con la invención es bien conocido en la técnica y está disponible comercialmente.

[0111] El segundo polietileno (PE2) tiene una densidad menor que la correspondiente del polietileno de alta densidad (HDPE).

10 [0112] Por consiguiente, el segundo polietileno (PE2) es un polietileno con una baja densidad, es decir tiene una densidad inferior a  $940 \text{ kg/m}^3$ , preferentemente  $920 \text{ kg/m}^3$  o menor, más preferentemente en el intervalo de 800 a  $915 \text{ kg/m}^3$ , todavía más preferentemente en el intervalo de 840 a  $910 \text{ kg/m}^3$ . El segundo polietileno (PE2) es un polietileno de baja densidad (LDPE) y/o un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Preferentemente el segundo polietileno (PE2) es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

15 [0113] Un polietileno de baja densidad (LDPE) según esta invención tiene una densidad de 900 a por debajo de  $940 \text{ kg/m}^3$ , preferentemente de 910 a por debajo de  $940 \text{ kg/m}^3$ , por ejemplo de 910 a  $935 \text{ kg/m}^3$ .

20 [0114] Por otro lado, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) según esta invención tiene una densidad de 800 a por debajo de  $900 \text{ kg/m}^3$ , preferentemente de 820 a por debajo de  $900 \text{ kg/m}^3$ , aún más preferentemente de 820 a por debajo de  $890 \text{ kg/m}^3$ .

25 [0115] En una realización preferida, el segundo polietileno (PE2), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) tiene un índice de fluidez  $\text{MFR}_2$  (190 °C) en el intervalo de 0,5 a 30 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a por debajo de 15 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 1 a 10 g/10 min.

30 [0116] En caso de que el segundo polietileno (PE2) sea un polietileno de baja densidad (LDPE), el mismo puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno, prefiriéndose este último. Por consiguiente, el contenido de etileno en el polietileno de baja densidad (LDPE) es por lo menos del 80% en peso, más preferentemente por lo menos el 90% en peso, sobre la base de polietileno de baja densidad (LDPE).

35 [0117] La expresión homopolímero de etileno utilizada en la presente invención se refiere a un polietileno que está compuesto sustancialmente, es decir en más del 99,7% en peso, todavía más preferentemente en por lo menos el 99,8% en peso, por unidades de etileno. En una realización preferida, en el homopolímero de etileno son detectables solamente unidades de etileno.

40 [0118] En caso de que el segundo polietileno (PE2) sea un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el mismo es preferentemente un copolímero de etileno que contiene, como parte principal, unidades obtenibles a partir de etileno. Por consiguiente, se valora que el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) comprenda por lo menos un 55% en peso de unidades obtenibles a partir de etileno, más preferentemente por lo menos un 60% en peso de unidades obtenidas a partir de etileno, sobre la base del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Por lo tanto, se valora que el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) comprenda unidades obtenibles a partir de etileno en el intervalo de entre un 60 y un 99,5% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre un 60 y un 80% en peso, sobre la base del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Los comonómeros presentes en dicho segundo polietileno (PE2), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), son  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{20}$ , como 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, prefiriéndose especialmente este último, o dienos, preferentemente  $\alpha,\omega$ -alcadienos no conjugados, es decir,  $\alpha,\omega$ -alcadienos  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{20}$ , como 1,7-octadieno. Por consiguiente, en una realización específica, el segundo polietileno (PE2), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), que es un copolímero de etileno, es un polímero de etileno-1,7-octadieno con las cantidades que se ofrecen en este párrafo.

50 [0119] El segundo polietileno (PE2) preferentemente también está dispersado en la matriz, es decir en el polipropileno (PP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y por lo tanto formando la composición de poliolefina (PO) total.

**Sustancia de carga inorgánica**

55 [0120] Además de los componentes poliméricos, la composición de poliolefina (PO) comprende una sustancia de carga inorgánica (F) en cantidades de hasta el 20% en peso, preferentemente en una cantidad de hasta el 10% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 4 y el 15% en peso, todavía más preferentemente entre el 5 y el 10% en peso. 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.

60

[0121] La sustancia de carga mineral (F) tiene preferentemente un tamaño de partícula de corte d95 [porcentaje en masa] igual o inferior a 20  $\mu\text{m}$ , más preferentemente en el intervalo de entre 2,5 y 10  $\mu\text{m}$ , por ejemplo en el intervalo de entre 2,5 y 8,0  $\mu\text{m}$ .

