

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 085**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/10** (2006.01)

**C08L 23/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2012 E 15160791 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2915846**

54 Título: **Composición de poliolefina de flujo elevado con baja contracción y CDTL**

30 Prioridad:

**15.07.2011 EP 11174132**

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

**23.02.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GAHLEITNER, MARKUS;  
GRESTENBERGER, GEORG;  
GREIN, CHRISTELLE y  
TRANNINGER, CORNELIA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 603 085 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 flujo elevado con baja contracción y CDTL

La presente invención va destinada a una nueva composición de poliolefina con baja contracción y coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL) así como a su fabricación.

5 El polipropileno es un material de elección en muchas aplicaciones ya que se puede adaptar a fines específicos requeridos. Por ejemplo, los polipropilenos heterofásicos se usan ampliamente en la industria de automóvil (por ejemplo en aplicaciones de parachoques) ya que combinan buena rigidez con un comportamiento razonable de resistencia al impacto. Los polipropilenos heterofásicos contienen una matriz de polipropileno en la que se dispersa la fase amorfa. La fase amorfa contiene un caucho copolimérico de propileno, como un caucho de etileno y propileno (EPR) o un polímero de monómero de etileno propileno y dieno (EPDM). Además, el polipropileno heterofásico contiene un polietileno cristalino en cierto modo. En la industria del automóvil dichas calidades de polipropileno heterofásico contienen una cantidad de aproximadamente un 30 % en peso de caucho de copolímero de propileno, que normalmente se produce directamente en uno o dos reactores de fase gas o se añaden externamente a la matriz por medio de una etapa de formación de compuestos.

15 En el campo de las aplicaciones exteriores para automóvil la contracción y la dilatación térmica de un polímero son de gran importancia. Mientras que la contracción ejerce influencia sobre el procesado de una parte (especialmente en moldeo por inyección), el coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL) es importante durante la vida útil de las partes. El coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL) determina la anchura de separación mínima entre dos partes. La mayoría de las veces, las partes están formadas por materiales diferentes. Para evitar separaciones grandes y tensiones elevadas en las partes, los coeficientes de dilatación térmica lineal (CDTL) debería ser tan bajos como fuera posible.

20 La forma convencional de reducir tanto la contracción como el coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL) en los compuestos para automoción es incorporar cargas inorgánicas (normalmente a cargas elevadas, es de un 10 a un 30 % en peso). La reducción de la dilatación térmica y la contracción por medio de adición de carga se basa en dos mecanismos diferentes que, la mayoría del tiempo, actúan de manera simultánea:

- Dilución en volumen con un material de contracción baja/CDTL
- Impedimento mecánico por medio de una fase dispersada con bajo CDTL y módulo elevado. Para esta finalidad, normalmente se usan cargas con elevadas proporciones de aspecto.

30 Una desventaja de este método es que los materiales pueden sufrir de tenacidad pobre, aspecto malo y dificultades de procesado. Además, el peso de estas partes aumenta por medio de la incorporación de la carga. Para minimizar la necesidad de incorporación de carga el propio polímero debería tener la característica de una elevada estabilidad dimensional.

35 De este modo, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de poliolefina de bajo coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL), baja contracción y peso bastante bajo, sin comprometer la tenacidad y rigidez de dicha composición. Además, se desea mejorar la resistencia al rayado de las partes formadas por la composición de poliolefina.

El descubrimiento de la presente invención consiste en proporcionar una composición de poliolefina que comprende

(a) un copolímero (HECO) de propileno heterofásico, comprendiendo dicho copolímero (HECO) de polipropileno heterofásico

40 (a1) un polipropileno (PP) que tiene un caudal de fundido  $MFR_2$  (230 °C) de 30 a 350 g/10 minutos, y  
(a2) un copolímero (E) de propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca (IV) dentro del intervalo de 1,5 a 3,0 dl/g medido como viscosidad intrínseca (IV) de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero (HECO) de propileno heterofásico, y

45 (b) un polietileno (PE) que tiene un caudal de fundido  $MFR_2$  (190 °C) de 20 a 80 g/10 minutos, en la que

- (i) la composición total de poliolefina (PO) tiene un caudal de fundido  $MFR_2$  (230 °C) de más de 15 a 200 g/10 minutos, y
- (ii) la relación en peso de copolímero (E) de propileno elastomérico con respecto a polietileno (PE) está por debajo de 2,0.

Para mejorar más las propiedades de la composición de poliolefina (PO) se puede incorporar una carga inorgánica (F) y/o un segundo polietileno (PE2) diferente del primer polietileno (PE) mencionado anteriormente en la composición de poliolefina (PO).

5 Sorprendentemente, se ha encontrado que dicha composición de poliolefina (PO) tiene propiedades superiores en comparación con las composiciones conocidas en este campo técnico. En particular, los valores de contracción así como el coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL) son muy bajos sin comprometer las propiedades mecánicas, como tenacidad y la rigidez (véase los ejemplos). También la resistencia al rayado se ve afectada de manera positiva.

A continuación, se describe la invención con más detalle.

10 Como se ha mencionado, la composición de poliolefina debería usarse en particular en el campo de la automoción. En esta área, existe una tendencia a artículos más grandes. El problema de dichos artículos es que se requieren grandes presiones durante la fabricación. Para reducir la presión, el flujo de fundido del material usado debería ser bastante bajo. Por consiguiente, la composición de poliolefina de la presente invención tendrá una caudal de fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) de más de 15 a 200 g/10 minutos, preferentemente de 20 a 150 g/10 minutos, más preferentemente de 20 a 80 g/10 minutos, incluso más preferentemente de 22 a 80 g/10 minutos.

20 Otro aspecto importante adicional de la presente invención es que el polietileno (PE) esté presente en cantidades bastante elevadas en la composición de poliolefina. Se ha observado que con cantidades bajas de polietileno (PE), no se puede lograr la mejora deseada de la contracción y/o dilatación térmica. Por consiguiente, es preferible que la relación en peso de copolímero de propileno elastomérico (E) con respecto a polietileno (PE) [(E)/(PE)] esté por debajo de 2,0, más preferentemente por debajo de 1,8, todavía más preferentemente dentro del intervalo de 1,0 a 2,0, aún más preferentemente dentro del intervalo de 1,2 a 1,8, todavía más preferentemente dentro del intervalo de 1,2 a por debajo de 1,6.

25 Por consiguiente, es preferible que la cantidad de polietileno (E) dentro de la composición de poliolefina total (PO) sea de al menos un 10 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 10 a un 30 por ciento en peso, todavía más preferentemente de un 12 a un 20 % en peso.

