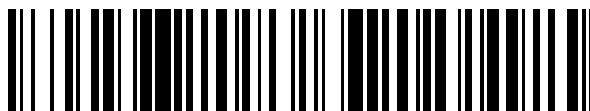


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 762**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2010** **E 10768883 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016** **EP 2493977**

54 Título: **Resina de polipropileno heterofásica**

30 Prioridad:

29.10.2009 EP 09013647

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

02.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KLIMKE, KATJA y
DOSHEV, PETAR

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 572 762 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

Resina de polipropileno heterofásica

La presente invención se refiere a una resina de polipropileno heterofásica que comprende una fase matriz de copolímero de propileno aleatorio y una fase de caucho de copolímero de etileno-propileno, dispersada dentro de la fase matriz, que muestra una suavidad elevada, excelentes propiedades de impacto a baja temperatura y una temperatura de fusión elevada. Además, se refiere a un procedimiento para producir una resina de polipropileno de este tipo y a la utilización de una resina de este tipo para la producción de un artículo.

Hoy en día, el polietileno se utiliza como el material de elección para las capas aislantes y semiconductoras en cables eléctricos debido a su facilidad de procesamiento y sus propiedades eléctricas beneficiosas. Para asegurar buenas propiedades de funcionamiento a temperaturas de operación (90°C) los polímeros están reticulados. Un inconveniente de este tipo de material de polietileno reticulado es la fracción cristalina restante de polietileno que funde, aproximadamente, a 110°C. Esto podría crear algunos problemas a la temperatura de emergencia (~135°C).

En la actualidad se llevan a cabo intentos para reemplazar las capas de cable conocidas basadas en polietileno por capas de cable basadas en polipropileno. Se han sugerido diferentes tipos de polipropileno adaptados para fines individuales.

Los polipropilenos comerciales conocidos son, particularmente, materiales poliméricos isotácticos, termoplásticos y semicristalinos con una relación de coste a prestaciones excelente. Sin embargo, su fragilidad a velocidad elevada y en especial la carga de impacto a baja temperatura limita su utilización como termoplásticos técnicos.

Un enfoque bien conocido para mejorar la tenacidad de un polipropileno isotáctico es la incorporación de copolímero de etileno-propileno como fase dispersa en la matriz de polipropileno.

Por ejemplo, el documento EP 1619217 A1 da a conocer una capa de cable de polímero de propileno heterofásico con buenos resultados en vista de la suavidad y la dureza, a pesar de que la tenacidad a baja temperatura se puede mejorar aún más. Además, el polímero no se puede extruir a altas velocidades de línea, lo que sin embargo es apreciado de acuerdo con aspectos comerciales.

El documento EP 2072576 A1 se refiere a una capa de cable de polipropileno, así como a su utilización. Se consigue un aumento de la tenacidad a baja temperatura mediante la modificación reactiva con compuestos, como mínimo, insaturados bifuncionalmente.

En el documento EP 0991719 se preparan copolímeros de polipropileno heterofásicos blandos de bajo módulo de tracción y contenido de comonomero elevado. Se obtienen copolímeros de polipropileno heterofásicos con un módulo de tracción de entre 200 y 340 MPa. Sin embargo, los copolímeros de polipropileno heterofásicos muestran propiedades de impacto inferiores, especialmente a bajas temperaturas.

Teniendo en cuenta las desventajas anteriores, es un objetivo de la presente invención el superar las desventajas anteriores y dar a conocer una resina de polipropileno que muestre una elevada suavidad junto con excelentes propiedades de impacto, especialmente a baja temperatura, y al mismo tiempo una temperatura de fusión elevada.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que se puede lograr el objetivo anterior si un copolímero aleatorio de propileno como fase matriz se combina con una fase dispersa que comprende un caucho de copolímero de etileno-propileno con una cantidad elevada de unidades de monómero de propileno, para producir una resina de copolímero aleatorio de propileno heterofásico que tiene un índice de fluidez elevado.

Por lo tanto, la presente invención da a conocer una resina de polipropileno heterofásica que comprende

una fase matriz (A) de copolímero aleatorio de propileno, y una fase caucho (B) de copolímero de etileno-propileno dispersa dentro de la fase matriz,

en la que la resina de polipropileno heterofásica tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de 1,0 a 100 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133, tiene además

una fracción soluble en p-xileno a 25°C (fracción XCS) que está presente en la resina en una cantidad del 28 al 50% en peso y que tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de 1,0 a 4,0 y tiene una cantidad de unidades de comonomero de etileno del 10 al 25%.

Sorprendentemente, se ha descubierto que una resina de polipropileno heterofásica con estas características muestra una suavidad elevada, y al mismo tiempo propiedades de impacto a baja temperatura mejoradas y una temperatura de fusión elevada.

El término "resina de polipropileno heterofásica" que se utiliza en el presente documento, se refiere a una fase matriz de polipropileno isotáctico cristalino en el que se dispersa una fase amorfa.

5 La fase matriz cristalina se refiere a una fase en la que una cantidad, como mínimo, del 90% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 93% en peso y de la forma más preferente, como mínimo, del 95% en peso es insoluble en p-xileno a 25°C.

10 La fase amorfa se refiere a una fase en la que una cantidad, como mínimo, del 90% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 93% en peso y de la forma más preferente, como mínimo, del 95% en peso es soluble en p-xileno a 25°C.

La fracción soluble en p-xileno (fracción XCS) se refiere a la fracción de la resina de polipropileno heterofásica que es soluble en p-xileno a 25°C, que representa la mayor parte del copolímero amorfo de etileno-propileno.

15 La fracción insoluble en p-xileno a 25°C (fracción XCU) se refiere a la fracción de la resina de polipropileno heterofásica que no es soluble en p-xileno a 25°C, que representa la mayor parte de la fase matriz de copolímero aleatorio de propileno isotáctico.

20 El índice de fluidez (MFR) se mide según la norma ISO 1133 en g/10 min.

25 La fase matriz de propileno (A) puede comprender un único copolímero aleatorio de propileno, pero la fase matriz (A) puede comprender también una mezcla de diferentes homopolímeros o copolímeros de propileno que comprenden, como mínimo, un copolímero aleatorio de propileno. Esto también se aplica para todas las formas de realización preferentes del componente (A). En una forma de realización preferente, la fase matriz (A) se compone solo de un copolímero aleatorio de propileno.

30 La fase caucho (B) de copolímero de etileno-propileno puede comprender un único compuesto, pero puede comprender también una mezcla de diferentes compuestos. Esto también se aplica para todas las formas de realización preferentes del componente (B).