5 [0122] 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 de 22  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferentemente menor de 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , aún más preferentemente menor de 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.

## 10 Otros componentes

[0123] La presente composición de poliolefina (PO) puede comprender aditivos típicos, como captadores de ácido (AS), antioxidantes (AO), agentes nucleantes (NA), estabilizadores de aminas impedidas frente a la luz (HALS), agentes de deslizamiento (SA), y pigmentos. Preferentemente, la cantidad de aditivos excluyendo 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% en peso, dentro de la presente composición de poliolefina (PO).

### Artículos realizados a partir de la composición de poliolefina (PO)

20 [0124] 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. Tiene aún mayor preferencia el uso para la producción de interiores y exteriores para automóviles, como parachoques, acabados laterales, estribos, paneles de la carrocería, alerones, salpicaderos, y acabados interiores, especialmente parachoques.

25 [0125] La presente invención proporciona también artículos (de automoción), como artículos moldeados por inyección, que comprenden por lo menos hasta 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. Por 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, en particular parachoques, 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.

### 35 Usos de acuerdo con la invención

[0126] La presente invención se refiere también al uso de la composición de poliolefina (PO), según se ha descrito anteriormente, en una aplicación de automoción. En una realización preferida, la composición de poliolefina (PO) se utiliza en un parachoques.

40 [0127] A continuación se describirá la presente invención de forma más detallada por medio de los ejemplos que se proporcionan seguidamente.

### Ejemplos

45 [0128] Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como para los siguientes ejemplos a no ser que se defina lo contrario.

#### 50 1. Definiciones/métodos de medición

[0129] Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como para los siguientes ejemplos a no ser que se defina lo contrario.

55 [0130] **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  $^\circ\text{C}/\text{min}$  en el intervalo de temperaturas de +23 a +210  $^\circ\text{C}$ . 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.

60 [0131] 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.

[0132] El **MFR<sub>2</sub> (230 °C)** se mide de acuerdo con la ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga). **Cálculo** del índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) del polímero producido en el GPR 1:

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

5

en donde

w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero producido en el reactor de bucle,  
 w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero producido en el GPR 1,  
 MFR(P1) es el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10 min] del polímero producido en el reactor de bucle,  
 MFR(P) es el índice de fluidez total MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10 min] después del GPR1 pero antes del GPR2,  
 MFR(P2) es el índice de fluidez calculado MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10 min] del polímero producido en el GPR 1.

10

[0133] El **MFR<sub>2</sub> (190 °C)** se mide de acuerdo con la ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga).

15

[0134] El **peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>), el peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) 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 Mw y la distribución de pesos moleculares (MWD = Mw/Mn, en donde Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se miden 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.

25

30

#### Cuantificación del contenido de comonómeros mediante espectroscopia FTIR

[0135] El contenido de comonómeros se determina mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) cuantitativa después de una asignación básica calibrada a través de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) <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 utilizando el área de pico, corregida con respecto a la línea basal, de las bandas cuantitativas que se encuentran a 720-722 y 730-733 cm<sup>-1</sup>. Específicamente, el contenido de buteno o hexeno de un copolímero de polietileno se determina utilizando el área de pico de las bandas cuantitativas que se encuentran a 1.377-1.379 cm<sup>-1</sup>, corregida con respecto a la línea basal. Se obtienen resultados cuantitativos basándose en una referencia a grosor de la película. **Cálculo** del contenido de comonómeros del polímero producido en el GPR 1:

35

40

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

en donde

45

w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero producido 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] del polímero producido en el reactor de bucle,  
 C(P) es el contenido total de comonómeros [en % en peso] después del GPR1 aunque antes del GPR2,  
 C(P2) es el contenido de comonómeros calculado [en % en peso] del polímero producido en el GPR1.

50

[0136] **Cálculo** del contenido de comonómeros del polímero producido en el GPR 2:

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

55

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 pero antes del GPR3,  
 C(P2) es el contenido de comonómeros calculado [en % en peso] del polímero producido en el GPR2.

5 **[0137] Cálculo** del contenido de comonómeros del polímero producido en el GPR 3:

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

en donde

10 w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero total en el GPR2,  
 w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero producido en el GPR3,  
 C(P1) es el contenido de comonómeros [en % en peso] en el GPR2,  
 C(P) es el contenido total de comonómeros [en % en peso] después del GPR3,  
 15 C(P2) es el contenido de comonómeros calculado [en % en peso] del polímero producido en el GPR3.