Por tanto, en un aspecto preferido, la composición de poliolefina (PO) comprende

30 (a) de un 50 a un 90 % en peso, más preferentemente de un 60 a un 80 % en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO),  
 (b) de un 10 a un 30 % en peso, más preferentemente de un 12 a un 20 % en peso, del polietileno (PE),  
 (c) de un 0 a un 30 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 30 % en peso, todavía más preferentemente de un 1 a un 9 % en peso, de la carga inorgánica (F), y  
 (d) de un 0 a un 15 % en peso, más preferentemente de un 3 a un 9 % en peso de polietileno (PE2),

basado en la composición de poliolefina total (PO), preferentemente basado en la cantidad total de polímeros presentes en la composición de poliolefina (PO) y la carga inorgánica (F).

35 Adicionalmente, la composición de poliolefina (PO) puede comprender en cantidades pequeñas, es decir, no más de un 10 % en peso, un segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2). Dicho segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) difiere del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO) especialmente en el caudal de fundido. Por consiguiente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) – si está presente – tiene una caudal de fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) por debajo de 20 g/10 minutos.

40 De este modo, en una realización muy específica, la composición de poliolefina presente (PO) comprende

45 (a) de un 50 a un 90 % en peso, más preferentemente de un 60 a un 80 % en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO),  
 (b) de un 10 a un 30 % en peso, más preferentemente de un 12 a un 20 % en peso, del polietileno (PE),  
 (c) de un 0 a un 30 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 30 % en peso, todavía más preferentemente de un 1 a un 9 % en peso, de la carga inorgánica (F), y  
 (d) de un 0 a un 15 % en peso, más preferentemente de un 3 a un 9 % en peso de polietileno (PE2), y  
 (e) de un 0 a un 10 % en peso, más preferentemente de un 3 a un 9 % en peso, del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2),

50 basado en la composición de poliolefina total (PO), preferentemente basado en la cantidad total de polímeros presentes en la composición de poliolefina (PO) y la carga inorgánica (F), más preferentemente basado en la cantidad total de copolímero de propileno heterofásico (HECO), polietileno (PE), el segundo polietileno (PE2), el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) y la carga inorgánica (F).

Como se ha mencionado anteriormente, la composición de poliolefina de la presente invención se caracteriza por buenas propiedades mecánicas. Por consiguiente, es preferible que la composición de poliolefina (PO) tenga un módulo de tracción de al menos 900 MPa, más preferentemente de al menos 1000 MPa, todavía más preferentemente dentro del intervalo de 950 a 1.600 MPa, todavía más preferentemente dentro del intervalo de 1.000 a 1450 MPa. Estos valores son en particular aplicables en el caso de que la composición de poliolefina (PO) comprenda no más de un 10 % en peso, es decir, no más de un 9 % en peso de carga inorgánica (F).

Además, también el impacto debería ser bastante elevado. Por consiguiente, se aprecia que la composición de poliolefina (PO) tiene una resistencia al impacto a 23 °C de al menos 10 kJ/m<sup>2</sup>, más preferentemente de al menos 14 kJ/m<sup>2</sup>, aún más preferentemente dentro del intervalo de 10 a 70 kJ/m<sup>2</sup>, todavía más preferentemente dentro del intervalo de 14 a 60 kJ/m<sup>2</sup>, y/o tiene una resistencia al impacto a -20 °C de al menos 2,2 kJ/m<sup>2</sup>, más preferentemente al menos 3,0 kJ/m<sup>2</sup>, aun más preferentemente dentro del intervalo de 2,2 a 10,0 kJ/m<sup>2</sup>, todavía más preferentemente dentro del intervalo de 3,0 a 7,0 kJ/m<sup>2</sup>. El método de medición de la resistencia al impacto viene definido en la sección de ejemplos.

Con respecto a la dilatación térmica es preferible que la composición de poliolefina (PO) tenga un coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL) llevado a efecto en un intervalo de temperatura de -30 a +80 °C de no más de 100 µm/mK, más preferentemente de no más de 96 µm/mK, todavía más preferentemente dentro del intervalo de 70 a 100 µm/mK, aún más preferentemente dentro del intervalo de 78 a 96 µm/mK. Estos valores son en particular aplicables en el caso de que la composición de poliolefina (PO) comprenda no más de un 10 % en peso, es decir no más de un 9 % en peso de carga inorgánica (F).

La composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la presente invención se puede preparar por medio de formación de compuestos de los componentes dentro de dispositivos de mezcla fundida apropiados para la preparación de compuestos poliméricos, incluyendo en extrusores particulares, tal como extrusores de husillo individual así como también extrusores de husillo gemelar. Otros dispositivos de mezcla fundida apropiados incluyen extrusores de planeta y co-amasadores de husillo individual. De forma especial, se prefieren los extrusores de husillo gemelar que incluyen mezcla de alta intensidad y secciones de amasado. Las temperaturas de fusión apropiadas para la preparación de las composiciones están dentro del intervalo de 170 a 300 °C, preferentemente dentro del intervalo de 200 a 260 °C.

A continuación, se definen los siguientes componentes con más detalle.

#### Copolímero de propileno heterofásico

La expresión "heterofásico", tal y como se usa en la presente invención, indica que el copolímero (E) de propileno elastomérico se dispersa (finamente) en el polipropileno (PP). En otras palabras, el polipropileno (PP) constituye una matriz en la que el copolímero (E) de propileno elastomérico forma inclusiones en la matriz, es decir, en el polipropileno (PP). De este modo, la matriz contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero (E) de propileno elastomérico. El término "inclusión" de acuerdo con la presente invención preferentemente indica que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del sistema heterofásico, siendo por ejemplo dichas inclusiones visibles por medio de microscopia de alta resolución, como microscopia de electrones o microscopia de fuerza de barrido.

Además, es preferible que el copolímero (HECO) de propileno heterofásico antes mezclado con los otros componentes mencionados en la presente memoria comprenda como componentes poliméricos únicamente el polipropileno (PP) y el copolímero (E) de propileno elastomérico. En otras palabras, el copolímero (HECO) de propileno heterofásico puede contener aditivos adicionales pero no otro polímero en una cantidad que supere un 5 % en peso, más preferentemente que supere un 3 % en peso, como que supere un 1 % en peso, basado en el copolímero (HECO) de propileno heterofásico total, más preferentemente basado en los polímeros presentes en el copolímero de propileno (HECO). Un polímero adicional que puede estar presente en dichas cantidades reducidas es un polietileno que es un producto de reacción obtenido por medio de la preparación del copolímero (HECO) de propileno heterofásico. Por consiguiente, se aprecia de forma particular que un copolímero (HECO) de propileno heterofásico como se define en la presente invención contiene únicamente un polipropileno (PP), un copolímero (E) de propileno elastomérico y opcionalmente un polietileno en cantidades como se ha mencionado en el presente párrafo.