La fase matriz (A) tiene, preferentemente, un contenido de comonomero del 0,1 al 4,5% en peso, más preferentemente del 0,5 al 3,5% en peso y, de la forma más preferente, del 0,9 al 2,5% en peso.

35 Además, las unidades de comonomero en la fase matriz (A) se seleccionan preferentemente de un grupo que comprende alfa-olefinas que tienen 2 y/o de 4 a 12 átomos de carbono. Es especialmente preferente que las unidades de comonomero en la fase matriz (A) sean unidades de comonomero de etileno.

40 Es preferente que la fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) esté presente en la resina de polipropileno en una cantidad del 70 al 50% en peso, más preferentemente del 67 al 53% en peso y, de la forma más preferente, del 64 al 57% en peso.

La fase XCU tiene, preferentemente, una cantidad de unidades de comonomero del 0,5 al 6,0% en peso, más preferentemente del 1,0 al 5,0% en peso y, de la forma más preferente, del 1,5 al 4,5% en peso.

45 Además, la fase XCU tiene, preferentemente, un peso molecular promedio en peso (M_w) de 100 a 650 kg/mol, más preferentemente de 150 a 550 kg/mol y, de la forma más preferente, de 200 a 500 kg/mol, medido por GPC según las normas ISO 16014-1 y 16014-4.

50 Además, la fase de XCU tiene, preferentemente, una viscosidad intrínseca de 0,5 a 3,5 dl/g, más preferentemente de 1,0 a 3,0 dl/g y, de la forma más preferente, de 1,1 a 2,8 dl/g, determinada según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3.

55 La fracción soluble en p-xileno a 25°C, (XCS) está presente en la resina de polipropileno heterofásico en una cantidad del 28 al 50% en peso, preferentemente del 31 al 47% en peso y, de la forma más preferente, del 32 al 43% en peso.

La fase XCS tiene una cantidad de unidades de comonomero de etileno del 10 al 25% en peso, preferentemente del 15 al 24% en peso, y de la forma más preferente del 18 al 23% en peso.

60 La fracción soluble en p-xileno a 25°C (XCS) tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de 1,0 a 4,0, preferentemente de 2,0 a 3,7 y más preferentemente de 2,8 a 3,5.

65 Además, la fase XCS tiene, preferentemente, un peso molecular promedio en peso (M_w) de 100 a 350 kg/mol, más preferentemente de 150 a 300 kg/mol, y de la forma más preferente de 180 a 250 kg/mol, medido por GPC según las normas ISO 16014-1 y 16014-4.

Además, la fase XCS tiene, preferentemente, un peso molecular promedio en número (M_n) de 30 a 160 kg/mol, más preferentemente, de 40 a 140 kg/mol y, de la forma más preferente, de 60 a 90 kg/mol, medido por GPC según las normas ISO 16014-1 y 16014-4.

5 Además, la fase de XCS tiene, preferentemente, una viscosidad intrínseca de 1,0 a 3,0 dl/g, más preferentemente de 1,2 a 2,4 dl/g y, de la forma más preferente, de 1,3 a 1,9 dl/g, determinada según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3.

10 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene un índice de fluidez MFR (2,16 kg, 230°C), como mínimo, de 1,0 g/10 min, preferentemente, como mínimo, de 2,0 g/10 min, más preferentemente, como mínimo, de 2,1 g/10 min y, de la forma más preferente, como mínimo, de 2,2 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

15 Además, el índice de fluidez MFR (2,16 kg, 230°C) de la resina de polipropileno heterofásica según la presente invención es no mayor de 100 g/10 min, preferentemente no mayor de 50 g/10 min, más preferentemente no mayor de 9,5 g/10 min, aún más preferentemente no mayor de 8,0 g/10 min y, de la forma más preferente, no mayor de 6,5 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

20 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene, preferentemente, una temperatura de fusión (T_m) de 130 a 150°C, más preferentemente de 133 a 148°C y, de la forma más preferente, de 136 a 147°C, determinada según las normas ISO 11357-1, 11357-2 y 11357-3.

25 Además, la resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene, preferentemente, una temperatura de cristalización (T_c) de 90 a 120°C, más preferentemente de 95 a 115°C y, de la forma más preferente, de 98 a 112°C, determinada según las normas ISO 11357-1, 11357-2 y 11357-3.

30 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene, preferentemente, un módulo de tracción de 150 a 500 MPa, más preferentemente de 180 a 470 MPa y, de la forma más preferente, de 200 a 450 MPa, determinado según la norma ISO 527-2.

Además, la resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene, preferentemente, un alargamiento a la rotura del 400 al 700%, más preferentemente del 430 al 650% y más preferentemente del 450 al 630%, determinado según la norma ISO 527-2.

35 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene preferentemente una resistencia al impacto Charpy con muesca a 23°C de 50 a 150 kJ/m², más preferentemente de 70 a 130 kJ/m² y, de la forma más preferente, de 80 a 120 kJ/m², determinada según la norma ISO 179-1/1eA.

40 Además, la resina de polipropileno heterofásica tiene, preferentemente, una resistencia al impacto Charpy con muesca a -20°C de 30 a 150 kJ/m², más preferentemente de 50 a 130 kJ/m² y, de la forma más preferente, de 70 a 120 kJ/m², determinada según la norma ISO 179-1/1eA.

45 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención resiste, preferentemente, una fuerza máxima de caída de peso instrumentada a -20°C de 1000 a 5000 N, más preferentemente de 2000 a 5000 N y, de la forma más preferente de 3000 a 5000 N, determinado según la norma ISO 6603-2.

50 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene, preferentemente, una deflexión máxima por caída de peso instrumentada a -20°C de 6 a 18 mm, más preferentemente de 8 a 16 mm y, de la forma más preferente de 10 a 14 mm, determinada según la norma ISO 6603-2.

La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención tiene, preferentemente, un tipo de fallo dúctil en el ensayo de caída de peso instrumentada, determinado según la norma ISO 6603-2 a una temperatura de -20°C.

55 Los altos valores preferentes para la resistencia al impacto Charpy con muesca e impacto por caída de peso instrumentada indican excelentes propiedades de impacto de la resina de polipropileno, especialmente a bajas temperaturas.

60 En una realización preferente, la resina de polipropileno heterofásica se ha producido en un procedimiento de múltiples etapas. Entre los procedimientos multietapa se incluyen además los reactores en masa/fase gaseosa conocidos como reactores de fase gaseosa multizona.