**[0138] 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

20 **[0139] Cálculo** del contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del polímero producido en el GPR 1:

$$\frac{XS(P) - w(P1) \times XS(P1)}{w(P2)} = XS(P2)$$

en donde

25 w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero producido en el reactor de bucle,  
 w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero producido en el GPR1,  
 XS(P1) es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] del polímero producido en el reactor de bucle,  
 XS(P) es el contenido total de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] después del GPR1 aunque antes del GPR2,  
 30 XS(P2) es el contenido calculado de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] del polímero producido en el GPR 1.

**[0140] Cálculo** del contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del polímero producido en el GPR 2:

$$\frac{XS(P) - w(P1) \times XS(P1)}{w(P2)} = XS(P2)$$

35 en donde

w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero total en el GPR1,  
 40 w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero producido en el GPR2,  
 XS(P1) es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] del polímero total en el GPR1,  
 XS(P) es el contenido total de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] después del GPR2 aunque antes del GPR3,  
 XS(P2) es el contenido calculado de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] del polímero producido en el GPR2.  
 45

**[0141] Cálculo** del contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del polímero producido en el GPR 3:

$$\frac{XS(P) - w(P1) \times XS(P1)}{w(P2)} = XS(P2)$$

en donde

50 w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero total en el GPR2,  
 w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero producido en el GPR3,  
 XS(P1) es el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] del polímero total en el GPR2,  
 XS(P) es el contenido total de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] después del GPR3,  
 55 XS(P2) es el contenido calculado de solubles en xileno en frío (XCS) [en % en peso] del polímero producido en el GPR3.

**[0142] La viscosidad intrínseca** se mide de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).



[0143] Cálculo de la viscosidad intrínseca del polímero producido en el GPR 2:

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

5 en donde

- 10 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 GPR 2,  
IV(P1) es la viscosidad intrínseca [en dl/g] del polímero total en el GPR1,  
IV(P) es la viscosidad intrínseca total [en dl/g] después del GPR2 aunque antes del GPR3,  
IV(P2) es la viscosidad intrínseca calculada [en dl/g] del polímero producido en el GPR 2.

[0144] Cálculo de la viscosidad intrínseca del polímero producido en el GPR 3:

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

15 en donde

- 20 w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero total en el GPR2,  
w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] del polímero producido en el GPR 3,  
IV(P1) es la viscosidad intrínseca [en dl/g] del polímero total en el GPR2,  
IV(P) es la viscosidad intrínseca total [en dl/g] después del GPR3,  
IV(P2) es la viscosidad intrínseca calculada [en dl/g] del polímero producido en el GPR 3.

25 [0145] El módulo de tracción, la resistencia a la tracción, la tensión de tracción en el límite elástico, la deformación en el límite elástico y el alargamiento de rotura, se miden a 23 °C de acuerdo con la ISO 527-1 (velocidad del travesaño 1 mm/minuto) usando muestras moldeadas por inyección según la ISO 527-2(1B), producidas de acuerdo con la EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro 10, 4 mm de grosor).

30 [0146] 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 -30 a +80 °C, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/minuto.

35 [0147] Prueba de impacto charpy: la resistencia al impacto con entalla charpy (Charpy NIS) se mide de acuerdo con la ISO 179 1eA a 23 °C, -30 °C, usando muestras de prueba en forma de barras moldeadas por inyección de 80x10x4 mm, preparadas de acuerdo con la ISO 294-1:1996.

40 [0148] El tamaño de la partícula de corte d95 (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)

45 [0149] El área superficial específica se determina como superficie BET de acuerdo con la DIN 66131/2. La contracción se determina sobre discos circulares moldeados por inyección, con bebedero central (diámetro de 180 mm, grosor de 3 mm, con un ángulo de flujo de 355° y un recorte (*cut out*) de 5°). Se moldean dos muestras aplicando dos tiempos diferentes de presión de sujeción (10 s y 20 s respectivamente). La temperatura de fusión en el bebedero es 260 °C, y la velocidad frontal media del flujo en el molde 100 mm/s. La temperatura de la herramienta: 40 °C, contrapresión: 600 bares.

50 [0150] Después de acondicionar la muestra a temperatura ambiente durante 96 horas, se miden para los dos discos los cambios de dimensión radiales y tangenciales con respecto a la dirección del flujo. Como resultado final se obtienen los promedios de valores respectivos de los dos discos.

