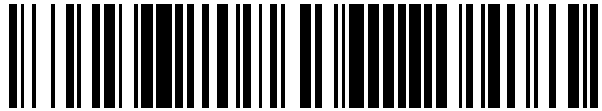


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 587**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2014 E 14153063 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2902438**

54 Título: **Composición de poliolefina de alta fluidez con rigidez y resistencia a la perforación elevadas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAHLEN, SUSANNE;
SANDHOLZER, MARTINA;
GRESTEMBERGER, GEORG;
BRAUN, JULIANE y
PRAMER, HANSJÖRG**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 571 587 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 poliolefina de alta fluidez con rigidez y resistencia a la perforación elevadas

5 **[0001]** La presente invención se refiere a una composición de poliolefina que presenta propiedades mejoradas, tales como un equilibrio excelente de rigidez, tenacidad y flexibilidad. La composición de poliolefina de acuerdo con la presente invención comprende una mezcla de dos copolímeros de propileno heterofásicos definidos. La presente invención se refiere además al uso de un copolímero de propileno heterofásico para mejorar la resistencia a la perforación de una composición de poliolefina.

10 **[0002]** Una de las aplicaciones de los copolímeros de propileno heterofásicos es su uso como material de envasado. En este segmento de mercado, la reducción del espesor y del peso es una necesidad recurrente del mismo, ya que permite ahorros energéticos y de materiales. Para proporcionar un material dotado de estas características, es necesario desarrollar un material de alta rigidez con buenas propiedades ante impactos. La alta rigidez posibilita grosores de pared menores. Además, es posible una reducción de los tiempos de ciclo puesto que se alcanza una cierta rigidez necesaria para desmoldear la muestra con tiempos de refrigeración menores. No obstante, es necesario que el rendimiento ante impactos, el cual determina el rendimiento de aplicación por ejemplo la altura de caída, permanezca en un nivel elevado. Adicionalmente, los materiales deberían presentar una alta flexibilidad. En caso contrario, no resulta posible un moldeo por inyección de muestras con grosores de pared delgados. En general, los materiales de alta fluidez presentan una rigidez elevada debido a cadenas poliméricas más cortas que tienen una alta estereorregularidad. Sin embargo, el rendimiento ante impactos llega a reducirse debido a las cadenas poliméricas más cortas, las cuales forman un entrelazamiento menor.

15 **[0003]** Así, el objetivo de la presente invención es obtener un material de flexibilidad y rigidez elevadas y con un buen rendimiento ante impactos. En particular, es un objetivo de la presente invención obtener un material que presente una alta flexibilidad, una alta rigidez, una alta energía de perforación y una alta resistencia al impacto Charpy.

20 **[0004]** El hallazgo específico de la presente invención consiste en proporcionar una composición polimérica basada en dos copolímeros de propileno heterofásicos en los cuales sus fracciones solubles en xileno difieren en cuanto a las viscosidades intrínsecas.

25 **[0005]** Así, la presente invención proporciona una composición de poliolefina que comprende

30 (a) un primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) que tiene

35 (i) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de 40,0 a 60,0 g/10 min, y

40 (ii) un contenido de solubles en xileno en frío (XCS), determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25 °C), de por lo menos el 15% en peso, tal como por lo menos el 18% en peso, en donde además

(iii) la viscosidad intrínseca (IV), determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) está en el intervalo de 2,5 a 4,3 dl/g, y

45 (b) un segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) que comprende un homopolímero de propileno (H-PP2) y un copolímero de propileno elastomérico (E2), en donde

50 (i) dicho segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de por encima de 1,0 a 8,0 g/10 min;

(ii) la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene una viscosidad intrínseca, determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), en el intervalo de más de 3,7 a 9,0 dl/g; y

(iii) el contenido de comonomeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está en el intervalo del 10,0 a 40,0% en peso,

55 en donde

60 - la relación en peso del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) [(HECO1)/(HECO2)] está en el intervalo de 9:1 a 200:1; y/o

- la cantidad del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) en la composición de poliolefina es igual o inferior al 10% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina.

[0006] Preferentemente, la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) es mayor que la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1).

5 [0007] Preferentemente, la composición de poliolefina tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de por lo menos 40 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 40,0 a 60,0 g/10 min. En una realización, la composición de poliolefina tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de por lo menos 40 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 40,0 a 60,0 g/10 min.

10 [0008] Preferentemente, la composición de poliolefina de la presente invención tiene

(a) un módulo de tracción, medido de acuerdo con la ISO 572-2, de por lo menos 1.310 MPa, tal como en el intervalo de 1.310 a 1.500 MPa;

y/o

15 (b) un impacto con entalla Charpy, medido de acuerdo con la ISO 179 2C / DIN 53453 (-20 °C), de por lo menos 4,0 kJ/m², tal como en el intervalo de 4,0 a 6,0 kJ/m², y/o un impacto con entalla Charpy, medido de acuerdo con la ISO 179 2C / DIN 53453 (23 °C), de por lo menos 9,0 kJ/m², tal como en el intervalo de 9,0 a 13,0 kJ/m²;

y/o

20 (c) una energía de perforación (23 °C), medida de acuerdo con la ISO 6603-2, de por lo menos 10,0 J, tal como en el intervalo de 10,0 a 14,0 J.

[0009] Preferentemente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un contenido de solubles en xileno en frío (XCS), determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25 °C), de por debajo del 40% en peso, preferentemente en el intervalo del 8 al 35% en peso.

25

[0010] En una realización preferida, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) cumple la inecuación (IV)

$$0,50 \geq \left(0,741 \times \frac{C}{\% \text{ peso}} \right) - \left(1,14 \times \frac{IV}{\text{dl/g}} \right) \quad (IV)$$

30

en donde

C es el contenido de comonómeros en % en peso de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), y

35

IV es la viscosidad intrínseca en dl/g de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

[0011] En una realización preferida, la composición de poliolefina comprende adicionalmente un agente nucleante, preferentemente un agente α -nucleante. Preferentemente, la cantidad de agente nucleante, más preferentemente la cantidad de agente α -nucleante, es de hasta el 2,0% en peso, más preferentemente de hasta el 1,0% en peso.

40

[0012] Además, en las reivindicaciones dependientes adjuntas se describen realizaciones preferidas de la presente invención.

45 Descripción detallada

[0013] La composición de poliolefina, antes mencionada, según la presente invención, comprende dos copolímeros de propileno heterofásicos específicos.

50

[0014] La expresión "copolímero de propileno heterofásico" o "heterofásico", tal como se usa en la presente invención, indica que un copolímero de propileno elastomérico está dispersado (finamente) en un polipropileno (EMI) cristalino. En otras palabras, el polipropileno (semi) cristalino constituye una matriz en la cual el copolímero de propileno elastomérico forma inclusiones en la matriz, es decir, en el polipropileno (semi) cristalino. Así, la matriz contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz, y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico. El término "inclusión" según la presente invención indicará preferentemente que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del sistema heterofásico, siendo dichas inclusiones por ejemplo visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis dinámico mecánico térmico (DMTA). Específicamente, en el DMTA, puede identificarse la presencia de una estructura multifásica mediante la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

55

60

[0015] El primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tal como se utilizan de acuerdo con la presente invención se describen a continuación de forma más detallada.

Primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1)

5 [0016] Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición de poliolefina de acuerdo con la presente invención comprende un primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) como componente esencial. Se prefiere que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), antes de mezclarse con los otros componentes que se mencionan en la presente, comprenda, como componentes poliméricos, únicamente el polipropileno matricial (PP1) y dispersado en el mismo el copolímero de propileno elastomérico (E1). En otras palabras, el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) 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 de la cantidad total del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), más preferentemente sobre la base de los polímeros presentes en el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Un polímero adicional que puede estar presente en dichas cantidades bajas es un polietileno el cual es un producto de reacción obtenido mediante la preparación del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Por consiguiente, se valora en particular que un primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) tal como se define en la presente invención contenga únicamente un polipropileno (PP1), un copolímero de propileno elastomérico (E1) y opcionalmente un polietileno en cantidades que se mencionan en este párrafo.

20 [0017] Un aspecto importante de la presente invención es que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) tiene un índice de fluidez bastante alto, es decir, tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) de por lo menos 15,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 40,0 a 65,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 42,0 a 60,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 44,0 a 58,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 46,0 a 56,0 g/10 min.

25 [0018] Preferentemente, el contenido de propileno en el copolímero de propileno heterofásico (HECO1) es del 83,0 al 94,0% en peso, más preferentemente del 85,0 al 93,0% en peso, tal como del 88,0 al 92,0% en peso, sobre la base de la cantidad total del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), más preferentemente sobre la base de la cantidad de los componentes poliméricos del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), aún más preferentemente sobre la base de la cantidad del polipropileno (PP1) y el copolímero de propileno elastomérico (E1) juntos. La parte restante constituye los comonomeros según se define para el polipropileno (PP1) como copolímero de propileno (R-PP1) y el copolímero de propileno elastomérico (E1), respectivamente, de manera preferente etileno. Por consiguiente, el contenido de comonomeros, preferentemente el contenido de etileno, del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) está en el intervalo del 6,0 al 17,0% en peso, más preferentemente en el intervalo del 7,0 al 15,0% en peso, tal como del 8,0 al 12,0% en peso.