También se puede hacer referencia a la composición de poliolefina (PO) de la presente invención como un sistema heterofásico. Por consiguiente, el polipropileno (PP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) constituye también la matriz de la composición (PO) de poliolefina total. El copolímero (E) de propileno elastomérico y el polietileno (PE), y opcionalmente también la carga inorgánica (F) y el segundo polietileno (PE2), se dispersan (finamente) en dicha matriz. De este modo, el copolímero (E) de propileno elastomérico y el polietileno (PE) pueden formar inclusiones por separado en la matriz, es decir, el polipropileno (PP) o polietileno (PE) pueden formar una inclusión dentro de la inclusión del copolímero (E) de propileno elastomérico. En el caso de que la composición (PO) de poliolefina total comprenda también un segundo copolímero (HECO2) de propileno heterofásico, entonces la

matriz del segundo copolímero (HECO2) de propileno heterofásico forma junto con la matriz, es decir, el polipropileno (PP), del primer copolímero (HECO) de propileno heterofásico la matriz de la composición (PO) de poliolefina total. La fase elastomérica del segundo copolímero (HECO2) de propileno heterofásico forma también inclusiones dentro de la composición (PO) de poliolefina total.

5 Un aspecto importante de la presente invención es que la composición de poliolefina tenga un caudal de fundido elevado. Por consiguiente, es preferible que el copolímero (HECO) de propileno heterofásico tenga un caudal de fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) de al menos 15 g/10 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 15 a 300 g/10 minutos, incluso más preferentemente dentro del intervalo de 20,0 a 100 g/10 minutos, todavía más preferentemente dentro del intervalo de 20 a 80 g/10 minutos.

10 Preferentemente, resulta deseable que el copolímero (HECO) de propileno heterofásico sea termo mecánicamente estable. Por consiguiente, se aprecia que el copolímero (HECO) de propileno heterofásico tenga una temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) de al menos 135 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 135 a 168 °C.

15 Preferentemente, el contenido de propileno en el copolímero (HECO) de propileno heterofásico es de un 82,0 a un 94,0 % en peso, más preferentemente de un 86,0 a un 92,0 % en peso, basado en el copolímero (HECO) de propileno heterofásico total, más preferentemente basado en la cantidad de los componentes poliméricos del copolímero (HECO) de propileno heterofásico, aún más preferentemente basado en la cantidad de polipropileno (PP) y el copolímero (E) de propileno elastomérico juntos. La parte restante constituyen los monómeros como se define para el polipropileno (PP), que son el copolímero (R-PP) de propileno aleatorio y el copolímero (E) de propileno elastomérico, respectivamente, preferentemente etileno. Por consiguiente, el contenido de comonomero, preferentemente el contenido de etileno está dentro del intervalo de un 6,0 a un 18,0 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 8,0 a un 14,0 % en peso.

Como se ha comentado, la matriz del copolímero (HECO) de propileno heterofásico es el polipropileno (PP).

25 El polipropileno (PP) de acuerdo con la presente invención tiene un caudal de fundido MRF<sub>2</sub> (230 °C) de 30 a 350 g/10 minutos, preferentemente dentro del intervalo de 60 a 250 g/10 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 80 a 150 g/10 minutos.

Por consiguiente, es preferible que el polipropileno (PP) tenga un peso (M<sub>w</sub>) molecular medio expresado en peso de 100.000 a 300.000 g/mol, más preferentemente de 150.000 a 250.000 g/mol.

30 Una distribución (MWD) de peso molecular amplia mejora la aptitud de procesado del polipropileno. Por consiguiente, se aprecia que la distribución (MWD) de peso molecular del polipropileno (PP) es al menos 2,8, más preferentemente al menos 3,0, tal como 3,3. En una realización preferida la distribución (MWD) de peso molecular está preferentemente entre 2,8 y 10,0, todavía más preferentemente dentro del intervalo de 3,0 a 8,0.

El polipropileno (PP) puede ser un copolímero (R-PP) de propileno aleatorio o un homopolímero de propileno (H-PP), prefiriéndose el último.

35 Por consiguiente, se aprecia que el polipropileno (PP) tiene un contenido de comonomero igual o por debajo de un 10,0 % en peso, más preferentemente igual o menor de un 7,0 % en peso.

La expresión homopolímero de propileno usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, más de un 99,5 % en peso, todavía más preferentemente en al menos un 99,7 % en peso, tal como al menos un 99,8 % en peso de unidades de propileno. En una realización preferida, únicamente las unidades de propileno del homopolímero de propileno son detectables.

40 En el caso de que el polipropileno (PP) sea un copolímero de propileno aleatorio (R-PP), comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α-olefinas C4 a C12, en particular etileno y/o α-olefinas C4 a C10, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno a partir del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero (R-PP) de propileno aleatorio comprende – a parte de propileno – unidades procedentes de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero (R-PP) de propileno aleatorio comprende solamente unidades procedentes de etileno y propileno. El contenido de comonomero del copolímero (R-PP) de propileno aleatorio está preferentemente dentro del intervalo de más de un 0,5 a un 10,0 % en peso, todavía más preferentemente dentro del intervalo de más de un 0,5 a un 7,0 % en peso.

50 La expresión "copolímero aleatorio" indica que los comonómeros dentro del copolímero de propileno (PP) se distribuyen de forma aleatoria. La aleatoriedad define la cantidad de unidades comonoméricas aisladas, es decir, las que no tienen unidades comonoméricas vecinas, en comparación con la cantidad total de comonómeros en la

cadena polimérica.

5 Preferentemente, el polipropileno (PP) es isotáctico. Por consiguiente, se aprecia que el homopolímero de propileno (H-PP) tiene una concentración elevada de pentada, es decir, más de un 90 %, más preferentemente más de un 92 %, todavía más preferentemente más de un 93 % y todavía más preferentemente más de un 95 %, tal como al menos un 97 %. Por otra parte, es preferible que el copolímero (R-PP) de propileno aleatorio tenga una concentración de triada de más de un 90 %, más preferentemente más de un 92 %, todavía más preferentemente más de un 93 %, y aún más preferentemente más de un 95 %, tal como un 97 %.