**Marcas de flujo**

55 [0151] La tendencia a presentar marcas de flujo se estudió con un método que se describe a continuación. Este método se describe detalladamente en el documento WO 2010/149529.

[0152] 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).

5 [0153] 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.

10 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 gris se analiza por líneas. A partir de las desviaciones grabadas de valores de gris 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.

20 [0154] En general, para exactamente el mismo material, la tendencia a marcas de flujo aumenta cuando se incrementa la velocidad de inyección.

[0155] Para esta evaluación se usaron placas de 210x148x3 mm<sup>3</sup> con grano VW K50 y una entrada pelicular de 1,4 mm, y las mismas se produjeron con dos velocidades de inyección diferentes usando velocidades de husillo de 1 mm/s (MSE 1) y 8 mm/s (MSE 5).

25

[0156] Otras condiciones:

Temperatura de fusión: 240°C

Temperatura del molde: 30°C

Presión dinámica: 10 bares hidráulicos

30

[0157] Cuanto menor sea el valor de MSE con una cierta velocidad de inyección, menor será la tendencia a marcas de flujo.

35 **2. Ejemplos**

[0158] Se produjo un copolímero de propileno heterofásico (HECO) experimental en una planta piloto Borstar con un reactor de pre-polimerización, un reactor de bucle de suspensión (*slurry*) y tres reactores de fase gaseosa utilizando un catalizador Ziegler-Natta. El catalizador usado en el proceso de polimerización para los ejemplos de la invención IE1 e IE2 fue el catalizador comercial BCF20P (catalizador Ziegler-Natta con Ti 1,9% en peso según se describe en el documento EP 591 224) de Borealis AG con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitilo pentilo dimetoxi silano (dador D) como dador. En la siguiente tabla 1 se describe la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO) incluyendo la relación de aluminio con respecto al dador.

40

**Tabla 1: preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO)**

<b>Catalizador</b>		
TEAL/Dador	[mol/mol]	5
<b>Bucle</b>		
MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	68
XCS	[% peso]	2,8
C <sub>2</sub>	[% peso]	0,0
<b>1<sup>er</sup> GPR</b>		
MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	65
MFR <sub>2</sub> *	[g/ 10 min]	62
XCS	[% peso]	2,2
XCS*	[% peso]	1,6
C <sub>2</sub>	[% peso]	1,0
C <sub>2</sub> *	[% peso]	2,0
<b>2<sup>o</sup> GPR</b>		
XCS	[% peso]	13,3
C <sub>2</sub> tot	[% peso]	10,9
C <sub>2</sub> de XCS**	[% peso]	60

C <sub>2</sub> XCS	[% peso]	60
IV de XCS**	[dl/g]	1,4
IV de XCS	[dl/g]	1,4
<b>3<sup>er</sup> GPR</b>		
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	[mol/kmol]	500
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	310
MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	44
XCS	[% peso]	18,7
C <sub>2</sub> de XCS***	[% peso]	24,5
C <sub>2</sub> de XCS	[% peso]	49
IV de XCS***	[dl/g]	2,15
IV de XCS	[dl/g]	1,6
Tm	[°C]	162
Proporción bucle/GPR1/GPR2/GPR3	[% peso]	42/42/11/5
* polímero producido en el GPR 1		
** XCS producidos en el GPR2, que se pueden equiparar con el polímero producido en el GPR2		
*** XCS producidos en el GPR3, que se pueden equiparar con el polímero producido en el GPR3		

**Tabla 2: Ejemplos de la invención y Ejemplo Comparativo**

Ejemplo*		IE 1	IE 2	CE 1
HECO	[% peso]	68	70	
Talco	[% peso]	6	6	
HDPE	[% peso]	15	10	
PE2	[% peso]	8	11	
MFR	[g/10 min]	25	26	
Módulo de tracción	[MPa]	1.290	1.190	1.200
Alargamiento de rotura	[%]	240	305	300
Resistencia a impactos +23 °C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	30	42	35
Resistencia a impactos -30 °C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	4	4	4,5
CLTE (-30/80)	[µm/mK]	77	73	70
Contracción radial	%	1,08	1,0	0,95
Contracción tangencial	%	1,1	1,07	0,90
MSE 1	[-]		4	91
MSE 5	[-]		3	11
Resto hasta 100% en peso son aditivos, como antioxidantes y pigmentos (por ejemplo Negro de carbón)				
"Talco" es el talco comercial Steamic T1 CA de Luzenac, que presenta un tamaño de partícula de corte (d <sub>95</sub> ) de 6,2 µm.				
"HDPE" es el producto comercial VS5580 de Borealis AG que tiene un MFR <sub>2</sub> (190 °C/2,16 kg) de 0,95 g/10 min y una densidad de 958 kg/m <sup>3</sup> ,				
"PE2" es el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) comercial Engage 8200 de Dow Elastomers que tiene un MFR <sub>2</sub> (190 °C/2,16 kg) de 5,0 g/10 min y una densidad de 870 kg/m <sup>3</sup> .				
"CE1" es el producto comercial Borcom WE007AE de Borealis AG que es un microcompuesto de polipropileno destinado al moldeo por inyección con un contenido de sustancia de carga mineral del 4,5% en peso.				