65 La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención se puede obtener mediante un sistema catalizador que comprende un catalizador asimétrico, en el que el sistema catalizador tiene una porosidad de menos de 1,40 ml/g, más preferentemente menos de 1,30 ml/g y, de la forma más preferente, menos de 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido según la norma DIN 66135 (N₂). En otra realización preferente, la porosidad está por debajo del límite de detección cuando se determina con el método aplicado según la norma DIN 66135.

El sistema catalizador puede comprender además un activador como cocatalizador, tal como se describe en el documento WO 03/051934.

- 5 Un catalizador asimétrico según la presente invención es un catalizador que comprende, como mínimo, dos ligandos orgánicos que difieren en su estructura química.

10 Además, es preferente que el sistema catalizador tenga un área superficial de menos de 25 m²/g, aún más preferentemente menos de 20 m²/g, aún más preferentemente menos de 15 m²/g, y aún menos de 10 m²/g y, de la forma más preferente, menos de 5 m²/g. El área superficial según la presente invención se mide según la norma ISO 9277 (N₂).

15 En particular, es preferente que el sistema catalítico según la presente invención comprenda un catalizador asimétrico, es decir, un catalizador, tal como se define a continuación, y que tenga una porosidad no detectable cuando se aplica el método según la norma DIN 66135 (N₂) y tenga un área superficial medida según la norma ISO 9277 (N₂) de menos de 5 m²/g.

20 Preferentemente, el catalizador asimétrico empleado comprende un compuesto organometálico de un metal de transición del grupo 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o de un actínido o lantánido.

El catalizador asimétrico es más preferentemente un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



25 en el que

M es un metal de transición del grupo 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC), o un actínido o lantánido, cada X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ,

30 cada L es independientemente un ligando orgánico que se coordina a M,

R es un grupo puente que une dos ligandos L,

m es 2 ó 3,

n es 0 ó 1,

q es 1, 2 ó 3,

m + q es igual a la valencia del metal, y

35 con la condición de que, como mínimo, dos ligandos "L" sean de diferente estructura química.

Dicho catalizador asimétrico es preferentemente un catalizador de sitio único (SSC).

En una definición más preferente, cada "L" es independientemente

40 (a) un cicloalquildieno sustituido o no sustituido, es decir, un ciclopentadieno, o un derivado monofusionado, bifusionado o multifusionado de un cicloalquildieno, es decir, un ciclopentadieno, que porta opcionalmente sustituyentes adicionales y/o uno o más heteroátomos de anillo de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica (IUPAC); o

45 (b) un ligando η¹ a η⁴ o η⁶ acíclico compuesto de átomos de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica, y en el que el ligando de cadena abierta puede estar fusionado con uno o dos, preferentemente dos, anillos aromáticos o no aromáticos y/o portar otros sustituyentes; o

50 (c) un ligando monodentado, bidentado o multidentado, σ cíclico, η¹ a η⁴ o η⁶, compuesto por sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos o multicíclicos no sustituidos o sustituidos, seleccionados entre sistemas de anillos aromáticos o no aromáticos o parcialmente saturados y que contienen átomos de anillo de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados de los grupos 15 y 16 de la tabla periódica.

55 El término "ligando σ" se entiende en toda la descripción de una manera conocida, es decir, un grupo unido al metal en uno o más lugares mediante un enlace sigma. Un ligando aniónico monovalente preferente es halógeno, en particular cloro (Cl).

60 En una realización preferente, el catalizador asimétrico es preferentemente un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en la que

65 M es un metal de transición del grupo 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC), o un actínido o lantánido, cada X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ,

cada L es independientemente un ligando orgánico que se coordina a M, en el que el ligando orgánico es un ligando orgánico cíclico insaturado, más preferentemente un cicloalquildieno sustituido o no sustituido, es decir, un ciclopentadieno, o un derivado monofusionado, bifusionado o multifusionado de un cicloalquildieno, es decir, un ciclopentadieno, que portan opcionalmente sustituyentes adicionales y/o uno o más heteroátomos de anillo de uno

de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica (IUPAC),

R es un grupo puente que une dos ligandos L,

m es 2 ó 3,

n es 0 ó 1,

q es 1, 2 ó 3,

m + q es igual a la valencia del metal, y

con la condición de que, como mínimo, dos ligandos "L" sean de diferente estructura química.

Según una realización preferente, dicho compuesto catalizador asimétrico (I) es un grupo de compuestos conocidos como metallocenos. Dichos metallocenos portan, como mínimo, un ligando orgánico, generalmente de 1, 2 ó 3, por ejemplo, 1 ó 2, que se enlazan de forma η al metal, por ejemplo, un ligando η^{2-6} , tal como un ligando η^5 . Preferentemente, un metalloceno es un metal de transición de los grupos de 4 a 6, más preferentemente circonio, que contiene, como mínimo, un ligando η^5 .

Preferentemente, el compuesto catalizador asimétrico tiene una fórmula (II):



en la que

M es Zr, Hf o Ti, preferentemente Zr

cada X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ ,

cada Cp es independientemente un ligando cíclico orgánico insaturado que se coordina a M,

R es un grupo puente que une dos ligandos L,

m es 2,

n es 0 ó 1, más preferentemente 1,

q es 1, 2 ó 3, más preferentemente 2,

m + q es igual a la valencia del metal, y

como mínimo, un ligando Cp, preferentemente ambos ligandos Cp, es o son seleccionados del grupo que comprende ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahidroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido, y fluorenilo sustituido,

con la condición de que en el caso de que ambos ligandos Cp se seleccionen del grupo que se ha indicado anteriormente, ambos ligandos Cp deben diferir químicamente entre sí.

Preferentemente, el catalizador asimétrico es de la fórmula (II) indicada anteriormente,

en la que

M es Zr

cada X es Cl,

n es 1, y

q es 2.

Preferentemente, ambos ligandos Cp tienen residuos diferentes para obtener una estructura asimétrica.

Preferentemente, ambos ligandos Cp se seleccionan del grupo que comprende anillo ciclopentadienilo sustituido, anillo indenilo sustituido, anillo tetrahidroindenilo sustituido, y anillo fluorenilo sustituido en el que los ligandos Cp difieren en los sustituyentes unidos a los anillos.

Los uno o más sustituyentes opcionales unidos a ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, o fluorenilo pueden seleccionarse independientemente de un grupo que incluye halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ o arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$), cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en la fracción de anillo, heteroarilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, $-\text{SiR}^1_3$, $-\text{OSiR}^1_3$, $-\text{SR}^1$, $-\text{PR}^1_2$ y $-\text{NR}^1_2$, en el que cada R¹ es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$.