Además, es preferible que el polipropileno tenga una cristalinidad de al menos un 40 %, más preferentemente dentro del intervalo de un 40 a un 65 %, tal como dentro del intervalo de un 45 a un 60 %.

10 El polipropileno (PP) puede tener un contenido (XCS) soluble en xileno frío dentro de un intervalo amplio, es decir, hasta un 6,0 % en peso. Por consiguiente, el polipropileno (PP) puede tener un contenido (XCS) soluble en xileno frío dentro del intervalo de un 0,3 a un 6,0 % en peso, tal como de un 0,5 a un 5,5 % en peso.

15 No obstante, en las realizaciones preferidas el polipropileno (PP), en particular en el caso de que el polipropileno (PP) sea un homopolímero de propileno (H-PP), tiene un contenido (XCS) soluble en xileno frío dentro del intervalo de un 0,5 a un 4,5 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 1,0 a un 4,0 % en peso, todavía más preferentemente de 1,5 a un 3,5 % en peso.

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

20 El copolímero (E) de propileno elastomérico preferentemente comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C4 a C12, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C4 a C10, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero (E) de propileno elastomérico comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno a partir del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. De manera más específica, el copolímero (E) de propileno elastomérico comprende – a parte de etileno – unidades procedentes de etileno y/o 1-buteno. De este modo, en una realización  
25 especialmente preferida la fase (E) de copolímero de propileno elastomérico comprende solamente unidades procedentes de etileno y propileno.

En el caso de que el polipropileno (PP) sea un copolímero (R-PP) de propileno aleatorio, es preferible que el(los) comonómero(s) del copolímero (R-PP) de propileno aleatorio y el copolímero (E) de propileno elastomérico sean el mismo.

30 Las propiedades de la fase (E) de copolímero de propileno elastomérico ejercen influencia principalmente en el contenido (XCS) soluble en xileno frío del copolímero (HECO) de propileno heterofásico. De este modo, de acuerdo con la presente invención, se hace referencia a la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero (HECO) de propileno heterofásico como el copolímero (E) de propileno elastomérico del copolímero (HECO) de propileno heterofásico.

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

40 Un requisito importante de la presente invención es que el copolímero de propileno elastomérico (E) tiene un peso molecular medio expresado en peso equilibrado. Las partículas pequeñas se forman en caso de que la matriz y la fase elastomérica tengan un peso molecular similar. Las partículas pequeñas generalmente resultan preferidas, ya que esto mejora las propiedades totales del sistema heterofásico. No obstante, en la presente invención la matriz, a modo de tendencia, una caudal fundido elevado y, de este modo, un peso molecular medio expresado en peso  
45 bastante bajo. Por consiguiente, el copolímero (E) de propileno elastomérico debería tener un peso molecular medio expresado en peso bajo con el fin de obtener partículas pequeñas. Por otra parte, esto significaría en el presente caso una reducción severa del peso molecular medio expresado en peso bajo para el copolímero (E) de propileno elastomérico, que tiene un impacto negativo sobre las propiedades mecánicas. Por consiguiente, la viscosidad intrínseca se debe escoger con precaución.

50 Los valores bajos de viscosidad intrínseca (IV) reflejan un peso molecular medio expresado en peso bajo. De este modo, se aprecia que la fase (E) de copolímero de propileno elastomérico, es decir, la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero (HECO) de propileno heterofásico tiene una viscosidad intrínseca (IV) dentro del intervalo de 1,5 a 3,0 dl/g, más preferentemente dentro del intervalo de igual o más que 1,8 a igual o menos que 2,8 dl/g,

todavía más preferentemente dentro del intervalo de igual o más que 2,0 a igual o menos que 2,6 dl/g.

El contenido comonomérico, preferentemente el contenido de etileno, dentro de la fase (E) de copolímero de propileno elastomérico estará preferentemente dentro de un intervalo específico. Por consiguiente, en una realización preferida el contenido comonomérico, más preferentemente el contenido de etileno, del copolímero (E) de propileno elastomérico, es decir de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero (HECO) de propileno heterofásico es igual o menor que un 75 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 15 a un 75 % en peso, todavía más preferentemente dentro del intervalo de un 20 a un 50 % en peso, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 25 a un 40 % en peso. Por consiguiente, se aprecia que el contenido de propileno del copolímero (E) de propileno elastomérico, es decir de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero (HECO) de propileno heterofásico es igual o mayor que un 25 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 25 a un 85 % en peso, todavía más preferentemente dentro del intervalo de un 50 a un 80 % en peso, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 60 a igual o menos de un 75 % en peso.

Como se explica a continuación, el polipropileno heterofásico (HECO) así como sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) se pueden producir por medio de mezcla de diferentes tipos de polímero, es decir, diferente peso molecular y/o contenido de comonomero. No obstante, es preferible que el polipropileno heterofásico (HECO) así como sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) se produzcan en un proceso de etapas secuenciales, usando reactores en configuración en serie y operando en diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia de ello, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de peso molecular y/o distribución de contenido de comonomero.

El copolímero (HECO) de propileno heterofásico de acuerdo con la presente invención se produce preferentemente en un proceso de polimerización secuencial, es decir, en un proceso de multi-etapa, conocida en la técnica, en el que el polipropileno (PP) se produce al menos en un reactor en suspensión, preferentemente en un reactor en suspensión y opcionalmente en un reactor en fase gas posterior, y posteriormente se produce el copolímero (E) de propileno elastomérico en al menos uno, es decir, uno o dos, reactor(es) en fase gas.

Por consiguiente, es preferible que el copolímero (HECO) de propileno heterofásico se produzca en un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

- (a) polimerizar propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> en un primer reactor (R1) obteniendo el primer polipropileno (PP), siendo dicha primera fracción de polipropileno un primer homopolímero de propileno,
- (b) transferir la primera fracción de polipropileno a un segundo reactor (R2),
- (c) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicha primera fracción de polipropileno, propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, obteniendo de este modo la segunda fracción de polipropileno, siendo dicha segunda fracción de polipropileno un segundo homopolímero de propileno, formando dicha primera fracción de polipropileno y dicha segunda fracción de polipropileno el polipropileno (PP), es decir, la matriz del copolímero (HECO) de propileno heterofásico,
- (d) transferir el polipropileno (PP) de la etapa (c) a un tercer reactor (R3),
- (e) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia del polipropileno (PP) obtenido en la etapa (c), propileno y al menos un etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, obteniéndose de este modo una primera fracción de copolímero de propileno elastomérico, estando la primera fracción de copolímero de propileno dispersada en el polipropileno (PP),
- (f) transferir el polipropileno (PP) en el que la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico se dispersa 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 al menos un etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, obteniéndose de este modo la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico,

formando el polipropileno (PP), la primera fracción de copolímero de propileno elastomérica, y la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérica el copolímero (HECO) de propileno heterofásico.