35 [0019] Tal como se ha mencionado anteriormente, la matriz del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) es el polipropileno (PP1).

40 [0020] El polipropileno (PP1) según la presente invención, que constituye la matriz del primer copolímero heterofásico (HECO1) tendrá un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) de 60 a 400 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 100 a 350 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 150 a 300 g/10 min. Según la presente invención, la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) se considera como la matriz, es decir, como el polipropileno (PP1), del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Esto es especialmente aplicable para el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) y/o el contenido de comonomeros del polipropileno (PP1) del primer copolímero heterofásico (HECO1).

45 [0021] El polipropileno (PP1) puede ser un copolímero de propileno (R-PP1) o un homopolímero de propileno (H-PP1), prefiriéndose este último.

50 [0022] Por consiguiente, se valora que el polipropileno (PP1) tenga un contenido de comonomeros igual o inferior al 9,0% en peso, más preferentemente igual o inferior al 7,0% en peso, todavía más preferentemente igual o inferior al 4,0% en peso.

55 [0023] La expresión homopolímero de propileno, por ejemplo, las expresiones homopolímero de propileno (H-PP1) y homopolímero de propileno (H-PP2), utilizadas en la presente invención, se refiere a un polipropileno que está compuesto sustancialmente, es decir en más de un 99,0% en peso, tal como por lo menos en un 99,5% en peso, todavía más preferentemente en por lo menos un 99,7% en peso, tal como por lo menos en un 99,8% en peso, por unidades de propileno. En caso de que haya presentes otras unidades monoméricas en cantidades menores, las unidades se seleccionan de etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} según se describe posteriormente. En una realización preferida, son detectables únicamente unidades de propileno en el homopolímero de propileno ((H-PP1) o (H-PP2)).

60 [0024] En caso de que el polipropileno (PP1) sea un copolímero de propileno (R-PP1), el mismo comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonomeros tales como etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , en particular etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{10} , por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno (R-PP1) comprende, especialmente está compuesto por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto

5 por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno (R-PP1) comprende, además de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno (R-PP1) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno únicamente. El contenido de comonómeros en el copolímero de propileno (R-PP1) está preferentemente en el intervalo de más del 1,0 y el 9,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de más del 1,0 y el 7,0% en peso.

10 **[0025]** El polipropileno (PP1) puede tener un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) en un intervalo amplio, es decir, de hasta el 5,0% en peso. Por consiguiente, el polipropileno (PP1) puede tener un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 0,3 al 5,0% en peso, preferentemente en el intervalo del 0,5 al 4,5% en peso, tal como en el intervalo del 1,0 al 4,0% en peso.

15 **[0026]** No obstante, en realizaciones preferidas, el polipropileno (PP1), en particular en caso de que el polipropileno (en caso de que el polipropileno (PP1) sea un homopolímero de propileno (H-PP1), tiene un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 0,5 al 5,0% en peso, más preferentemente en el intervalo del 1,0 al 4,0% en peso, todavía más preferentemente del 1,5 al 3,5% en peso.

[0027] Un componente adicional y esencial del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) es su copolímero de propileno elastomérico (E1).

20 **[0028]** El copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende preferentemente monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , en particular etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{10} , por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente el copolímero de propileno elastomérico (E1) 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 (E1) comprende – además de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. Así, en una realización especialmente preferida, la fase de copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno únicamente.

25 **[0029]** En caso de que el polipropileno (PP1) sea un copolímero de propileno (R-PP1), se prefiere que el(los) comonómero(s) del copolímero de propileno (R-PP1) y del copolímero de propileno elastomérico (E1) sean iguales.

30 **[0030]** Las propiedades de la fase de copolímero de propileno elastomérico (E1) influyen principalmente en el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Así, según la presente invención, la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) se considera como el copolímero de propileno elastomérico (E1) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1).

35 **[0031]** Por consiguiente, la cantidad del copolímero de propileno elastomérico (E1), es decir de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) preferentemente es por lo menos del 15% en peso, tal como por lo menos del 18% en peso, más preferentemente está en el intervalo del 15 al 30% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 18 al 28% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 19 al 25% en peso. Estos valores se basan en el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y no en la composición de poliolefina total.

40 **[0032]** Un requisito importante de la presente invención es que el copolímero de propileno elastomérico (E1) tenga un peso molecular medio en peso equilibrado. En caso de que la matriz y la fase elastomérica tengan un peso molecular similar se forman partículas pequeñas. En general se prefieren las partículas pequeñas, ya que esto hace que mejoren las propiedades globales del sistema heterofásico. No obstante, en la presente invención, la matriz del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) tiene por norma general un índice de fluidez elevado, y por lo tanto un peso molecular medio en peso bastante bajo. Por consiguiente, también el copolímero de propileno elastomérico (E1) debería tener un peso molecular medio en peso bajo con el fin de obtener partículas pequeñas. Por otro lado, esto significaría, en el presente caso, una reducción importante en el bajo peso molecular medio en peso para el copolímero de propileno elastomérico (E1), lo cual tiene un impacto negativo sobre las propiedades mecánicas. Por consiguiente, la viscosidad intrínseca se debe seleccionar de manera cuidadosa.

45 **[0033]** Valores bajos de la viscosidad intrínseca (IV) reflejan un bajo peso molecular medio en peso. Por tanto, se valora que la fase de copolímero de propileno elastomérico (E1), es decir la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), tenga una viscosidad intrínseca (IV), determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), en el intervalo de 2,5 a 4,3 dl/g, más preferentemente en el intervalo de igual o mayor de 2,5 a 4,0 dl/g, todavía más preferentemente en el intervalo de igual o mayor de 2,5 a 3,8 dl/g, tal como en el intervalo de 2,5 a 3,5 dl/g.

50 **[0034]** El contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, dentro de la fase de copolímero de propileno elastomérico (E1) estará también 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 (E1), es decir de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), es por lo menos del 30% en peso, tal como en el intervalo del 30 al 50% en peso, todavía más preferentemente por lo menos del 32% en peso, tal como en el intervalo del 32 al 48% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 39 al 45% en peso. Por consiguiente, se valora que el contenido de propileno del copolímero de propileno elastomérico (E1), es decir de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), esté preferentemente en el intervalo del 50 al 70% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 52 al 68% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 55 al 61% en peso.

[0035] El primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) según se define en la presente invención puede contener hasta un 5,0% en peso de aditivos (excluyendo agentes nucleantes, por ejemplo excluyendo agentes α -nucleantes), tales como antioxidantes y agentes de deslizamiento así como agentes de antibloqueo. Preferentemente, el contenido de aditivos (sin agentes (α -)nucleantes) está por debajo del 3,0% en peso, tal como por debajo del 1,0% en peso.

[0036] Preferentemente, el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) comprende un agente α -nucleante. Aún más preferentemente, la presente invención está exenta de agentes β -nucleantes. Por consiguiente, el agente α -nucleante se selecciona preferentemente del grupo compuesto por

- (i) talco, y
- (ii) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, y
- (iii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol C_1-C_8 -alquilsustituídos, 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,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y
- (iv) 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
- (v) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano (según se describe de forma más detallada posteriormente), y
- (vi) mezclas de los mismos.

[0037] Dichos aditivos están disponibles comercialmente de manera general y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 6ª edición, 2008 de Hans Zweifel, páginas 976 a 982.

[0038] Preferentemente, el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) contiene hasta un 5% en peso, más preferentemente hasta un 2,0% en peso, del agente α -nucleante.

[0039] En una realización preferida, el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) contiene no más de 200 ppm, más preferentemente de 1 a 200 ppm, más preferentemente de 5 a 100 ppm de un agente α -nucleante, en particular seleccionado del grupo compuesto por dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibenciliden sorbitol), derivado de dibencilidensorbitol, preferentemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

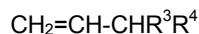
[0040] En otra realización preferida, el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) contiene hasta un 5% en peso, más preferentemente contiene hasta un 2,0% en peso, todavía más preferentemente de un 0,2 a un 1,5% en peso, tal como de un 0,5 a un 1,2% en peso, de talco.

[0041] Se prefiere especialmente que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) contenga un polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), y/o un polímero de vinilalcano. En una realización específica, el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) contiene un polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), y/o un polímero de vinilalcano. Preferentemente, el vinilcicloalcano es un polímero de vinilciclohexano (VCH) que se introduce en el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) mediante la tecnología BNT.

[0042] Más preferentemente, en esta realización preferida, la cantidad de polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), y/o polímero de vinilalcano, más preferentemente de polímero de vinilciclohexano (VCH), en el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), no es superior a 500 ppm, más preferentemente de 1 a 200 ppm, con la mayor preferencia de 5 a 100 ppm.