Más preferentemente, ambos ligandos Cp son fracciones de indenilo en los que cada fracción de indenilo porta uno o dos sustituyentes, tal como se ha definido anteriormente. Más preferentemente, cada ligando Cp es una fracción de indenilo que porta dos sustituyentes, tal como se ha definido anteriormente, con la condición de que los sustituyentes se elijan de tal se forma que ambos ligandos Cp sean de diferente estructura química, es decir, ambos ligandos Cp difieren, como mínimo, en un sustituyente unido a la fracción de indenilo, en particular difieren en el sustituyente unido al anillo de cinco miembros de la fracción de indenilo.

Aún más preferentemente ambos Cp son fracciones de indenilo en los que las fracciones de indenilo comprenden, como mínimo, en el anillo de cinco miembros de la fracción de indenilo, más preferentemente en la posición 2, un

sustituyente seleccionado del grupo que comprende alquilo, tal como alquilo C₁-C₆, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, y trialkiloxisiloxi, en el que cada alquilo se selecciona independientemente entre alquilo C₁-C₆, tal como metilo o etilo, con la condición de que las fracciones de indenilo de ambos Cp deben diferir químicamente entre sí, es decir, las fracciones de indenilo de ambos Cp comprenden diferentes sustituyentes.

Aún más preferentemente ambos Cp son fracciones de indenilo en los que las fracciones de indenilo comprenden, como mínimo, en el anillo de seis miembros de la fracción de indenilo, más preferentemente en la posición 4, un sustituyente seleccionado del grupo que comprende un resto de anillo aromático C₆-C₂₀, tal como fenilo o naftilo, preferentemente fenilo, que está sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes, tales como alquilo C₁-C₆, y una fracción de anillo heteroaromático, con la condición de que las fracciones de indenilo de ambos Cp deben diferir químicamente entre sí, es decir, las fracciones de indenilo de ambos Cp comprenden diferentes sustituyentes.

Aún más preferentemente ambos Cp son fracciones de indenilo en los que las fracciones de indenilo comprenden en el anillo de cinco miembros de la fracción de indenilo, más preferentemente en la posición 2, un sustituyente y en el anillo de seis miembros de la fracción indenilo, más preferentemente en la posición 4, un sustituyente adicional, en el que el sustituyente del anillo de cinco miembros se selecciona del grupo que comprende alquilo, tal como alquilo C₁-C₆, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, y trialkiloxisiloxi, en el que cada alquilo se selecciona independientemente entre alquilo C₁-C₆, tal como metilo o etilo, y el sustituyente adicional del anillo de seis miembros se selecciona del grupo que comprende un resto de anillo aromático C₆-C₂₀, tal como fenilo o naftilo, preferentemente fenilo, que está sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes, tales como alquilo C₁-C₆, y una fracción de anillo heteroaromático, con la condición de que las fracciones de indenilo de ambos Cp deben diferir químicamente entre sí, es decir, las fracciones de indenilo de ambos Cp comprenden diferentes sustituyentes. En particular, es preferente que ambos Cp sean anillos de indenilo que comprenden dos sustituyentes cada uno y difieran en los sustituyentes unidos al anillo de cinco miembros de los anillos de indenilo.

En cuanto a la fracción de "R", es preferente que "R" tenga la fórmula (III)



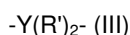
en la que
Y es C, Si o Ge, y
R' es alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₁₂ o arilalquilo C₇-C₁₂.

En caso de que ambos ligandos Cp del catalizador asimétrico, tal como se definieron anteriormente, en particular el caso de dos fracciones de indenilo, estén unidos con un miembro R puente, el miembro R puente está típicamente colocado en la posición 1. El miembro puente R puede contener uno o más átomos puente seleccionados de entre, por ejemplo, C, Si y/o Ge, preferentemente de C y/o Si. Un puente preferente R es -Si(R')₂-, en el que R' se selecciona independientemente entre uno o más de, por ejemplo, alquilo C₁-C₁₀, alquilo C₁-C₂₀, tales como arilo C₆-C₁₂, o C₇-C₄₀, tales como arilalquilo C₇-C₁₂, en el que alquilo como tal o como parte de arilalquilo es preferentemente alquilo C₁-C₆, tal como acetato o metilo, preferentemente metilo, y arilo es preferentemente fenilo. El puente -Si(R')₂- es preferentemente, por ejemplo, -Si(alquilo C₁-C₆)₂-, -Si(fenilo)₂- o -Si(alquilo C₁-C₆) (fenilo)-, tal como -Si(Me)₂-.

En una realización preferente, el catalizador asimétrico se define por la fórmula (IV)



en la que
cada X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ, en particular halógeno
ambos Cp se coordinan con M y se seleccionan del grupo que comprende ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahydroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido,
con la condición de que ambos ligandos Cp deban diferir químicamente entre sí, y
R es un grupo puente que une dos ligandos L,
en el que R se define por la fórmula (III)



en la que
Y es C, Si o Ge, y
R' es alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₁₂ o arilalquilo C₇-C₁₂.

Más preferentemente, el catalizador asimétrico se define por la fórmula (IV), en la que ambos Cp se seleccionan del grupo que comprende ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido.

Aún más preferentemente, el catalizador asimétrico se define mediante la fórmula (IV), en la que ambos Cp se seleccionan del grupo que comprende ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido, y fluorenilo sustituido con la condición de que ambos ligandos Cp difieran en los sustituyentes, es decir, los sustituyentes, tal como se han definido anteriormente, unidos a ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo.

Aún más preferentemente, el catalizador asimétrico se define por la fórmula (IV), en la que ambos Cp son indenilo y ambos indenilo difieren en un sustituyente, es decir, en un sustituyente, tal como se han definido anteriormente, unido al anillo de cinco miembros de indenilo.

En particular, es preferente que el catalizador asimétrico sea un catalizador soportado no en sílice, tal como se ha definido anteriormente, en particular un catalizador de metalloceno, tal como se ha definido anteriormente.

En una realización preferente, el catalizador asimétrico es dicloruro de dimetilsilil [(2-metil-(4'-tercbutil)-4-fenil-indenil) (2-isopropil-(4'-tercbutil)-4-fenilindenil)] zirconio. Más preferente, dicho catalizador asimétrico no está soportado en sílice.

Los componentes asimétricos del catalizador descritos anteriormente se preparan según los métodos descritos en el documento WO 01/48034.