Por supuesto, 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. Lo mismo es cierto 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 puede preparar la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico.

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 lavan.

55

La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero (HECO) de propileno heterofásico se produce en al menos dos, tal como tres o cuatro reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente proceso comprende al 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" indica que tiene lugar la polimerización principal. De este modo, en el caso de que el proceso consista en 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 "consiste en" es únicamente una formulación de cierre a la vista de los reactores de polimerización principales.

El primer reactor (R1) es preferentemente un reactor en suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque continuo o por lotes agitado simple o reactor de bucle que opera en bloque o suspensión. Bloque significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60 % (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor en suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (en bloque) (LR).

El segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son preferentemente reactores en fase gas (GPR). Dichos reactores en fase gas (GPR) pueden ser cualesquiera reactores de lecho fluido o de mezcla mecánica. Preferentemente, los reactores de fase gas (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido mecánicamente agitado con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. De este modo, se aprecia que el reactor en fase gas es un reactor de tipo lecho fluido preferentemente con un agitador mecánico.

De este modo, en una realización preferida el primer reactor (R1) es un reactor en suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son reactores en fase gas (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso, se usan al menos cuatro, preferentemente cuatro reactores de polimerización, concretamente un reactor en suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), un primer reactor en fase gas (GPR-1), un segundo reactor en fase gas (GPR-2) y un tercer reactor en fase gas (GPR-3) conectados en serie. Si se requieren, se coloca un reactor de pre-polimerización antes del reactor en suspensión (SR).

Un proceso de multietapa preferido es un proceso en "fase gas-bucle", 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 o en el documento WO 00/68315.

Un proceso en fase gas-suspensión apropiado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

Preferentemente, en el presente proceso para producir el copolímero (HECO) de propileno heterofásico que se ha definido anteriormente, se pueden usar las condiciones para el primer reactor (R1), es decir el reactor en suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR) de la etapa (a) como se muestra a continuación:

- 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 bar a 80 bar, preferentemente entre 40 bar y 70 bar,
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de manera conocida de por sí.

Posteriormente, se transfiere la mezcla de reacción de la etapa (a) al segundo reactor (R2), es decir, el reactor de fase gas (GPR-1), es decir hasta la etapa (c), de modo que las condiciones de la etapa (c) son preferentemente como se muestra a continuación:

- 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 bar a 50 bar, preferentemente entre 15 bar y 35 bar,
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de manera conocida de por sí.

La condición en el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4), preferentemente en el segundo reactor (GPR-2) en fase gas y el tercer reactor (GPR-3) en fase gas, es similar al segundo reactor (R2).

El tiempo de residencia puede variar en las tres zonas del reactor.

En una realización del proceso para producir el polipropileno, el tiempo de residencia en el reactor de bloque, por ejemplo, un bucle, está dentro del 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 en fase gas es generalmente de 0,2 a 6,0 horas, tal como de 0,5 a 4,0 horas.

Si se desea, la polimerización se puede llevar a cabo de forma conocida bajo condiciones supercríticas en el primer reactor (R1), es decir en el reactor en suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), y/o en forma de modo condensado en los reactores en fase gas (GPR).

Preferentemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema de catalizador, como se describe con detalle a continuación, comprendiendo un procatalizador de Ziegler-Natta, un donante externo y opcionalmente un cocatalizador.

5 En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como polimerización en suspensión en bloque en propileno líquido, es decir, la fase líquida principalmente comprende propileno, con una cantidad menor de otros reaccionantes y opcionalmente componentes inertes disueltos en los mismos.

La reacción de prepolimerización normalmente se lleva a cabo a una temperatura de 10 a 60 °C, preferentemente de 15 a 50 °C, y más preferentemente de 20 a 45 °C.

10 La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, sino que debe ser suficientemente elevada para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. De este modo, la presión puede ser de 20 a 100 bar, por ejemplo de 30 a 70 bar.

15 Los componentes de catalizador se introducen todos preferentemente en la etapa de prepolimerización. No obstante, cuando el componente (i) de catalizador sólido y el cocatalizador (ii) pueden alimentarse por separado, es posible que únicamente una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de prepolimerización y la parte restante en etapas de polimerización posteriores. También en dichos casos, es necesario introducir bastante cocatalizador en la etapa de prepolimerización como para que se obtenga una reacción de polimerización suficiente.

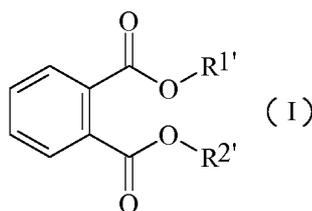
20 Es posible añadir otros componentes también en la etapa de prepolimerización. De este modo, se puede añadir hidrógeno en la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como se sabe en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran unas a otras o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción está dentro del conocimiento de la técnica.

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

El procatalizador usado de acuerdo con la invención se prepara

- 30 a) haciendo reaccionar una pulverización cristalizada o aductor solidificado en emulsión de  $MgCl_2$  y un alcohol  $C_1$ - $C_2$  con  $TiCl_4$   
 b) haciendo reaccionar el producto de la etapa a) con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



- 35 en la que  $R^{1'}$  y  $R^{2'}$  son independientemente al menos un alquilo  $C_5$  bajo condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol  $C_1$  a  $C_2$  y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar un donante interno  
 c) lavar el producto de la etapa b) o  
 d) opcionalmente hacer reaccionar el producto de la etapa c) con  $TiCl_4$  adicional.

El procatalizador se produce como se define por ejemplo en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566.

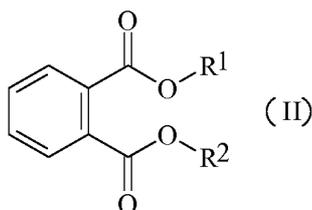
40 En primer lugar se forma un aducto de  $MgCl_2$  y un alcohol  $C_1$ - $C_2$  de fórmula  $MgCl_2 \cdot nROH$ , en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6. Preferentemente se usa etanol como alcohol.

El aducto, que en primer lugar se funde y posteriormente se cristaliza por pulverización o se solidifica por emulsión, se usa como soporte de catalizador.