[0043] Con respecto a la tecnología BNT se remite a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y en particular WO 00/68315. De acuerdo con esta tecnología, un sistema de catalizador, preferentemente un procatalizador Ziegler-Natta, se puede modificar polimerizando un compuesto de vinilo en presencia del sistema catalizador, que

comprende en particular el procatalizador Ziegler-Natta especial, un dador externo y un cocatalizador, presentando dicho compuesto de vinilo la fórmula:



5

en donde R³ y R⁴ forman conjuntamente un anillo aromático, insaturado o saturado de 5 ó 6 miembros, o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se usa para la preparación del copolímero de propileno de acuerdo con la presente invención. El compuesto de vinilo polimerizado actúa como agente α -nucleante. La relación en peso de compuesto de vinilo con respecto a componente catalizador sólido en la etapa de modificación del catalizador es preferentemente de hasta 5 (5:1), preferentemente de hasta 3 (3:1), con la mayor preferencia de 0,5 (1:2) a 2 (2:1). El compuesto de vinilo más preferido es vinilciclohexano (VCH).

10

[0044] En una realización específica, el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) comprende

15

(a) hasta un 5% en peso, más preferentemente contiene hasta un 2,0% en peso, todavía más preferentemente de un 0,2 a un 1,5% en peso, tal como de un 0,5 a un 1,2% en peso, sobre la base de la cantidad total del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1, de talco);

y

20

(b) hasta 500 ppm, preferentemente de 1 a 200 ppm, más preferentemente de 5 a 100 ppm, de polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), y/o polímero de vinilalcano, más preferentemente de polímero de vinilciclohexano (VCH).

[0045] Tal como se explicará posteriormente, el primer polipropileno heterofásico (HECO1) 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 primer polipropileno heterofásico (HECO1) 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 comonómeros propias.

25

30

[0046] El primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) según está 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 (PP1) 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 (E1) se produce por lo menos en un, es decir, uno o dos, reactor(es) de fase gaseosa.

35

[0047] Por consiguiente, se prefiere que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) se produzca en un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

40

(a) polimerizar propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂ en un primer reactor (R1) obteniendo la primera fracción de polipropileno del polipropileno (PP1), siendo preferentemente dicha primera fracción de polipropileno un primer homopolímero de propileno,

(b) transferir la primera fracción de polipropileno a un segundo reactor (R2),

45

(c) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicha primera fracción de polipropileno, propileno y opcionalmente por lo menos un etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo así la segunda fracción de polipropileno, siendo preferentemente dicha segunda fracción de polipropileno un segundo homopolímero de propileno, formando dicha primera fracción de polipropileno y dicha segunda fracción de polipropileno el polipropileno (PP1), es decir, la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO1),

(d) transferir el polipropileno (PP1) de la etapa (c) a un tercer reactor (R3),

50

(e) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia del polipropileno (PP1) obtenido en la etapa (c), propileno y por lo menos un etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo así una primera fracción de copolímero de propileno elastomérico, estando dispersada la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico en el polipropileno (PP1),

55

(f) transferir el polipropileno (PP1) en el cual está dispersada la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico en 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 α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo así la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico, de manera que el polipropileno (PP1), la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico, y la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico forman el copolímero de propileno heterofásico (HECO1).

60

[0048] 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.

5 **[0049]** 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 (*flushed out*).

10 **[0050]** La expresión “proceso de polimerización secuencial” indica que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) 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.

15 **[0051]** 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).

20 **[0052]** El segundo reactor (R2) puede ser un reactor de suspensión, tal como un reactor de bucle, como el primer reactor o alternativamente un reactor de fase gaseosa (GPR).

25 **[0053]** El tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR).

30 **[0054]** 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.

35 **[0055]** 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 pre-polimerización.

40 **[0056]** En otra realización preferida, el primer reactor (R1) y el segundo reactor (R2) son reactores de suspensión (SR), tal como reactores de bucle (LR), mientras que 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, dos reactores de suspensión (SR), tales como dos reactores de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) conectados en serie. Si fuera necesario, antes del primer reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de pre-polimerización.

45 **[0057]** 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 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.

50 **[0058]** Otro proceso adecuado de suspensión-fase gaseosa es el proceso Spheripol® de Basell.

55 **[0059]** 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:

- 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.

60 **[0060]** 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:

- 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.

5 [0061] 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).

[0062] El tiempo de residencia puede variar en las zonas de los tres reactores.

10 [0063] 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.

15 [0064] 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 forma de un modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

20 [0065] 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.

[0066] 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.

25 [0067] 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.

30 [0068] 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.

35 [0069] 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.

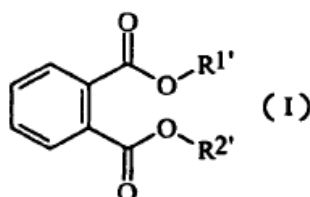
40 [0070] También es posible adicionar otros componentes en la fase de prepolimerización. Así, se puede adicionar hidrógeno en la fase de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero tal como es sabido en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se peguen entre sí o a las paredes del reactor.

45 [0071] El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de la reacción se sitúan dentro de los conocimientos de la técnica.

50 [0072] De acuerdo con la invención, el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) 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 transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

[0073] El procatalizador usado según la invención para preparar el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) se prepara

- 55 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
 5 d) opcionalmente haciendo reaccionar el producto de la etapa c) con $TiCl_4$ adicional.

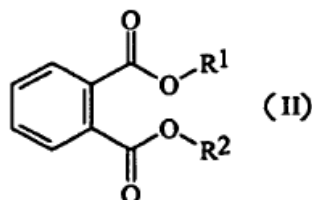
[0074] El procatalizador se produce según se define, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO
 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566. El contenido de estos documentos se incluye en la presente a título de
 10 referencia.

[0075] 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.

[0076] El aducto, que en primer lugar se funde y a continuación se cristaliza por pulverización o se solidifica en
 15 emulsión, se usa como portador del catalizador.

[0077] 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 ,
 25 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, con la mayor preferencia un 95
 30 % 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)).

[0078] 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.

[0079] 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.
 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.

[0080] En caso de que en el portador quede suficiente titanio, el mismo actuará como elemento activo del
 procatalizador.

[0081] 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.

[0082] 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.

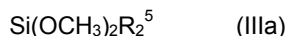
5 **[0083]** Más preferentemente, el procatalizador utilizado según la invención se ha producido usando etanol en calidad de alcohol, y dioctilftalato (DOP) en calidad de dialquifftalato de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto dador interno.

10 **[0084]** Todavía más preferentemente, el catalizador usado según la invención es el catalizador que se describe en la sección de ejemplos; especialmente con el uso de dioctilftalato como dialquifftalato de fórmula (I).

15 **[0085]** Para la producción del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) según la invención, el sistema catalizador usado comprende preferentemente, además del procatalizador Ziegler-Natta especial, un cocatalizador organometálico en calidad de componente (ii).

[0086] 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.

20 **[0087]** El componente (iii) del sistema catalizador usado es un dador externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb). La fórmula (IIIa) se define con



25 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.

30 **[0088]** En particular se prefiere que R^5 se seleccione del grupo compuesto por iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert-butilo, tert.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

[0089] La fórmula (IIIb) se define con



35 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.

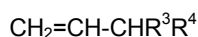
40 **[0090]** R^x y R^y se seleccionan independientemente del grupo compuesto por grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono y grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene entre 1 y 12 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.

45 **[0091]** Más preferentemente, R^x y R^y son iguales, aún más preferentemente tanto R^x como R^y son un grupo etilo.

[0092] Más preferentemente, el dador externo es de fórmula (IIIa), por ejemplo diciclopentil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclo-pentilo})_2]$ o diisopropil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$.

50 **[0093]** Con la mayor preferencia, el dador externo de fórmula (IIIb) es dietilaminotrietoxisilano.

[0094] 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:



55 en donde R^3 y R^4 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.

60

[0095] 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.

Segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2)

5

[0096] Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición de poliolefina según la presente invención comprende además un segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) como componente esencial.

10

[0097] El segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene típicamente un índice de fluidez MFR₂ menor que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Además, la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) debería ser significativamente mayor que en el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1).