5 **[0159]** Los ejemplos de la invención IE1 e IE2 presentan una alta flexibilidad, un alto alargamiento de rotura, y una contracción radial de solo aproximadamente el 1%. El módulo de tracción es aproximadamente 1.200 MPa o superior y la resistencia a impactos a temperatura ambiente es aproximadamente 30 kJ/m<sup>2</sup> o superior. Por tanto, este material se puede usar como un tipo de parachoques de alta fluidez. En comparación con la referencia comercial propiamente dicha, el CE1 presenta propiedades mecánicas y una estabilidad dimensional similares con una flexibilidad el doble de alta.

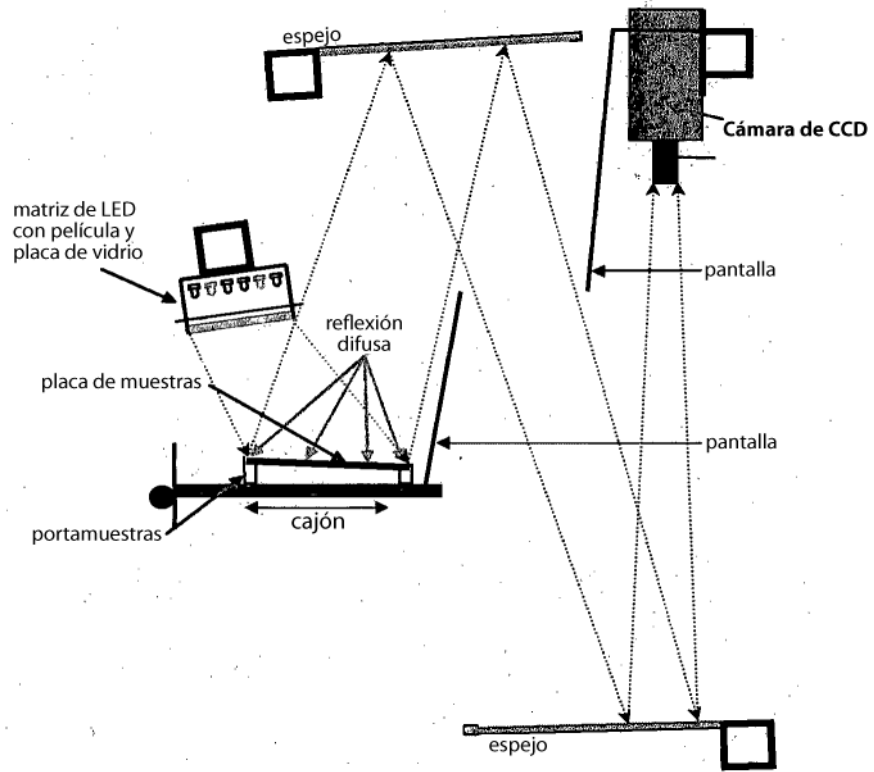
10

## REIVINDICACIONES

1. Composición de poliolefina (PO) que comprende
- 5 (a) entre un 50 y un 90% en peso, sobre la base del total de la composición de poliolefina (PO), de un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende
- (a1) un polipropileno (PP), y
- 10 (a2) un copolímero de propileno elastomérico (E),
- en donde la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca inferior a 2,0 dl/g medida de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en Decalina a 135 °C),
- (b) un polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene una densidad de por lo menos 940 kg/m<sup>3</sup> medida de acuerdo con la ISO 1183-1-método A,
- 15 (c) un segundo polietileno (PE2) que tiene una densidad inferior a 940 kg/m<sup>3</sup> medida de acuerdo con la ISO 1183-1-método A, que es
- (i) un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene preferentemente una densidad de 900 a por debajo de 940 kg/m<sup>3</sup> medida de acuerdo con la ISO 1183-1-método A,
- 20 o
- (ii) un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que preferentemente tiene una densidad de 800 a por debajo de 900 kg/m<sup>3</sup> medida de acuerdo con la ISO 1833-1-método A,
- (d) una sustancia de carga inorgánica (F),
- 25 en donde la composición de poliolefina (PO) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) de por lo menos 20 g/10 min medido de acuerdo con la ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).
2. Composición de poliolefina (PO) según la reivindicación 1, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO)
- 30 (a) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) en el intervalo de 30 a 100 g/10 min, medido de acuerdo con la ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga)
- y/o
- 35 (b) comprende el copolímero de propileno elastomérico (E) en una cantidad del 10 al 35% en peso,
- y/o
- (c) tiene un contenido de comonómeros del 5,0 al 25,0% en peso sobre la base del peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), en donde los comonómeros son preferentemente etileno y/o una olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>.
- 40 3. Composición de poliolefina (PO) según la reivindicación 1 ó 2, en donde el copolímero de propileno elastomérico (E)
- (a) es bimodal o multimodal,
- 45 y/o
- (b) tiene una viscosidad intrínseca (IV) inferior a 2,0 dl/g, medida como viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) según la DIN ISO 1628/1 (en Decalina a 135 °C)
- y/o