En particular, es preferente que el sistema catalizador asimétrico se obtenga mediante la tecnología de solidificación de emulsión, tal como se describe en el documento WO 03/051934. Por lo tanto, el catalizador asimétrico está preferentemente en forma de partículas de catalizador sólidas, que se pueden obtener mediante un procedimiento que comprende las etapas de

- a) preparar una solución de uno o más componentes de catalizador asimétrico;
- b) dispersar dicha solución en un disolvente inmiscible con la misma para formar una emulsión en la que dicho uno o más componentes del catalizador están presentes en las gotitas de la fase dispersa,
- c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotitas a partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

Preferentemente, se utiliza para formar dicha solución un disolvente, más preferentemente un disolvente orgánico. Aún más preferentemente el disolvente orgánico se selecciona del grupo que comprende un alcano lineal, alcano cíclico, alqueno lineal, alqueno cíclico, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

Además, el disolvente inmiscible que forma la fase continua es un disolvente inerte, más preferentemente el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, aún más preferentemente el disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semifluorado, altamente fluorado o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. Es particularmente preferente, que dicho disolvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferentemente perfluoroalcanos, perfluoroalquenos o perfluorocicloalcanos C₃-C₃₀, más preferentemente perfluoroalcanos, perfluoroalquenos o perfluorocicloalcanos C₄-C₁₀, particularmente preferentes el perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro(metilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

Además, es preferente que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersa sea un sistema bifásico o multifásico, tal como se conoce en la técnica. Se puede utilizar un emulsionante para la formación de la emulsión. Después de la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma in situ a partir de los componentes del catalizador en dicha solución.

En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede, por ejemplo, ser un surfactante basado en hidrocarburos opcionalmente interrumpidos con uno o más heteroátomos, preferentemente hidrocarburos halogenados que tienen opcionalmente un grupo funcional, preferentemente hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados, tal como es conocido en la técnica. Alternativamente, el agente emulsionante se puede preparar durante la preparación de la emulsión, por ejemplo, mediante la reacción de un precursor de surfactante con un compuesto de la solución de catalizador. Dicho precursor de surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado con, como mínimo, un grupo funcional, por ejemplo, un alcohol C₁-C₃₀ altamente fluorado que reacciona, por ejemplo, con un componente cocatalizador, tal como un aluminóxano.

En principio, se puede utilizar cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotitas dispersadas. Según una forma de realización preferente la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por lo tanto, la emulsión se somete a un cambio de temperatura gradual de hasta 10°C/min, preferentemente de 0,5 a 6°C/min y más preferentemente de 1 a 5°C/min. Aún más preferentemente, la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40°C, preferentemente más de 50°C en menos de 10 segundos, preferentemente en menos de 6 segundos.

Las partículas recuperadas tienen preferentemente un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 μm , más preferentemente de 10 a 100 μm .

Además, la forma de partículas solidificadas tiene preferentemente una forma esférica, una distribución de tamaño de partículas predeterminada y un área superficial, tal como se ha mencionado anteriormente, preferentemente menor de 25 m^2/g , aún más preferentemente menor de 20 m^2/g , aún más preferentemente menor de 15 m^2/g , aún todavía más preferentemente menor de 10 m^2/g y, de la forma más preferente, menor de 5 m^2/g , en el que dichas partículas se obtienen mediante el procedimiento, tal como se ha descrito anteriormente.

Para más detalles, realizaciones y ejemplos del sistema de fase continua y dispersa, el método de formación de la emulsión, agentes emulsionantes y métodos de solidificación se hace referencia, por ejemplo, a la solicitud de patente internacional WO 03/051934 mencionada anteriormente.

Si se desean, son preferentes como cocatalizadores para metalocenos y no metalocenos los aluminóxanos, en particular los alquilo- $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ aluminóxanos, más particularmente metilaluminóxano (MAO). Tales aluminóxanos se pueden utilizar como el único cocatalizador o junto con otro u otros cocatalizadores. Por lo tanto, aparte de aluminóxanos, o además de los mismos, se pueden utilizar otros activadores de catalizadores formadores de complejos catiónicos. Dichos activadores están disponibles comercialmente o se pueden preparar según la bibliografía de la técnica anterior.

Otros cocatalizadores de aluminóxano se describen, entre otros, en el documento WO 94/28034. Estos son oligómeros lineales o cíclicos que tienen hasta 40, preferentemente de 3 a 20, unidades de repetición $-(\text{Al}(\text{R}''')\text{O})-$ (en el que R''' es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ (preferentemente metilo) o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ o mezclas de los mismos).

La utilización y las cantidades de dichos activadores están dentro de las habilidades de un técnico en la materia. Como ejemplo, con los activadores de boro, se puede utilizar de 5:1 a 1:5, preferentemente de 2:1 a 1:2, tal como 1:1, la relación del metal de transición a boro activador. En el caso de los aluminóxanos preferentes, tales como metilaluminóxano (MAO), la cantidad de Al, proporcionada por el aluminóxano, se puede seleccionar para proporcionar una relación molar de Al: metal de transición, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 10.000, de manera adecuada desde 5 hasta 8.000, preferentemente de 10 a 7.000, por ejemplo, 100-4.000, tal como 1.000 a 3.000. Típicamente, en el caso de catalizador sólido (heterogéneo) la relación está preferentemente por debajo de 500.

Por lo tanto, la cantidad de cocatalizador a utilizar en el catalizador de la presente invención es variable y depende de las condiciones y el compuesto de metal de transición particular elegido de una manera bien conocida para una persona técnica en la materia.

Cualquier componente adicional que vaya a contener la solución que comprende el compuesto de organometal de transición puede ser añadido a dicha solución antes o, alternativamente, después de la etapa de dispersión.

Además, la presente invención se refiere a la utilización del sistema catalizador que se ha definido anteriormente para la producción de una resina de polipropileno heterofásica según la presente invención.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásica que comprende la resina de polipropileno heterofásica de la presente invención y modificadores en una cantidad de hasta el 10% en peso, así como aditivos en una cantidad de hasta el 1% en peso. Estos modificadores y/o aditivos se pueden incluir durante el procedimiento de polimerización o después de la polimerización mediante mezcla en estado fundido. Entre los modificadores adecuados se incluyen otros termoplásticos, tales como homopolímeros o copolímeros de polietileno, poli-1-buteno, poli-4-metil-1-penteno y/o elastómeros termoplásticos, tales como el caucho de etileno-propileno o los elastómeros de estireno, así como cargas minerales, tales como talco o carbonato de calcio. Los aditivos adecuados incluyen estabilizadores, lubricantes, agentes de nucleación, pigmentos y agentes espumantes.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para producir el polipropileno heterofásico según la presente invención, en el que la fase matriz del copolímero de propileno (A) se prepara en una primera etapa y la fase de caucho de copolímero de etileno-propileno (B) se prepara en una segunda etapa en presencia del producto de la primera etapa. El procedimiento de múltiples etapas de la presente invención puede incluir reactores en masa o reactores de fase gaseosa en cualquiera de las etapas de polimerización.