15

[0098] Por consiguiente, se prefiere que la relación del índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) con respecto al segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) cumpla la inecuación (I), más preferentemente la inecuación (Ia), todavía más preferentemente la inecuación (Ib), aún más preferentemente la inecuación (Ic)

20

$$\frac{MFR(1)}{MFR(2)} \geq 1,5 \quad (I),$$

$$1,5 \leq \frac{MFR(1)}{MFR(2)} \leq 25 \quad (Ia),$$

25

$$5,0 \leq \frac{MFR(1)}{MFR(2)} \leq 20 \quad (Ib),$$

$$8,0 \leq \frac{MFR(1)}{MFR(2)} \leq 15 \quad (Ic),$$

30

en donde

MFR (1) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y
MFR (2) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

35

[0099] En otra realización, se prefiere que la relación de la viscosidad intrínseca (IV) del contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) con respecto a la viscosidad intrínseca (IV) del contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) cumpla la inecuación (II), más preferentemente la inecuación (IIa), todavía más preferentemente la inecuación (IIb), aún más preferentemente la inecuación (IIc)

40

$$\frac{IV(2)}{IV(1)} \geq 1,1 \quad (II),$$

45

$$1,1 \leq \frac{IV(2)}{IV(1)} \leq 4,0 \quad (IIa),$$

$$1,2 \leq \frac{IV(2)}{IV(1)} \leq 3,2 \quad (IIb),$$

50

$$1,3 \leq \frac{IV(2)}{IV(1)} \leq 2,8 \quad (IIc),$$

en donde

IV (1) es la viscosidad intrínseca (IV) del contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y

55

IV (2) es la viscosidad intrínseca (IV) del contenido de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

[0100] El segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) de la presente invención es un sistema heterofásico con una relación equilibrada de comonomeros/viscosidad intrínseca en la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del mismo.

5 **[0101]** Por consiguiente, la segunda composición de polipropileno heterofásica (HECO2) de la presente invención comprende un homopolímero de propileno (H-PP2) y un copolímero de propileno elastomérico (E2), en donde

(i) dicho segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de por encima de 1,0 a 8,0 g/10 min;

10 (ii) la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene una viscosidad intrínseca, determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), en el intervalo de más de 3,7 a 9,0 dl/g; y

15 (iii) el contenido de comonomeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está en el intervalo del 10,0 a 40,0% en peso.

[0102] Preferentemente, el homopolímero de propileno (H-PP2) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de por encima de 15 a 400 g/10 min.

20 **[0103]** Preferentemente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un contenido de solubles en xileno en frío (XCS), determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25 °C), de por debajo del 40% en peso, preferentemente por debajo del 35% en peso, más preferentemente en el intervalo del 8,0 al 35% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 15 al 35% en peso, tal como en el intervalo del 20 al 35% en peso.

25 **[0104]** En una realización preferida, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) cumple la inequación (III)

$$0,50 \geq \left(0,241 \times \frac{C}{100} \right) \left(1,14 \times \frac{IV}{100} \right) \quad (III)$$

30 en donde

C es el contenido de comonomeros en % en peso, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), y

35 IV es la viscosidad intrínseca en dl/g, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

[0105] Preferentemente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) según se ha definido anteriormente tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a 8,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 1,0 a 7,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 6,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 2,5 a 6,0 g/10 min.

40 **[0106]** El segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende una matriz (M2) que es un homopolímero de propileno (H-PP2) y dispersado en la misma el copolímero de propileno elastomérico (E2). Así, la matriz (M2) contiene inclusiones dispersadas (finamente) que no forman parte de la matriz (M2), y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E2). En relación con una definición adicional de la expresión "copolímero de propileno heterofásico", se remite a la información proporcionada anteriormente.

50 **[0107]** Tal como se ha mencionado anteriormente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende un homopolímero de propileno (H-PP2). Dicho homopolímero de propileno (H-PP2) constituye la matriz (M2) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

55 **[0108]** En la medida en la que el homopolímero de propileno (H-PP2) es prácticamente insoluble en xileno en frío y el copolímero de propileno elastomérico (E2) es predominantemente soluble en xileno en frío, las propiedades de la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI) del segundo copolímero de polipropileno heterofásico (HECO2) y del homopolímero de propileno (H-PP2) son bastante similares.

60 **[0109]** Por consiguiente, la fracción de insolubles en xileno en frío (XCI) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) y el homopolímero de propileno (H-PP2) tienen un índice de fluidez MFR_2 (230°C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de 15 a 400 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 20 a 300 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 30 a 120 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 45 a 95 g/10 min.

[0110] El homopolímero de propileno (H-PP2) puede ser monomodal o multimodal, por ejemplo bimodal, en cuanto a su fracción de peso molecular.

5 **[0111]** En caso de que el homopolímero de propileno (H-PP2) sea multimodal, por ejemplo, bimodal, en cuanto a su peso molecular, el mismo comprende por lo menos dos fracciones, preferentemente está compuesto por dos fracciones, siendo las fracciones una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP2a) y una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2b). Preferentemente, las dos fracciones difieren en el índice de fluidez MFR_2 (230°C). Por consiguiente, se valora que la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP2a) difiera en un índice de fluidez MFR_2 (230°C) de por lo menos 10 g/10 min, más preferentemente en por lo menos 20 g/10 min, todavía más preferentemente en un intervalo de entre 10 y 200 g/10 min, aún más preferentemente en un intervalo de entre 20 y 150 g/10 min, con respecto a la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2b). Preferentemente, el índice de fluidez MFR_2 (230°C) de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP2a) es mayor que el índice de fluidez MFR_2 (230°C) de la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2b).

15 **[0112]** El copolímero de propileno elastomérico (E2) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) principalmente influye en las propiedades y la cantidad de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2). Por consiguiente, en una primera aproximación, las propiedades del copolímero de propileno elastomérico (E2) se pueden equiparar a las propiedades de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2). No obstante, en realizaciones preferidas, la cantidad de copolímero de propileno elastomérico (E2) es mayor que el contenido total de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

20 **[0113]** Por consiguiente, la cantidad de copolímero elastomérico (E2) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) preferentemente está por debajo del 40,0% en peso, más preferentemente es igual o inferior al 38,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 15,0 y el 40% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 17,0 y por debajo del 38% en peso.

25 **[0114]** Por otro lado, la cantidad de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) preferentemente está por debajo del 40,0% en peso, más preferentemente es igual o inferior al 35,0% en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 8,0 y el 35,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 15,0 y el 35,0% en peso, por ejemplo en el intervalo de entre el 20,0 y el 35,0% en peso.

30 **[0115]** El copolímero de propileno elastomérico (E2) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , en particular etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno elastomérico (E2) 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 (E2) comprende – además de propileno – unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. Así, en una realización especialmente preferida, la fase de copolímero de propileno elastomérico (E2) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente, es decir, es un caucho de propileno-etileno (EPR).

35 **[0116]** El contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, del copolímero de propileno elastomérico (E2) sobre la base del peso total del copolímero de propileno elastomérico (E2) preferentemente no es superior al 40,0% en peso, todavía más preferentemente no es superior al 35,0% en peso, aún más preferentemente está en el intervalo de entre el 10,0 y el 40,0% en peso, aún todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 12,0 y el 35,0% en peso, incluso todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 14,0 y el 30,0% en peso.

40 **[0117]** A su vez, se prefiere que el contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) no sea superior al 40,0% en peso, todavía más preferentemente no superior al 35,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 10,0 y el 40,0% en peso, aún todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 12,0 y el 30,0% en peso, incluso todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 13,0 y el 29,0% en peso, por ejemplo en el intervalo de entre el 14,0 y el 27,0% en peso.

45 **[0118]** Adicionalmente, se requiere que el peso molecular de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) esté situado en un intervalo específico. Por consiguiente, se valora que la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tenga una viscosidad intrínseca (IV), determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), en el intervalo de más de 3,7 a 9,0 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 4,0 a 8,5 dl/g, todavía más preferentemente en el intervalo de 4,2 a 8,0 dl/g, tal como en el intervalo de 4,5 a 7,0 dl/g.

50 **[0119]** Un aspecto esencial de la presente invención es que la viscosidad intrínseca (IV) y el contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, de la fracción de solubles en xileno en frío del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) están en concordancia mutua. Por consiguiente, se requiere que el

segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) cumpla la inecuación (III), preferentemente la inecuación (IIIa), más preferentemente la inecuación (IIIb), todavía más preferentemente la inecuación (IIIc),

$$0,50 \geq \left(0,241 \times \frac{C}{\% \text{ peso}}\right) - \left(1,14 \times \frac{IV}{dl/g}\right) \quad (III)$$

5

$$0,00 \geq \left(0,241 \times \frac{C}{\% \text{ peso}}\right) - \left(1,14 \times \frac{IV}{dl/g}\right) \geq -5,00 \quad (IIIa)$$

$$-0,50 \geq \left(0,241 \times \frac{C}{\% \text{ peso}}\right) - \left(1,14 \times \frac{IV}{dl/g}\right) \geq -4,00 \quad (IIIb)$$

10

$$-1,00 \geq \left(0,241 \times \frac{C}{\% \text{ peso}}\right) - \left(1,14 \times \frac{IV}{dl/g}\right) \geq -3,50 \quad (IIIc)$$

en donde

15 C es el contenido de comonómeros, en % en peso, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), y
IV es la viscosidad intrínseca, en dl/g, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

20 **[0120]** Tal como puede deducirse a partir de las inecuaciones anteriores, los valores del contenido de comonómeros y la viscosidad intrínseca se usan sin dimensiones ya que los mismos se dividen por la unidad respectiva, es decir, por “% en peso” y “dl/g”, respectivamente.