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

- añadir a dicho soporte titanizado

- 5 (i) un ftalato de dialquilo de fórmula (I), siendo  $R^{1'}$  y  $R^{2'}$  independientemente al menos un alquilo  $C_5$ , tal como al menos un alquilo- $C_8$ , o preferentemente
- (ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I), siendo  $R^{1'}$  y  $R^{2'}$  el mismo y siendo al menos un alquilo- $C_5$ , tal como al menos un alquilo- $C_8$ , o más preferentemente
- 10 (iii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado entre el grupo que consiste en ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de di-iso-decilo (DIDP) y ftalato de ditridecilo (DTDP), aún más preferentemente el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es ftalato de dioctilo (DOP), tal como ftalato de di-iso-octilo o ftalato de dietilhexilo, en particular ftalato de dietilhexilo, para formar un primer producto,
- 15 • someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación apropiadas, es decir, a una temperatura por encima de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , preferentemente entre  $100$  y  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , más preferentemente entre  $130$  y  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , de forma que dicho metanol o etanol se somete a transesterificación con dichos grupos éster de dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar preferentemente al menos un 80 % en moles, más preferentemente un 90 % en moles, del modo más preferido un 95 % en moles de un ftalato de dialquilo de fórmula (II)



- 20 en la que  $R^{1'}$  y  $R^{2'}$  son metilo o etilo, preferentemente etilo, siendo el ftalato de dialquilo de fórmula (II) el donante interno y
- recuperar dicho producto de transesterificación como la composición de procatalizador (componente (i)).

- 25 El aducto de fórmula  $MgCl_2 \cdot nROH$ , en la que r es metilo o etilo y n es de 1 a 6, en una realización preferida, está fundido y después el fundido se inyecta preferentemente por medio de un gas en el interior de un disolvente frío o un gas enfriado, de modo que el aducto se cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, como se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

- 30 Este aducto cristalizado se usa preferentemente como soporte de catalizador y se hace reaccionar con el procatalizador útil en la presente invención como se describe en el documento WO 92/19658 y el documento WO 92/19653.

A medida que se retira el residuo de catalizador por medio de extracción, se obtiene un aducto del soporte titanizado y el donante interno, en el que el grupo procedente del alcohol de éster se ha modificado.

En caso de que quede suficiente titanio sobre el soporte, actuará como elemento activo del procatalizador.

- 35 Por el contrario, se repite la titanización tras el tratamiento anterior con el fin de garantizar una concentración suficiente de titanio y, de este modo, la actividad.

Preferentemente, el procatalizador usado de acuerdo con la invención contiene un 2,5 % en peso de titanio como máximo, preferentemente un 2,2 % en peso como máximo y más preferentemente un 2,0 % en peso como máximo. Su contenido de donante está preferentemente entre un 4 y un 12 % en peso y más preferentemente entre un 6 y un 10 % en peso.

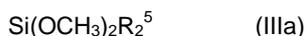
- 40 Más preferentemente, el procatalizador usado de acuerdo con la invención se ha producido usando etanol como alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como ftalato de dialquilo de fórmula (I), dando como resultado un ftalato de dietilo (DEP) como compuesto donante interno.

Aún más preferentemente, el catalizador usado de acuerdo con la invención es el catalizador BCF20P de Borealis (preparado de acuerdo con el documento WO 92/19653 como se divulga en el documento WO 99/24479; especialmente con el uso de ftalato de dioctilo como ftalato de dialquilo de fórmula (I) de acuerdo con el documento WO 92/19658) o el catalizador Polytrack 8502, comercialmente disponible a partir de Grace.

- 5 Para la producción del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la invención, el sistema de catalizador usado preferentemente comprende, además del procatalizador de Ziegler-Natta especial, un cocatalizador organometálico como componente (ii).

Por consiguiente, es preferible seleccionar el cocatalizador a partir del grupo que consiste en trialkilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

- 10 El componente (iii) de los sistemas de catalizador usados es un donante externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb). La fórmula (IIIa) se define por medio de



- 15 en la que  $\text{R}^5$  representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un ciclo alquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferentemente un ciclo-alquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

De forma particular, se prefiere que  $\text{R}^5$  esté seleccionado entre el grupo que consiste en iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

La Fórmula (IIIb) se define por medio de



- 20 en la que  $\text{R}^x$  y  $\text{R}^y$  pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

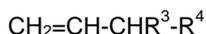
- 25  $\text{R}^x$  y  $\text{R}^y$  están seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. De forma particular, se prefiere que  $\text{R}^x$  y  $\text{R}^y$  estén seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neo-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferentemente, ambos  $\text{R}^x$  y  $\text{R}^y$  son los mismos, aún más preferentemente  $\text{R}^x$  y  $\text{R}^y$  son un grupo etilo.

Más preferentemente, el donante externo de fórmula (IIIb) es dietilaminotrietoxisilano.

- 30 Del modo más preferido, el donante externo es de fórmula (IIIa), tal como diciclopentil dimetoxi silano  $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentil})_2]$  o diisopropil dimetoxi silano  $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ .

- 35 En una realización adicional, el procatalizador de Ziegler-Natta se puede modificar por medio de polimerización de un compuesto vinílico en presencia de un sistema de catalizador, que comprende el procatalizador de Ziegler-Natta especial (componente (i)), un donante externo (componente (iii)) y opcionalmente un cocatalizador (componente (iii)), presentando el compuesto vinílico la fórmula:



- 40 en la que  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  juntos forman un anillo aromático o insaturado, saturado de 5 o 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 heterofásico de acuerdo con la presente invención. El compuesto vinílico polimerizado puede actuar como agente de nucleación- $\alpha$ .

Con respecto a la modificación del catalizador se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y de forma particular al documento WO 00/68315, con respecto a las condiciones de reacción que se refieren a la modificación del catalizador así como también con respecto a la reacción de polimerización.

- 45 Por consiguiente, se aprecia que el copolímero (HECO) de propileno heterofásico presenta nucleación- $\alpha$ . En el caso de que se lleve a cabo la nucleación- $\alpha$  por medio de un polímero de vinilcicloalcano o un polímero de vinilalcano

como se ha indicado anteriormente, pueden estar presentes los siguientes agentes de nucleación- $\alpha$

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o terc-butylbenzoato de aluminio, y
- 5 (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol con sustitución de alquilo-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, tal como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 di(metildibenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilén]-nonitol, y
- 10 (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilénbis (4,6-di-terc-butilfenil)fosfato o aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilén-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato], y
- (iv) sus mezclas.