De este modo, es preferente que la matriz de copolímero aleatorio de propileno (A) se produzca en un reactor en masa y después se transfiera a un reactor de fase gas en el que se produce la fase de caucho de etileno-propileno (B) en presencia del componente (A).

Las polimerizaciones en masa se realizan preferentemente en un reactor denominado de bucle.

Un procedimiento multietapa preferente es un procedimiento "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 el documento EP 0887379 o en el documento WO 92/12182.

- 5 Opcionalmente, el procedimiento puede comprender además una etapa de prepolimerización de una manera conocida en el sector y que puede preceder a la primera etapa de polimerización (a).

El procedimiento es preferentemente un procedimiento en continuo.

- 10 Preferentemente, en el procedimiento para producir el copolímero aleatorio de propileno, tal como se ha definido anteriormente las condiciones para el reactor en masa de la etapa (a) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 40°C a 110°C, preferentemente entre 60°C y 100°C, más preferentemente de 70 a 90°C,

15

- la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferentemente entre 30 bar a 60 bar,

- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida por sí misma.

- 20 Posteriormente, la mezcla de reacción del reactor en masa (bucle) (etapa a) se transfiere al reactor de fase gaseosa, es decir a la etapa (b), en la que las condiciones en la etapa (b) son preferentemente las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 130°C, preferentemente entre 60°C y 100°C,

- 25 - la presión está dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, preferentemente entre 15 bar a 35 bar,

- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

- 30 El tiempo de residencia puede variar en ambas zonas de reacción. En una realización del procedimiento para producir el polímero de propileno el tiempo de residencia en el reactor en masa, por ejemplo, de bucle está en el intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo de 0,5 a 2 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 1 a 8 horas.

- 35 Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida en condiciones supercríticas en el reactor en masa, preferentemente de bucle, y/o en un modo condensado en el reactor de fase gaseosa.

En una realización adicional, los componentes (A) y (B) se polimerizan preferentemente por separado y se mezclan mediante mezclado en estado fundido.

- 40 Preferentemente, la resina de polipropileno heterofásica se produce según cualquiera de las realizaciones anteriores del procedimiento.

Además, la presente invención se refiere a un artículo que comprende la resina de polipropileno heterofásica según la presente invención.

45

En una realización, el artículo se refiere preferentemente a un artículo moldeado, preferentemente a un artículo moldeado por inyección o moldeado por soplado.

- 50 En otra realización preferente, el artículo se refiere preferentemente a un alambre o cable que comprende una capa producida de la composición de polipropileno heterofásica de la presente invención. Es especialmente preferente que la capa se refiera a una capa de aislamiento.

Además, la presente invención define además a cables eléctricos con una capa que comprende la resina de polipropileno heterofásica según la presente invención. De este modo, la presente invención se refiere a cables eléctricos que comprenden, como mínimo, un conductor y una o más capas en las que, como mínimo, una capa es la capa de aislamiento, tal como se define en la presente invención. Preferentemente, este cable eléctrico comprende una capa de aislamiento, una capa semiconductora y/o una capa de revestimiento como capas de recubrimiento. De este modo, es preferente que, como mínimo, una de las capas de aislamiento, la semiconductora y la capa de revestimiento sea una capa de cable de la presente invención. Es aún más preferente que la capa de aislamiento sea una capa de revestimiento, tal como se define en la presente invención. Esta capa de aislamiento puede comprender también negro de humo.

- 60 Para aplicaciones de baja tensión el sistema de cable eléctrico deberá comprender preferentemente bien un conductor y una capa de aislamiento, bien un conductor, una capa de aislamiento y una capa de revestimiento adicional, o bien un conductor, una capa semiconductora y una capa de aislamiento.

65

Para aplicaciones de media y alta tensión, comprenderá preferentemente un conductor, una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, opcionalmente cubierta por una capa de revestimiento adicional. Las capas semiconductoras mencionadas comprenden preferentemente una composición de poliolefina termoplástica que contiene una cantidad suficiente de cargas sólidas conductoras de la electricidad, preferentemente negro de humo. Como mínimo, una de las capas, es la capa de cable de la presente invención mencionada anteriormente. Es preferente que la capa de aislamiento sea la capa de cable de la presente invención que comprende materiales de relleno preferentemente sólidos, más preferentemente negro de humo.

No sólo se pueden incorporar cargas sólidas en la capa de aislamiento, sino también cualquier otro aditivo apropiado para capas aislantes para cables.

Además, no sólo la capa de aislamiento, sino también otras capas pueden comprender la composición, tal como se define anteriormente. Por lo tanto, la capa de cable según la presente invención constituye también la capa semiconductor y/o la capa de revestimiento.

El cable final también puede comprender múltiples conductores o núcleos (normalmente 1, 2, 3 ó 4) combinados con capas aislantes individuales y comunes.

Aún además, la presente invención se refiere a la utilización de la resina de polipropileno heterofásica según la presente invención para producir un artículo, tal como se ha definido anteriormente.

A continuación, la presente invención se describe por medio de ejemplos.

Ejemplos:

1. Métodos

a) Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por lo tanto de la capacidad de procesamiento del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR₂ del polipropileno se determina a una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg.

b) Fracción soluble en xileno

La fracción soluble en xileno (XCS), tal como se define y describe en la presente invención se determina, tal como se explica a continuación: se disolvieron 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135 °C con agitación. Después de 30 minutos, la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se dejó reposar durante 30 minutos a 25 ± 0,5 °C. La solución se filtró con papel de filtro en dos matraces de 100 ml. La solución del primer recipiente de 100 ml se evaporó en flujo de nitrógeno y el residuo se secó a vacío a 90 °C hasta que se alcanza un peso constante. La fracción soluble en xileno (porcentaje) puede determinarse a continuación de la siguiente manera:

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

en la que m_0 designa la cantidad de polímero inicial (gramos), m_1 define el peso de residuo (gramos), v_0 define el volumen inicial (mililitros) y v_1 define el volumen de la muestra analizada (mililitros). La fracción insoluble en p-xileno a 25 °C (XCU) es entonces igual a 100% - XCS%.

c) Viscosidad intrínseca

El valor de viscosidad intrínseca (IV) aumenta con el peso molecular de un polímero. La viscosidad intrínseca de la fracciones XCU y XCS se la mide en decalina a 135 °C según la norma DIN EN ISO 1628-1 y DIN EN ISO 1628-3.

d) Peso molecular promedio en peso y MWD

El peso molecular promedio en peso M_w y la distribución de pesos moleculares (MWD = M_w/M_n en la que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se mide mediante un método basado en las normas ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Se utilizó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 x columnas TSK-gel (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l 2,6-ditercbutil-4-metil-fenol) como disolvente a 145 °C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró utilizando una calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno anchos bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5 - 10 mg de polímero en 10 ml (a 160 °C) de TCB

estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniéndolos durante 3 horas con agitación continua antes de la toma de muestras para el instrumento de GPC.