25 **[0121]** Tal como se ha mencionado anteriormente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende el homopolímero de propileno (H-PP2) y el copolímero de propileno elastomérico (E2). Por consiguiente, los comonómeros del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) son preferentemente los mismos que para el copolímero de propileno elastomérico (E2). Así, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende, además de propileno, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₀, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende, especialmente está compuesto por, monómeros copolimerizables con propileno del grupo compuesto por etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende – además de propileno - unidades obtenibles a partir de etileno y/o 1-buteno. Así, en una realización especialmente preferida, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende unidades obtenibles a partir de etileno y propileno solamente.

35 **[0122]** El contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) preferentemente está por debajo del 20,0% en peso, más preferentemente no es superior al 16,0% en peso, todavía más preferentemente está en el intervalo del 3,5 al 16,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de más del 4,0 al 14,0% en peso.

40 **[0123]** Preferentemente, se desea que el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) sea termomecánicamente estable. Por consiguiente, se valora que el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tenga una temperatura de fusión (T_m) de por lo menos 135 °C, más preferentemente en el intervalo de 135 a 168 °C.

45 **[0124]** El segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) según se define en la presente invención puede contener hasta un 5,0% en peso de aditivos (excluyendo agentes nucleantes, por ejemplo excluyendo agentes α -nucleantes), tales como antioxidantes y agentes de deslizamiento así como agentes de antibloqueo. Preferentemente, el contenido de aditivos (sin agentes (α -)nucleantes) está por debajo del 3,0% en peso, tal como por debajo del 1,0% en peso.

50

[0125] Preferentemente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende un agente α -nucleante. Aún más preferentemente, la presente invención está exenta de agentes β -nucleantes. Por consiguiente, el agente α -nucleante se selecciona preferentemente del grupo compuesto por

55 (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, y
(ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol C₁-C₈-alquilsustituidos, 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,-tridesoxi-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-tert-butilfenil)fosfato] de aluminio, y

(iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano (según se describe de forma más detallada posteriormente), y

(v) mezclas de los mismos.

5

10

[0126] Dichos aditivos están disponibles comercialmente de manera general y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 6ª edición, 2008 de Hans Zweifel, páginas 976 a 982.

15

[0127] Preferentemente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) contiene hasta un 5% en peso del agente α -nucleante. En una realización preferida, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) contiene no más de 200 ppm, más preferentemente de 1 a 200 ppm, más preferentemente de 5 a 100 ppm de un agente α -nucleante, en particular seleccionado del grupo compuesto por dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 dibenciliden sorbitol), derivado de dibencilidensorbitol, preferentemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

20

[0128] Se prefiere especialmente que el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) contenga un polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), y/o un polímero de vinilalcano. En una realización específica, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) contiene un polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), y/o un polímero de vinilalcano. Preferentemente, el vinilcicloalcano es un polímero de vinilciclohexano (VCH) que se introduce en el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) mediante la tecnología BNT.

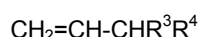
25

[0129] Más preferentemente, en esta realización preferida, la cantidad de polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), y/o polímero de vinilalcano, más preferentemente de polímero de vinilciclohexano (VCH), en el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), no es superior a 500 ppm, más preferentemente de 1 a 200 ppm, con la mayor preferencia de 5 a 100 ppm.

30

[0130] Con respecto a la tecnología BNT se remite a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y en particular WO 00/68315. De acuerdo con esta tecnología, un sistema de catalizador, preferentemente un procatalizador Ziegler-Natta, se puede modificar polimerizando un compuesto de vinilo en presencia del sistema catalizador, que comprende en particular el procatalizador Ziegler-Natta especial, un dador externo y un cocatalizador, presentando dicho compuesto de vinilo la fórmula:

35



40

en donde R^3 y R^4 forman conjuntamente un anillo aromático, insaturado o saturado de 5 ó 6 miembros, o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se usa para la preparación del copolímero de propileno de acuerdo con la presente invención. El compuesto de vinilo polimerizado actúa como agente α -nucleante. La relación en peso de compuesto de vinilo con respecto a componente catalizador sólido en la etapa de modificación del catalizador es preferentemente de hasta 5 (5:1), preferentemente de hasta 3 (3:1), con la mayor preferencia de 0,5 (1:2) a 2 (2:1). El compuesto de vinilo más preferido es vinilciclohexano (VCH).

45

[0131] El segundo copolímero de polipropileno heterofásico (HECO2) se obtiene preferentemente mediante un proceso específico. Por consiguiente, el segundo copolímero de polipropileno heterofásico (HECO2) se obtiene preferentemente por un proceso de polimerización secuencial en el primer reactor (1^{er} R') y opcionalmente el homopolímero de propileno (H-PP2) se produce en un segundo reactor (2^o R'), mientras que el copolímero de propileno elastomérico (E2) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) se obtiene en el tercer reactor (3^{er} R') y opcionalmente en un cuarto reactor (4^o R').

50

[0132] La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que el segundo copolímero de polipropileno heterofásico (HECO2) se produce en por lo menos dos reactores, preferentemente en tres o cuatro reactores, conectados en serie. Por consiguiente, el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor (1^{er} R'), un segundo reactor opcional (2^o R'), un tercer reactor (3^{er} R') y opcionalmente un cuarto reactor (4^o R'). La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en caso de que el proceso esté compuesto por tres o 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.

55

60

5 **[0133]** Tal como se ha mencionado anteriormente, en el primer (1er R') o en los dos primeros reactores (1er y 2º R') se produce la matriz (M2), es decir, el homopolímero de propileno (H-PP2). En caso de que se usen dos reactores para la preparación del homopolímero de propileno (H-PP2), en cada reactor se produce una fracción de homopolímero de propileno (H-PP2a) y (H-PP2b) las cuales pueden diferir en cuanto al índice de fluidez según se ha indicado anteriormente. Preferentemente, la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP2a) se produce en el primer reactor (1er R') mientras que la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2b) se produce en el segundo reactor (2º R').

10 **[0134]** Preferentemente, la relación en peso entre la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP2a) y la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2b) es de 20/80 a 80/20, más preferentemente de 30/70 a 70/30, todavía más preferentemente de 40/60 a 65/35.

15 **[0135]** Después del primer reactor (1er R') o del segundo reactor opcional (2º R'), se obtiene la matriz (M2), es decir, el homopolímero de propileno (H-PP2), del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2). Esta matriz (M2) se transfiere posteriormente al tercer reactor (3er R') y al cuarto reactor opcional (4º R') en los cuales se produce el copolímero de propileno elastomérico (E2) y por lo tanto se obtiene el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) de la presente invención.

20 **[0136]** Preferentemente, la relación en peso entre la matriz (M2), es decir el homopolímero de propileno (H-PP2), y el copolímero de propileno elastomérico (E2) [(M2)/(E2)] es de 91/9 a 60/40, más preferentemente de 90/10 a por debajo de 70/30.

25 **[0137]** El primer reactor (1er R') es preferentemente un reactor de suspensión (*slurry*) (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque agitado por lotes, sencillo o continuo o un reactor de bucle que funcione en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que está compuesto por al menos un 60% (peso/peso) de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (LR) (en masa).

30 **[0138]** El segundo reactor (2º R'), el tercer reactor (3er R') y el cuarto reactor (4º R') son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualesquiera reactores mezclados mecánicamente o de lecho fluido. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades del gas de por lo menos 0,2 m/s. De este modo, se valora que el reactor de fase gaseosa sea un reactor de tipo de lecho fluidificado, preferentemente con un agitador mecánico.

35 **[0139]** De este modo, en una realización preferida, el primer reactor (1er R') es un reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (2º R'), el tercer reactor (3er R') y el cuarto reactor opcional (4º R') son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso se usan por lo menos dos, preferentemente dos o tres, reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y opcionalmente 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 pre-polimerización.

45 **[0140]** Un proceso preferido de múltiples etapas es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®), descrito, por ejemplo, en la bibliografía de 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.

[0141] Otro proceso adecuado de suspensión-fase gaseosa es el proceso Spheripol® de Basell.

50 **[0142]** Preferentemente, en el presente proceso para producir el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), según se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (1er R'), es decir, el reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), pueden ser las siguientes:

- 55
- la temperatura está dentro del intervalo de 40 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, por ejemplo de 68 a 95 °C,
 - la presión está dentro del intervalo de 20 bares a 80 bares, preferentemente entre 40 bares y 70 bares,
 - se puede adicionar hidrógeno para controlar la masa molar según una manera conocida de por sí.

60 **[0143]** Posteriormente, la mezcla de reacción del primer reactor (1er R') se transfiere al segundo reactor (2º R'), es decir, reactor de fase gaseosa (GPR-1), por lo cual las condiciones son preferentemente las siguientes:

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

[0144] Las condiciones en el tercer reactor (3er R') y en el cuarto reactor (4º R'), preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y el tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3), son similares al segundo reactor (2º R').