#### Polietileno

Como se ha comentado anteriormente, la presente composición de poliolefina (PO) debe comprender un (primer) polietileno (PE) y opcionalmente un segundo polietileno (PE2). Preferentemente el polietileno (PE2) difiere al menos del (primer) polietileno (PE) en cuanto a densidad y/o caudal de fundido. El (primer) polietileno (PE) y el segundo polietileno (PE2) se conocen bien en la técnica y se encuentran comercialmente disponibles.

De acuerdo con la presente invención, el polietileno (PE) debe tener un caudal de fundido MFR<sub>2</sub> (190 °C) dentro del intervalo de 20 a 80 g/10 minutos, más preferentemente como de 25 a 50 g/10 minutos.

Preferentemente, el (primer) polietileno (PE) es un polietileno de alta densidad (HDPE). De este modo, se aprecia que el (primer) polietileno (PE) tiene una densidad de al menos 945 kg/m<sup>3</sup>, más preferentemente de al menos 955 kg/m<sup>3</sup>, aún más preferentemente dentro del intervalo de 945 a 975 kg/m<sup>3</sup>, todavía más preferentemente dentro del intervalo de 955 a 968 kg/m<sup>3</sup>.

El segundo polietileno (PE2) – si está presente – preferentemente difiere del (primer) polietileno (PE) en el caudal de fundido. Por consiguiente, es preferible que el segundo polietileno (PE2) tenga un caudal de fundido MFR<sub>2</sub> (190 °C) menor que el (primer) polietileno (PE). Más preferentemente, el segundo polietileno (PE2) tiene un caudal de fundido MFR<sub>2</sub> (190 °C) dentro del intervalo de 0,5 a 30 g/10 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a menos de 15 g/10 minutos, aún más preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 10 g/10 minutos.

Preferentemente, el segundo polietileno (PE2) es un polietileno de baja densidad (de 900 a menos de 940 kg/m<sup>3</sup>, es decir de 910 a menos de 940 kg/m<sup>3</sup>) o un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (de 820 a 900 kg/m<sup>3</sup>), prefiriéndose el último.

El segundo polietileno (PE2) es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno, prefiriéndose el último. Por consiguiente, el contenido de etileno en el polietileno de baja densidad (LDPE) es al menos un 80 % en peso, más preferentemente al menos un 90 % en peso.

La expresión homopolímero de etileno usada en la presente invención se refiere a un polietileno que consiste sustancialmente, es decir, en más de un 99,7 % en peso, todavía más preferentemente en al menos un 99,8 % en peso de unidades de etileno. En una realización preferida, únicamente las unidades de etileno en el homopolímero de etileno resultan detectables.

En caso de que el segundo polietileno (PE2), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), sea un copolímero de etileno, es preferible que contenga como parte principal unidades procedentes de etileno. Por consiguiente, se aprecia que el segundo polietileno (PE2), es decir el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), que es un copolímero de etileno, comprenda al menos un 55 % en peso de unidades procedentes de etileno, más preferentemente al menos un 60 % en peso de unidades procedentes de etileno. De este modo, se aprecia que el segundo polietileno (PE2), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), que es un copolímero de etileno, comprende de un 60 a un 99,5 % en peso, más preferentemente de un 90 a un 99 % en peso, de unidades procedentes de etileno. Los comonomeros presentes en dicho segundo polietileno (PE2), es decir el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), son  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>, tales como 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, prefiriéndose la última de forma especial, o dienos, preferentemente  $\alpha,\omega$ -alcadienos no conjugados, es decir,  $\alpha,\omega$ -alcadienos C<sub>5</sub> a C<sub>20</sub>, como 1,7-octadieno. Por consiguiente, en una realización específica, el segundo polietileno (PE2), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), que es un copolímero de etileno, es un polímero de etileno-1,7-octadieno con las cantidades proporcionadas en el presente párrafo.

Como se ha mencionado anteriormente, el (primer) polietileno (PE) y opcionalmente el segundo polietileno (PE2) preferentemente también están dispersados en la matriz, es decir, en el polipropileno (PP), del copolímero (HECO) de propileno heterofásico y, de este modo, forman la composición de poliolefina total.

## Carga inorgánica

Además de los componentes de polímero, la composición de poliolefina puede comprender una carga inorgánica (F) en cantidades de hasta un 30 % en peso, preferentemente dentro del intervalo de un 1 a un 30 % en peso, aun más preferentemente dentro del intervalo de un 3 a un 9 % en peso. Preferentemente, la carga inorgánica (F) es un filossilicato, mica o volastonita. Incluso de forma más preferida, la carga inorgánica (F) está seleccionada entre el grupo que consiste en mica, volastonita, caolinita, esmectita, montmorillonita y talco. La más preferida de las cargas inorgánicas (F) es talco.

La carga mineral (F) preferentemente tiene un tamaño de partícula límite  $d_{95}$  [porcentaje en masa] igual o inferior a 20  $\mu\text{m}$ , más preferentemente dentro del intervalo de 2,5 a 10  $\mu\text{m}$ , tal como dentro del intervalo de 2,5 a 8,0  $\mu\text{m}$ . Normalmente, la carga inorgánica (F) tiene un área superficial medida de acuerdo con el método BET comúnmente conocido con gas de  $\text{N}_2$  como agente de adsorción de análisis, de menos de 22  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferentemente menos de 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , aún más preferentemente menos de 18  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las cargas inorgánicas (F) que cumplen estos requisitos son preferentemente cargas minerales anisotrópicas (F), tales como talco, mica y volastonita.

## Componentes adicionales

Como se ha mencionado anteriormente, el segundo copolímero (HECO2) de propileno heterofásico puede estar presente en la composición de poliolefina (PO) para el ajuste fino de las propiedades. Es preferible que el segundo copolímero (HECO2) de propileno heterofásico esté presente en cantidades pequeñas, es decir, no más de un 10 % en peso. Dicho copolímero (HECO2) de propileno heterofásico difiere del primer copolímero (HECO) de propileno heterofásico especialmente en el caudal de fundido. Por consiguiente, el segundo copolímero (HECO2) de propileno heterofásico – si está presente – tiene un caudal de fundido  $\text{MFR}_2$  (230 °C) de menos de 20 g/10 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 1 a 15 g/10 minutos, aún más preferentemente dentro del intervalo de 3 a 10 g/10 minutos.

Con respecto a la definición de un sistema heterofásico se hace referencia a la información proporcionada con anterioridad. Por consiguiente, el segundo copolímero (HECO2) de propileno heterofásico también comprende una matriz de polipropileno en la que se dispersa un copolímero (E2) de propileno elastomérico.