En el caso del PP las constantes son: $K: 19 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ y $a: 0,725$ para PP.

e) Temperatura de fusión y cristalización

La temperatura de fusión y cristalización T_m y T_c se determinan de acuerdo a las normas ISO 11357-1, 11357-2 y 11357-3 con un TA-Instruments 2920 Dual-Cell con aparato de refrigeración RSC y estación de datos. Se aplica una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min en un ciclo de calor/frío/calor entre $+23$ y $+210^\circ\text{C}$, la temperatura de cristalización T_c se determina de la etapa de enfriamiento y la temperatura de fusión T_m se determina en la segunda etapa de calentamiento.

f) Contenido de comonómeros

Se utilizó espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) cuantitativa para cuantificar la cantidad de comonómero. La calibración se logró mediante la correlación con los contenidos de comonómero determinados mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa.

El procedimiento de calibración basado en resultados obtenidos a partir de espectroscopia RMN de ^{13}C cuantitativa se llevó a cabo de la manera convencional bien documentada en la bibliografía.

La cantidad de comonómero (N) se determinó como porcentaje en peso (% en peso) a través de:

$$N = k_1 (A / R) + k_2$$

en la que A es la absorbancia máxima definida de la banda de comonómero, R la absorbancia máxima definida como la altura de pico del pico de referencia y siendo k_1 y k_2 las constantes lineales obtenidas por calibración. La banda utilizada para la cuantificación contenido de etileno se selecciona dependiendo de si el contenido de etileno es de tipo aleatorio (730 cm^{-1}) o de tipo bloque (720 cm^{-1}). La absorbancia a 4324 cm^{-1} se utilizó como banda de referencia.

g) Resistencia al impacto Charpy con muesca (NIS)

La resistencia al impacto Charpy se determinó según la norma ISO 179-1eA:2000 en muestras con muescas en forma de V de $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ a 23°C (resistencia al impacto Charpy (23°C)) y -20°C (resistencia al impacto Charpy (-20°C)). Cuando no se indique lo contrario, se utilizó una velocidad de impacto estándar de $2,9 \text{ m/s}$. Algunos de los ejemplos se ensayaron con una velocidad de impacto diferente de $1,5 \text{ m/s}$.

Las muestras de ensayo se prepararon mediante moldeo por inyección utilizando una maquinaria IM V 60 TECH en línea con la norma ISO 1872-2. La temperatura de fusión fue de 200°C y la temperatura del molde fue de 40°C .

h) Impacto por caída de peso instrumentada (IFW)

El impacto por caída de peso instrumentado se determina según la norma ISO 6603-2 con una velocidad de $4,4 \text{ m/s}$ sobre placas de $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$ a -20°C .

i) Módulo de tracción y alargamiento a la rotura

Las propiedades mecánicas se determinaron según la norma ISO 527-2. Se utilizaron muestras moldeadas por compresión del tipo 1A, que se prepararon según la norma ISO 1872-2.

El módulo de tracción (en MPa) se determinó según la norma ISO 527-2. La medición se llevó a cabo a 23°C de temperatura con una velocidad de alargamiento de 1 mm/min .

El alargamiento a la rotura es el porcentaje de alargamiento en el momento de la rotura de la probeta.

2. Composiciones:

Ejemplos Comparativos (CE1, CE3):

El ejemplo comparativo CE1 es el producto disponible comercialmente Borsoft SA233CF (Borealis Polyolefine GmbH, Austria) que es un copolímero aleatorio heterofásico con un MFR_2 de $0,5 \text{ g/10 min}$, un contenido de XS de 70% en peso y una densidad de 900 kg/m^3 . El ejemplo comparativo CE3 es el producto disponible comercialmente Borsoft SD233CF (Borealis Polyolefine GmbH, Austria) es un copolímero aleatorio heterofásico con un MFR_2 de $8,0 \text{ g/10 min}$, un contenido de XS del 69% en peso y una densidad de 900 kg/m^3 .

Ejemplos de la presente invención (Ej1, Ej2, Ej3) y ejemplo comparativo (CE2):

Catalizador:

Se ha preparado un catalizador (III) sin soporte, tal como se describe en el ejemplo 5 del documento WO 03/051934 mientras se utilizaba un metaloceno asimétrico dicloruro de dimetilsilil [(2-metil-(4'-tercbutil)-4-fenil-indenil) (2-isopropil-(4'-tercbutil)-4-fenil-indenil)] circonio.

Polimerización:

El ejemplo comparativo CE2 y los ejemplos de la presente invención Ej1, Ej2 y Ej3 se prepararon en un reactor a escala de laboratorio de 2 l, inicialmente lleno de N₂ a una presión de 1 bar. Se añadieron en primer lugar al reactor el catalizador, y cantidades menores de trietilaluminio e hidrógeno. Posteriormente, se alimentó propileno líquido y se realizó una prepolimerización a 35°C durante 8 min. Se inició la agitación y la temperatura se aumentó a una temperatura en el punto de ajuste de 70°C, cf. tabla de datos 1. En estas condiciones se llevó a cabo la polimerización del componente matriz. En una etapa posterior, en el mismo recipiente en presencia de las partículas de matriz con el catalizador todavía activo se llevó a cabo una polimerización en fase gas para formar la fase dispersa de etileno-propileno. La temperatura de funcionamiento en la fase de gas fue de 85°C, cf. tabla de datos 1. Al final de la polimerización, se purgó el reactor.

Después del procedimiento de polimerización, los materiales se granularon en presencia de antioxidantes y estabilizadores de procedimiento estándar, es decir, 2000 ppm de Irganox B 225 (suministrado por Ciba Speciality Chemicals, una mezcla de 50% de Irganox 1010, pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-tercbutil-4-hidroxifenil)-propionato, CAS-No. 6683-19-8 y 50% de Irgafos 168, Tris(2,4-di-t-butilfenil) fosfato, CAS No. 31570-04-4) y 500 ppm de estearato de calcio (suministrado por Croda Polymer Additives, CAS. No. 1592-23-0). La homogeneización a fusión se realizó en una extrusora de doble husillo con el siguiente perfil de temperatura: Zona 1; Zona 2; Zona 3; Zona 4; Zona 5; de 210°C; 215°C; 220°C; 215°C; 210°C respectivamente. La velocidad del husillo se fijó a 250 rpm y la producción a 3 kg/h, extruyéndose la masa fundida de polímero a través de dos matrices circulares dentro de un baño de agua de enfriamiento para su solidificación y posteriormente se granuló.