5 **[0145]** El tiempo de residencia puede variar en las zonas de los tres o cuatro reactores.

[0146] En una realización del proceso para producir el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), el tiempo de residencia en el primer reactor (1er R'), es decir el reactor de suspensión (SR), por ejemplo un reactor de bucle (LR), está en el intervalo de entre 0,2 y 4 horas, por ejemplo, entre 0,3 y 1,5 horas, y el tiempo de residencia en los reactores de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, por ejemplo de 0,5 a 4,0 horas.

10 **[0147]** Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida, en condiciones supercríticas, en el primer reactor (1er R'), es decir, en el reactor de suspensión (SR), por ejemplo en el reactor de bucle (LR), y/o en modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

15 **[0148]** Preferentemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema de catalizador, según se menciona posteriormente, que comprende un procatalizador Ziegler-Natta, un dador externo y opcionalmente un cocatalizador.

20 **[0149]** En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como una polimerización de suspensión, en masa, en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad menor de otros reactivos y, opcionalmente, componentes inertes disueltos en la misma.

25 **[0150]** La reacción de prepolimerización se efectúa típicamente a una temperatura de entre 0 y 50°C, preferentemente de 10 a 45°C, y más preferentemente de 15 a 40°C.

[0151] La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Así, la presión puede estar entre 20 y 100 bares, por ejemplo entre 30 y 70 bares.

30 **[0152]** Los componentes del catalizador se introducen todos ellos preferentemente en la etapa de prepolimerización. No obstante, cuando el componente del catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se pueden alimentar por separado, es posible que solamente una parte del cocatalizador se introduzca en la fase de prepolimerización y la parte restante en fases posteriores de la polimerización. Además, en tales casos, es necesario introducir una cantidad tan alta de cocatalizador en la fase de prepolimerización de manera que en la misma se obtenga una reacción de polimerización suficiente.

35 **[0153]** En la fase de prepolimerización también es posible adicionar otros componentes. Así, se puede adicionar hidrógeno en la fase de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero tal como es sabido en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

[0154] El control preciso de las condiciones de prepolimerización y de los parámetros de reacción se sitúa dentro de los conocimientos de la técnica.

45 **[0155]** Según la invención, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), se obtiene mediante un proceso de polimerización secuencial, tal como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador Ziegler-Natta y opcionalmente un dador externo, preferentemente un sistema catalizador que comprende tres componentes, a saber, como componente (i) un procatalizador Ziegler-Natta, y opcionalmente como componente (ii) un cocatalizador organometálico y como componente (iii) un dador externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb), preferentemente representado por la fórmula (IIIa), según se ha descrito anteriormente de acuerdo con la preparación del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1).

50 **[0156]** Más preferentemente, el dador externo es de fórmula (IIIa), como dicitolopentil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentilo})_2]$ o diisopropil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$.

55 **[0157]** Los aditivos según se ha mencionado anteriormente se adicionan al segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) preferentemente por extrusión. Para el mezclado/la extrusión, se puede usar un aparato convencional de composición o mezclado, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una co-amasadora Buss o una extrusora de doble husillo. Los materiales poliméricos recuperados de la extrusora están habitualmente en forma de pellets.

60

Composición de poliolefina y su uso

5 **[0158]** El primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) se combinan para formar la composición de poliolefina de la invención. El mezclado se puede llevar a cabo según cualquier manera convencional, tal como, por ejemplo, en una extrusora.

10 **[0159]** Para obtener las propiedades deseadas, los copolímeros de propileno heterofásicos se mezclan preferentemente con una relación de mezclado específica. Así, la composición de poliolefina de la invención comprende preferentemente el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) en una relación de pesos [(HECO1):(HECO2)] de 9:1 200:1, tal como 9:1 a 200:1 con lo cual se excluyen los valores de 10:1 y/o 15:1, más preferentemente de más de 15:1 a 100:1, tal como de 16:1 a 100:1, todavía más preferentemente en el intervalo de 19:1 a 100:1, aún más preferentemente de 25:1 a 100:1.

15 **[0160]** Se prefiere que la cantidad del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) en la composición de poliolefina sea bastante baja. Por consiguiente, se prefiere que la cantidad del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) sea igual o inferior al 10% en peso, tal como en el intervalo de 0,5 a igual o inferior al 10% en peso, más preferentemente es igual o inferior al 8,0% en peso, tal como en el intervalo del 1,0 a igual o inferior al 8,0% en peso, todavía más preferentemente es igual o inferior al 5,0% en peso, tal como en el intervalo del 1,0 a igual o inferior al 5,0% en peso, aún más preferentemente es igual o inferior al 4,5% en peso, tal como en el intervalo del 1,0 a igual o inferior al 4,5% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina.

25 **[0161]** La composición de poliolefina de la invención puede comprender polímeros adicionales, aunque se prefiere que los dos copolímeros de propileno heterofásicos (HECO1) y (HECO2) constituyan la cantidad principal de la composición. Por tanto, se prefiere que los dos copolímeros de propileno heterofásicos (HECO1) y (HECO2) constituyan por lo menos el 70% en peso, más preferentemente por lo menos el 80%, todavía más preferentemente por lo menos el 90% en peso, aún más preferentemente por lo menos el 95% en peso, de la composición de poliolefina de la invención. La parte restante puede ser aditivos, sustancias de carga, agentes (α)-nucleantes, y polímeros utilizados como portadores para los aditivos o elastómeros.

30 **[0162]** Así, en una realización preferida, la composición de poliolefina de la presente invención comprende

- (a) por lo menos un 85% en peso, preferentemente por lo menos un 90% en peso, más preferentemente por lo menos un 95% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina, del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1);
- 35 (b) de un 0,5 a igual o por debajo de un 10% en peso, preferentemente de un 1,0 a igual o por debajo de un 5,0% en peso, más preferentemente de un 1,0 a igual o por debajo de un 4,5% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina, del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2);
- (c) opcionalmente hasta un 2,0% en peso, preferentemente de un 0,0001 a un 1,5% en peso, más preferentemente de un 0,3 a igual o por debajo de un 1,0% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina, de un agente nucleante, tal como un agente α -nucleante.
- 40

45 **[0163]** Preferentemente dicho agente nucleante es un agente α -nucleante según se ha mencionado cuando se definía el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), respectivamente. Todavía más preferentemente, el agente (α)-nucleante se origina a partir del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y/o del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2). Así, se prefiere en especial que la composición de poliolefina comprenda, como agente (α)-nucleante, talco y vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH).

50 **[0164]** Preferentemente, la composición de poliolefina según se define en la presente tiene

- (a) un módulo de tracción, medido de acuerdo con la ISO 572-2, de por lo menos 1.310 MPa, más preferentemente en el intervalo de 1.310 a 1.500 MPa; por ejemplo en el intervalo de 1.350 a 1.450 MPa;
- y/o
- 55 (b) un impacto con entalla Charpy, medido de acuerdo con la ISO 179 2C / DIN 53453 (-20 °C), de por lo menos 4,0 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 4,0 a 6,0 kJ/m², tal como en el intervalo de 4,2 a 5,5 kJ/m², y/o un impacto con entalla Charpy, medido de acuerdo con la ISO 179 2C / DIN 53453 (23 °C), de por lo menos 9,0 kJ/m², por ejemplo más preferentemente en el intervalo de 9,0 a 13,0 kJ/m², tal como en el intervalo de 10,0 a 12,0 kJ/m²;
- y/o
- 60 (c) una energía de perforación (23 °C), medida de acuerdo con la ISO 6603-2, de por lo menos 10,0 J, más preferentemente en el intervalo de 10,0 a 14,0 J, tal como en el intervalo de 10,5 a 12,0 J.

[0165] La presente invención se refiere también a artículos, tales como juguetes, piezas de electrodomésticos, y material de envasado (de pared delgada), preferentemente material de envasado (de pared delgada), que comprenden la composición de poliolefina de la presente invención. Preferentemente, el material de envasado de pared delgada

5 tiene un grosor de igual o inferior a 2 mm, preferentemente en el intervalo de 0,2 a 2,0 mm. Preferentemente, el artículo, tal como juguetes, piezas de electrodomésticos, y material de envasado, por ejemplo el material de envasado de pared delgada, de acuerdo con esta invención, comprende por lo menos un 70% en peso, más preferentemente comprende por lo menos un 90% en peso, aún más preferentemente comprende por lo menos un 95% en peso, todavía más preferentemente está compuesto por, una composición de poliolefina según se define en la presente. Dicho material de envasado de pared delgada se produce preferentemente mediante moldeo por inyección. Además, el material de envasado de pared delgada se selecciona preferentemente del grupo compuesto por tazas, cajas, bandejas, cubos, botes, boles, tapas, solapas, tapones, carátulas de CD, carátulas de DVD y similares.

10 **[0166]** Además, la presente invención se refiere también al uso de la composición de poliolefina según se define en la presente, para la fabricación de un artículo según se ha definido en el párrafo anterior.