- 50 (c) tiene un contenido de comonómeros del 30 al 70% en peso sobre la base del peso total de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), en donde los comonómeros son preferentemente etileno y/o una olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>.
4. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en donde
- 55 (a) la relación en peso [(HDPE)/(PE2)] del polietileno de alta densidad (HDPE) con respecto al segundo polietileno (PE2) es de 2 : 1 a 1 : 4;
- y/o
- 60 (b) la relación en peso [(E)/(HDPE)] del copolímero de propileno elastomérico (E) con respecto al polietileno de alta densidad (HDPE) es de 4 : 1 a 1 : 2;
- y/o
- (c) la composición de poliolefina (PO) comprende el polietileno de alta densidad (HDPE) en una cantidad del 5 al 25% en peso;
- y/o

(d) la composición de poliolefina (PO) comprende el segundo polietileno (PE2) en una cantidad del 5 al 25% en peso.

- 5
5. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el polipropileno (PP) es un copropileno de propileno aleatorio (R-PP).
- 10
6. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de poliolefina (PO) comprende la sustancia de carga inorgánica (F) en una cantidad de hasta el 20% en peso sobre la base del peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO).
- 15
7. Composición de poliolefina (PO) según la reivindicación 6, en donde la sustancia de carga inorgánica (F) tiene un tamaño de partícula de corte d95 [porcentaje en masa] igual o inferior a 20  $\mu\text{m}$ , medido de acuerdo con la 133 17-3 (Sedigraph).
- 20
8. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el polietileno de alta densidad (HDPE) tiene una densidad de por lo menos 945  $\text{kg/m}^3$ , medido de acuerdo con la ISO 1183-1-método A.
- 25
9. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el segundo polietileno (PE2)
- (a) tiene un índice de fluidez  $\text{MFR}_2$  (190 °C) en el intervalo de 0,5 a 30 g/10 min, medido de acuerdo con la ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga),  
y/o  
(b) es un copolímero de etileno.
- 30
10. Artículo que comprende una composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores.
- 35
11. Artículo según la reivindicación 10, en donde el artículo es un artículo de automoción, preferentemente un artículo de automoción exterior, como un parachoques.
- 40
12. Proceso para la preparación de la composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 9 mediante la extrusión del copolímero de propileno heterofásico (HECO), el polietileno de alta densidad (HDPE), el segundo polietileno (PE2) y la sustancia de carga inorgánica (F) en una extrusora.
- 45
13. Proceso según la reivindicación 12, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene produciendo el polipropileno (PP) en por lo menos un sistema de reactores, comprendiendo dicho sistema por lo menos un reactor, transfiriendo dicho polipropileno (PP) a un sistema de reactores subsiguiente, comprendiendo dicho sistema por lo menos un reactor, en donde, en presencia del polipropileno (PP), se produce el copolímero de propileno elastomérico (E).
14. Uso de una composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones 1 a 9 en una aplicación de automoción.
15. Uso según la reivindicación 14, en donde la composición de poliolefina (PO) se usa en un parachoques.



**Figura 1:** Configuración de medición