El polímero se secó en un horno, ayudado por un flujo de nitrógeno caliente, y se analizaron las muestras. Los resultados se resumen en la tabla 2.

Tabla 1. Parámetros de polimerización

	Ejemplo 1 (Ej1)	Ejemplo 2 (Ej2)	Ejemplo 3 (Ej3)	Ejemplo comparativo 2 (CE2)
<u>Fase en masa:</u>				
Temperatura [°C]	70	70	70	70
Cantidad de H ₂ [bar]	0,3	0,3	0,1	0,3
C2/(C2+C3) [% en peso/% en peso]	0,002	0,001	0,001	0,003
Tiempo [min]	47	60	77	70
<u>Fase gaseosa:</u>				
Temperatura [°C]	80	80	80	70
Cantidad de H ₂ [bar]	0	0	0	0
C2/(C2+C3) [% en peso/% en peso]	0,15	0,16	0,20	0,13
Tiempo [min]	150	175	110	180

Los datos de composición de materiales de los ejemplos de la presente invención Ej1, Ej2 y Ej3 y los ejemplos comparativos CE1, CE2 y CE3 se enumeran en la tabla 2:

Tabla 2. Caracterización Analítica

	Ej1	Ej2	Ej3	CE1	CE2	CE3
C2 en matriz [% en peso]	2,3	1,0	1,0	4,1	4,6	2,7
XCS total [% en peso]	41	40	32	31	36	26
C2 (XCS) [% en peso]	15	22	22	31	15	30
IV (XCS) [dl/g]	1,4	1,7	1,6	2,3	1,5	1,6
M _w (XCS) [kg/mol]	240	230	200	420	210	250
M _w /M _n (XCS)	3,0	3,2	3,0	6,2	2,7	5,4
C2 (XCU) [% en peso]	4,2	2,9	3,9	8,3	4,1	5,8
IV (XCU) [dl/g]	1,9	1,7	2,0	2,7	1,9	1,9
M _w (XCU) [kg/mol]	235	205	260	540	240	245
M _w /M _n (XCU)	2,5	2,4	2,5	5,2	2,4	4,9

Las propiedades de los ejemplos de la presente invención y de los ejemplos comparativos se comparan en la tabla 3. Se puede observar que los ejemplos de la presente invención muestran ventajas claras tanto en propiedades de suavidad y de impacto a baja temperatura a la vez que mantienen una temperatura de fusión y temperatura de cristalización elevadas.

Tabla 3: Propiedades de los ejemplos de la presente invención Ej1, Ej2 y Ej3 en comparación con los ejemplos comparativos CE1, CE2 y CE3.

	Ej1	Ej2	Ej3	CE1	CE2	CE3
MFR [g/10 min]	3,0	6,0	2,2	0,5	4,0	7,0
T _m [°C]	137	145	146	141	135	143
T _c [°C]	100	107	111	99	99	105
Charpy NIS, +23 °C [kJ/m ²]	99	103	95	83	108	60
Charpy NIS, -20 °C [kJ/m ²]	106	104	78	5	13	3,1
IFW, Fuerza en el máximo, -20 °C [N]	3834	4470	4335	273	500	206
IFW, Desviación máxima, -20 °C [mm]	12,0	12,5	12,6	2,8	3,7	2,6
IFW, -20 °C, Tipo de fallo	dúctil	dúctil	dúctil	frágil	frágil	frágil
Módulo de tracción [MPa]	225	290	420	470	345	525
Alargamiento a la rotura [%]	580	611	468	458	589	505

REIVINDICACIONES

1. Resina de polipropileno heterofásica que comprende
- 5 una fase matriz de copolímero aleatorio de propileno (A), y
una fase de caucho de copolímero de etileno-propileno (B) dispersa dentro de la fase matriz
en la que la resina de polipropileno heterofásica tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de 1,0 a 100 g/10 min, determinado
10 según la norma ISO 1133, y
una fracción soluble en p-xileno a 25°C (fracción XCS) que está presente en la resina en una cantidad del 28 al 50%
en peso, y que tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de 1,0 a 4,0, y que tiene una cantidad de
15 unidades de comonomero de etileno del 10 al 25% en peso.
2. Resina de polipropileno heterofásica, según la reivindicación 1, en la que la fase matriz (A) tiene un contenido de
comonomero del 0,1 al 4,5% en peso, y en la que las unidades de comonomero en la fase matriz (A) se seleccionan
de un grupo que comprende alfa-olefinas que tienen 2 y/o de 4 a 12 átomos de carbono.
- 20 3. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción
XCS tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 100 a 350 kg/mol, medido por GPC según las normas ISO
16014-1 y 16014-4.
4. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción
25 XCS tiene una viscosidad intrínseca de 1,0 a 3,0 dl/g, determinada según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3.
5. Resina de polipropileno heterofásica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una
temperatura de fusión (T_m) de 130 a 150°C.
- 30 6. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una
temperatura de cristalización (T_c) de 90 a 120°C.
7. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un módulo de
tracción de 150 a 500 MPa y un alargamiento a la rotura de 400-700%, determinados según la norma ISO 527-2.
- 35 8. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una
resistencia al impacto Charpy con muesca a 23°C de 50 a 150 kJ/m² y una resistencia al impacto Charpy con
muesca a -20°C de 30 a 150 kJ/m², determinado según la norma ISO 179-1/1eA.
- 40 9. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que soporta una fuerza
máxima de caída de peso instrumentada a -20°C de 1000 a 5000 N, determinada según la norma ISO 6603-2.
10. Resina de polipropileno heterofásica, según la reivindicación 1, que se obtiene mediante un sistema catalizador
que comprende un catalizador asimétrico en el que el sistema catalizador tiene una porosidad de menos de 1,40
45 ml/g.
11. Artículo que comprende la resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones
anteriores.
- 50 12. Cable eléctrico que tiene una capa que comprende la resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de
las reivindicaciones 1 a 11.
13. Procedimiento para producir la resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a
11, en el que la fase matriz del copolímero de propileno se prepara en una primera etapa y la fase de caucho de
55 copolímero de etileno-propileno (B) se prepara en una segunda etapa en la presencia del producto de primera etapa.
14. Utilización de una resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para la
producción de un artículo.