15 **[0167]** La presente invención se refiere especialmente al uso de un segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) en una composición de poliolefina para mejorar la resistencia a la perforación de dicha composición de poliolefina, en donde la cantidad del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) en la composición de poliolefina es igual o inferior al 10% en peso, preferentemente en el intervalo del 0,5 a igual o inferior al 10% en peso, más preferentemente en el intervalo del 1,0 a igual o inferior al 5,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 1,0 a igual o inferior al 4,5% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina,

20 en donde además el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende un homopolímero de propileno (H-PP2) y un copolímero de propileno elastomérico (E2),

25 (i) dicho segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de por encima de 1,0 a 8,0 g/10 min;

(ii) la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene una viscosidad intrínseca, determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), en el intervalo de más de 3,7 a 9,0 dl/g; y

30 (iii) el contenido de comonomeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está en el intervalo del 10,0 al 40,0% en peso,

preferentemente la mejora de la resistencia a la perforación se logra si la energía de perforación de baja temperatura a -20 °C es al menos 1,8 J mayor para la composición de poliolefina que comprende el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) en comparación con la misma composición de poliolefina pero sin en el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2). En relación con las condiciones precisas de medición se remite a la sección de ejemplos.

35 **[0168]** Preferentemente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) es parte de una composición de poliolefina que comprende

40 (a) por lo menos un 85% en peso, preferentemente por lo menos un 90% en peso, más preferentemente por lo menos un 95% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina, del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1);

45 (b) de un 0,5 a igual o por debajo de un 10% en peso, preferentemente de un 1,0 a igual o por debajo de un 5,0% en peso, más preferentemente de un 1,0 a igual o por debajo de un 4,5% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina, del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2);

(c) opcionalmente hasta un 2,0% en peso, preferentemente de un 0,0001 a un 1,5% en peso, más preferentemente de un 0,3 a igual o por debajo de un 1,0% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina, de un agente nucleante, tal como un agente α -nucleante.

50 **[0169]** Para otras realizaciones preferidas del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) y la composición de poliolefina según la presente invención, se remite a la información aportada anteriormente.

55 **[0170]** A continuación se describirá más detalladamente la presente invención por medio de los ejemplos que se proporcionan seguidamente.

Ejemplos

1. Definiciones/Métodos de medición

60 **[0171]** 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.

Cuantificación de la microestructura por espectroscopia de NMR

5 [0172] Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomeros de los polímeros. Se registraron espectros de NMR de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de NMR Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de temperatura extendida, de 10 mm, optimizado para ^{13}C , a 125 °C, usando gas nitrógeno para todos los componentes neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con acetilacetato de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polymer Testing* 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque calefactor, el tubo de NMR se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante por lo menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración se escogió principalmente por la alta resolución y es necesaria cuantitativamente para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se utilizó una excitación convencional de un solo impulso sin NOE, usando un ángulo de inclinación optimizado, un retardo de recirculación de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 bi-nivel (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 11289). Se adquirió un total de 6.144 (6k) transitorios por espectro.

20 [0173] Se procesaron y se integraron espectros de NMR de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas de ordenador privativos. Todos los desplazamientos químicos se remitieron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Este planteamiento permitió una remisión comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

30 [0174] Habiéndose observado señales características correspondientes a regio-defectos 2,1 eritro (según se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, en Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950, y en W-J. Wang y S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157) se requirió la corrección para la influencia de los regio-defectos sobre propiedades determinadas. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regio-defectos.

35 [0175] Se cuantificó la fracción de comonomeros usando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, s., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) a través de la integración de múltiples señales por la región espectral completa de los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método se escogió por su naturaleza robusta y su capacidad de tener en cuenta la presencia de regio-defectos cuando fuera necesario. Las regiones de integrales se ajustaron ligeramente para aumentar su aplicabilidad por el intervalo completo de contenido de comonomeros encontrado.

40 [0176] Para sistemas en los que se observó únicamente etileno aislado en secuencias de PPEPP se modificó el método de Wang et. al. para reducir la influencia de integrales diferentes de cero de sitios de los que se sabe que no hay presencia. Este planteamiento redujo la sobreestimación del contenido de etileno para dichos sistemas y se logró mediante la reducción del número de sitios utilizados para determinar el contenido absoluto de etileno a:

$$E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

45 [0177] A través del uso de este conjunto de sitios, la ecuación integral correspondiente se convierte en:

$$E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$$

50 que utiliza la misma notación que se usa en el artículo de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S.,

[0178] *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Las ecuaciones utilizadas para el contenido absoluto de propileno no se modificaron.

55 [0179] La incorporación de comonomeros en porcentaje molar se calculó a partir de la fracción molar: $E [\text{mol}\%] = 100 * fE$

[0180] La incorporación de comonomeros en porcentaje en peso se calculó a partir de la fracción molar:

$$60 E [\text{peso}\%] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$$

[0181] La distribución de secuencias de comonomeros en el nivel de las triadas se determinó usando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Este

método se escogió por su naturaleza robusta y las regiones de integración se ajustaron ligeramente para aumentar su aplicabilidad a un mayor intervalo de contenido de comonomeros.

[0182] Análisis de DSC, temperatura de fusión (T_m), calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): medidos con calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un instrumento TA Q2000 sobre muestras de 5 a 7 mg. La DSC se ejecuta de acuerdo con la ISO 11357 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/minuto en el intervalo de temperatura de -30 a +225 °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.

[0183] El MFR₂ (230 °C) se mide de acuerdo con la ISO 1133 (230 °C; 2,16 kg de carga).

[0184] 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.

[0185] La viscosidad intrínseca se mide de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).

[0186] Módulo de tracción; la deformación por tracción en la rotura se miden de acuerdo con la ISO 527-2 (velocidad del travesaño = 1 mm/min; 23 °C) usando muestras moldeadas por inyección tal como se describe en la EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, grosor de 4 mm).

[0187] Prueba de impacto charpy: la resistencia al impacto con entalla Charpy (Charpy NIS) se mide de acuerdo con la ISO 179 2C / DIN 53453 a 23 °C y -20 °C, usando muestras de prueba en forma de barras moldeadas por inyección de 80x10x4 mm³, preparadas de acuerdo con la ISO 294-1:1996.

[0188] La energía de perforación, la fuerza máxima y la deformación de perforación se determinan en la prueba de caída de peso con instrumentación de acuerdo con la ISO 6603-2 utilizando placas moldeadas por inyección de 60x60x1 mm y una velocidad de prueba de 2,2 m/s, con sujeción, y con percutor lubricado con un diámetro de 20 mm. La energía de perforación publicada es el resultado de una integral de la curva de energía de ruptura medida en (60x60x1 mm).

2. Ejemplos

[0189] El catalizador usado en los procesos de polimerización se ha producido de la manera siguiente: en primer lugar, 0,1 mol de MgCl₂ x 3 EtOH se suspendieron en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a la temperatura de -15 °C y se adicionaron 300 ml de TiCl₄ frío mientras se mantenía la temperatura en dicho nivel. A continuación, la temperatura de la suspensión (*slurry*) se incrementó lentamente a 20 °C. A esta temperatura, se adicionaron a la suspensión 0,02 mol de dioctilftalato (DOP). Después de la adición del ftalato, la temperatura se elevó a 135 °C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. A continuación, se adicionaron otros 300 ml de TiCl₄ y la temperatura se mantuvo a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. A continuación, el componente de catalizador sólido se filtró y secó. El catalizador y el concepto de su preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390. El catalizador se prepolimerizó con vinil ciclohexano en una cantidad para lograr una concentración de 200 ppm de poli(vinil ciclohexano) (PVCH) en el polímero final (véase el documento EP 1183307 A1). Se usaron, como co-catalizador, trietil-aluminio (TEAL) y, como dador, diciclo pentil dimetoxi silano (dador D (*D-donor*)) (HECO2) y dietilaminotrietoxisilano [Dador U (*U-Donor*)] (HECO1), respectivamente. En la tabla 1 se indica la relación de aluminio con respecto al dador.

Tabla 1: preparación de copolímeros de propileno heterofásicos (HECO)

Parámetro	unidad	HECO 1	HECO 2
Prepolimerización			
temperatura	[°C]	30	30
presión	[bar]	55	56
Relación Al/dador	[mol/mol]	20,6	10,3
tiempo de residencia	[h]	0,25	0,26
Bucle			
temperatura	[°C]	75	76
presión	[bar]	55	56
tiempo de residencia	[h]	0,7	0,8
aportación de etileno	[kg/h]	0	0
relación H2/C3	[mol/kmol]	22,0	24,7
C2	[% peso]	0	0
XCS	[% peso]	2,0	2,1
MFR	[g/10 min]	270	160

Parámetro	unidad	HECO 1	HECO 2
Proporción	[% peso]	45,0	47,5
GPR1			
temperatura	[°C]	90	80
presión	[bar]	25	24
tiempo de residencia	[h]	1,1	1,0
aportación de etileno	[kg/h]	0	0
relación H2/C3	[mol/kmol]	135	44,8
C2	[% peso]	0	0
XCS	[% peso]	2,0	2,0
MFR	[g/10 min]	240	55
Proporción	[% peso]	55,0	31,7
GPR2			
temperatura	[°C]	75	67
presión	[bar]	21	21
tiempo de residencia	[h]	0,45	
relación H2/C3	[mol/kmol]	40,0	22,8
relación C2/C3	[mol/kmol]	250	242
C2	[% peso]	5,0	7
XCS	[% peso]	16,5	18
MFR	[g/10 min]	100	20
Proporción	[% peso]	18,1	11,7
GPR3			
temperatura	[°C]	72	67
presión	[bar]	15	15
tiempo de residencia	[h]	0,3	
relación H2/C2	[mol/kmol]	40,0	22,4
relación C2/C3	[mol/kmol]	750	250
Proporción	[% peso]	10,1	9,1
n. d. no determinado			

Tabla 2: polipropilenos heterofásicos (HECO)

		HECO 1	HECO 2
MFR de la Matriz	[g/10 min]	240	55
XCS de la Matriz	[% peso]	2,0	2,0
C2 de la Matriz	[% peso]	0	0
MFR	[g/10 min]	50	4,2
XCS	[% peso]	23	25
C2 total	[% peso]	9,7	7,6
C2 en XCS	[% peso]	41,8	20,8
IV de XCS	[dl/g]	3,4	6,3
n. d. no determinado			

- 5 [0190] Se produjeron composiciones de poliolefina de acuerdo con la presente invención mediante mezclado en fusión de dos copolímeros de propileno heterofásicos.

Tabla 3: Propiedades de los ejemplos de la invención y de los ejemplos comparativos

Ejemplo		CE 1	IE 1	IE2	IE3
HECO1*	[% peso]	100	97	95	93
HECO 2	[% peso]	-	3	5	7
MFR	[g/10min]	50	48	47	46
Módulo de Tracción	[MPa]	1.302	1.373	1.381	1.360
Deformación por tracción de rotura	[%]	9,5	14	16	17
NIS +23°C	[kJ/m ²]	8,0	10,8	10,8	10,7
NIS -20°C	[kJ/m ²]	3,9	4,5	4,7	4,9
fuerza máxima +23°C	[N]	1.033	1.020	1.020	
deformación de penetración +23°C	[mm]	13,7	17,1	16,8	
energía de penetración +23°C	[J]	9,1	11,5	11,3	
fuerza máxima -20°C	[N]	1.435	1.515	1.450	
deformación de perforación -20°C	[mm]	8,2	10,2	9,7	

energía de perforación -20°C	[J]	6,0	8,8	7,9	
NIS Resistencia al impacto Charpy con entalla * contiene un 0,8% en peso de talco					

5 **[0191]** La caracterización de los polímeros de base se resume en la Tabla 2. Las propiedades de los ejemplos de la invención y comparativos se resumen en la Tabla 3. CE1 se refiere a un primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Los resultados descritos en la Tabla 3 muestran una mejora en el equilibrio de la flexibilidad, la tenacidad, la rigidez, el impacto y la deformación de rotura.

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliolefina que comprende
- 5 (a) un primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) que tiene
- (i) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de 40,0 a 60,0 g/10 min, y
- 10 (ii) un contenido de solubles en xileno en frío (XCS), determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25 °C), de por lo menos el 15% en peso, en donde además
- (iii) la viscosidad intrínseca (IV), determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) está en el intervalo de 2,5 a 4,3 dl/g, y
- 15 (b) un segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) que comprende un homopolímero de propileno (H-PP2) y un copolímero de propileno elastomérico (E2), en donde
- (i) dicho segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de por encima de 1,0 a 8,0 g/10 min;
- 20 (ii) la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene una viscosidad intrínseca, determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), en el intervalo de más de 3,7 a 9,0 dl/g; y
- (iii) el contenido de comonómeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está en el intervalo del 10,0 al 40,0% en peso,
- 25 en donde
- la relación en peso del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) [(HECO1)/(HECO2)] está en el intervalo de 9:1 a 200:1;
- 30 y/o
- la cantidad del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) en la composición de poliolefina es igual o inferior al 10% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina.
- 35 2. Composición de poliolefina según la reivindicación 1, en la que la composición de poliolefina tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de por lo menos 40 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 40,0 a 60,0 g/10 min.
- 40 3. Composición de poliolefina según la reivindicación 1 ó 2, en la que
- (a) el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un contenido de solubles en xileno en frío (XCS), determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25 °C), de por debajo del 40% en peso, preferentemente en el intervalo del 8,0 al 35% en peso,
- 45 y/o
- (b) el homopolímero de propileno (H-PP2) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de por encima de 15 a 400 g/10 min.
- 50 4. Composición de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) cumple la inecuación (IV)
- $$0,50 \geq \left(0,241 \times \frac{C}{100} \right) \left(1,14 \times \frac{IV}{dl/g} \right) \quad (IV)$$
- 55 en donde
- C es el contenido de comonómeros en % en peso de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS), del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), y
- IV es la viscosidad intrínseca en dl/g de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).
- 60 5. Composición de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que
- (i) el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) tiene un contenido de comonómeros en el intervalo del 6,0 al 17,0% en peso, y/o

(ii) el contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno, de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) es por lo menos del 26% en peso, preferentemente en el intervalo del 26 al 40% en peso.

5 6. Composición de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un contenido de comonómeros por debajo del 20,0% en peso.

7. Composición de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) comprende un polipropileno (PP1) como matriz y un copolímero de propileno elastomérico (E1) dispersado en dicha matriz, en donde preferentemente

(i) dicho polipropileno (PP1) es un homopolímero de propileno (H-PP1), y/o

(ii) dicho polipropileno (PP1) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, de 60 a 400 g/10 min.

8. Composición de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliolefina comprende adicionalmente hasta un 2,0 % en peso de un agente nucleante, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina, en donde preferentemente el agente nucleante es un agente α-nucleante.

9. Composición de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliolefina comprende

(a) por lo menos un 85% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina, del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1);

(b) de un 0,5 a un 10% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina, del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2);

(c) opcionalmente hasta un 2,0% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina, de un agente nucleante, tal como un agente α-nucleante.

10. Composición de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliolefina tiene

(a) un módulo de tracción, medido de acuerdo con la ISO 572-2, de por lo menos 1.310 MPa, tal como en el intervalo de 1.310 a 1.500 MPa; y/o

(b) un impacto con entalla Charpy, medido de acuerdo con la ISO 179 2C / DIN 53453 (-20 °C) de por lo menos 4,0 kJ/m², tal como en el intervalo de 4,0 a 6,0 kJ/m², y/o un impacto con entalla Charpy, medido de acuerdo con la ISO 179 2C / DIN 53453 (23 °C), de por lo menos 9,0 kJ/m², tal como en el intervalo de 9,0 a 13,0 kJ/m²; y/o

(c) una energía de perforación (23 °C), medida de acuerdo con la ISO 6603-2, de por lo menos 10,0 J, tal como en el intervalo de 10,0 a 14,0 J.

11. Material de envasado que comprende por lo menos un 60% en peso, preferentemente por lo menos un 80% en peso, de la composición de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10.

12. Material de envasado según la reivindicación 11, en el que el material de envasado es un material de envasado de pared delgada que tiene un grosor igual o inferior a 2 mm.

13. Uso de una composición de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, para la producción de material de envasado, tal como material de envasado de pared delgada que tiene un grosor igual o inferior a 2 mm.

14. Uso de un segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) en una composición de poliolefina para mejorar la resistencia a la perforación de dicha composición de poliolefina, en donde la cantidad del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) en la composición de poliolefina es igual o inferior al 10% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina,

en donde además el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende un homopolímero de propileno (H-PP2) y un copolímero de propileno elastomérico (E2),

(i) dicho segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, en el intervalo de por encima de 1,0 a 8,0 g/10 min;

(ii) la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene una viscosidad intrínseca, determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C), en el intervalo de más de 3,7 a 9,0 dl/g; y

(iii) el contenido de comonómeros de la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está en el intervalo del 10,0 al 40,0% en peso,

5 preferentemente la mejora de la resistencia a la perforación se logra si la energía de perforación de baja temperatura a -20 °C es al menos 1,8 J mayor para la composición de poliolefina que comprende el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) en comparación con la misma composición de poliolefina pero sin en el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

- 10 15. Uso según la reivindicación 14, en el que la composición de poliolefina comprende
- 15 (a) por lo menos un 85% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina, del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1);
- (b) de un 0,5 a un 10% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina, del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2);
- (c) opcionalmente hasta un 2,0% en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina, de un agente nucleante, tal como un agente α -nucleante.
16. Uso según la reivindicación 14 ó 15, en el que la composición de poliolefina se define tal como en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10.