La matriz del segundo copolímero (HECO2) de propileno heterofásico es un segundo copolímero (R-PP2) de propileno aleatorio. Este segundo copolímero (R-PP2) de propileno aleatorio comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ , en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{10}$ , por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el segundo copolímero (R-PP2) de propileno aleatorio comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno entre el grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el segundo copolímero (R-PP2) de propileno aleatorio comprende – aparte de propileno – unidades procedentes de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el segundo copolímero (R-PP2) de propileno aleatorio comprende solamente unidades procedentes de etileno y propileno. El contenido de comonómero del segundo copolímero (R-PP2) de propileno aleatorio está preferentemente dentro del intervalo de más de un 0,5 a un 10,0 % en peso, todavía más preferentemente dentro del intervalo de más de un 0,5 a un 7,0 % en peso.

El segundo copolímero (R-PP2) de propileno aleatorio tiene preferentemente un caudal de fundido  $\text{MRF}_2$  (230 °C) 1 a 20 g/10 minutos, preferentemente dentro del intervalo de 3 a 15 g/10 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 5 a 10 g/10 minutos.

Un componente adicional del segundo copolímero (HECO) de propileno heterofásico es su segundo copolímero (R-PP2) de propileno elastomérico.

El segundo copolímero (E2) de propileno elastomérico preferentemente comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ , en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{10}$ , por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el segundo copolímero (E2) de propileno elastomérico comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno procedentes del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el segundo copolímero (E2) de propileno elastomérico comprende – aparte de propileno – unidades procedentes de etileno y/o 1-buteno. De este modo, en una realización preferida, la segunda fase (E2) de copolímero de propileno elastomérico comprende solamente unidades procedentes de etileno y propileno.

El contenido de comonómero, preferentemente el contenido de etileno, dentro de la fase (E) de copolímero de propileno elastomérico debería estar preferentemente también en un intervalo específico. Por consiguiente, en una realización preferida, el contenido de comonómero, más preferentemente el contenido de etileno, del copolímero (E) de propileno elastomérico del copolímero (HECO) de propileno heterofásico, es igual o menor que un 45 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 5 a un 40 % en peso, todavía más preferentemente dentro del

intervalo de un 12 a un 35 % en peso, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 18 a un 30 % en peso. Por consiguiente, se aprecia que el contenido de propileno del copolímero (E) de propileno elastomérico del segundo copolímero (HECO2) de propileno heterofásico es igual o mayor que un 15 % en peso, más preferentemente está dentro del intervalo de un 20 a un 85 % en peso, todavía más preferentemente dentro del intervalo de un 30 a un 80 % en peso, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 50 a igual o menos de un 75 % en peso.

De forma especial, se prefiere que el segundo copolímero (R-PP2) de propileno aleatorio y el segundo copolímero (E2) de propileno elastomérico contengan los mismos comonomeros, como etileno. La fracción (XCS) soluble en xileno frío del segundo copolímero (HECO2) de propileno heterofásico está preferentemente dentro del intervalo de un 15 a un 50 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 18 a un 40 % en peso, todavía más preferentemente dentro del intervalo de un 20 a un 38 % en peso. Estos valores se basan en el segundo copolímero (HECO2) de propileno heterofásico y no en la composición de poliolefina (PO).

Finalmente, la presente composición de poliolefina (PO) puede comprender aditivos normales, tales como agentes (AS) de neutralización de ácido, antioxidantes (AO), agentes de nucleación (NA), estabilizadores de luz de amina con impedimento estérico (HALS), agentes de deslizamiento (SA) y pigmentos. Preferentemente, la cantidad de aditivos excluyendo la carga inorgánica (F) no supera un 7 % en peso, más preferentemente no supera un 5 % en peso, tal como no más de un 3,5 % en peso, en la presente composición.

Artículos preparados con la composición de poliolefina (PO)

La composición de poliolefina (PO) de la presente invención se usa preferentemente para la producción de artículos para automoción, tal como artículos para automoción moldeados, preferentemente artículos moldeados por inyección para automoción. Incluso de forma más preferida, se encuentra el uso para la producción de interiores y exteriores de coches, tal como parachoques, elementos de protección laterales, elementos apoya-pies, carrocerías, alerones, paneles de instrumentos, elementos de revestimiento interiores.

La presente invención también proporciona artículos (automoción), tales como artículos moldeados por inyección, que comprenden al menos hasta un 60 % en peso, más preferentemente al menos un 80 % en peso, aún más preferentemente al menos un 95 % en peso, tal como que consiste en, de la composición de poliolefina (PO) de la invención. Por consiguiente, la presente invención va especialmente destinada a artículos de automoción, especialmente a interiores y exteriores de coche, tal como parachoques, elementos de protección laterales, elementos apoya-pies, carrocerías, alerones, paneles de instrumentos, elementos de revestimiento interiores y similares, que comprenden al menos un 60 % en peso, más preferentemente al menos un 80 % en peso, aún más preferentemente al menos un 95 % en peso, tal como que consiste en, de la composición de poliolefina (PO) de la invención.

A continuación, se describe la presente invención con más detalle por medio de los ejemplos que se proporcionan a continuación.

## Ejemplos

### 35 1. Definiciones/Métodos de Medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación aplican para la descripción general anterior de la invención, así como también a los siguientes ejemplos a menos que se defina lo contrario.

Mediciones de espectroscopia-RMN:

Se registraron los espectros de RMN-<sup>13</sup>C de polipropilenos en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130 °C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d6 (90/10 p/p). Para el análisis de triadas, se lleva a cabo la asignación de acuerdo con los métodos descritos en la bibliografía: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō y T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) y Chujo, R. et al, Polymer 35 339 (1994).

Se usó la medición de RMN para determinar la concentración de pentada mmmm y triada mm de manera conocida en la técnica.

45 Temperatura de fusión ( $T_m$ ) y calor de fusión ( $H_f$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y calor de cristalización ( $H_c$ ): medidas por medio de calorimetría de barrido diferencial TA820 Mettler (DSC) en muestras de 5 a 10 g. DSC se opera de acuerdo con ISO 3146/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una tasa de barrido de 10 °C/minuto en el intervalo de temperatura de +23 a +210 °C. La temperatura de cristalización y el calor de cristalización ( $H_c$ ) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura y el calor de fusión ( $H_f$ ) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

## ES 2 603 085 T3

La densidad se mide de acuerdo con ISO 1183-1-método A (2004). La preparación de muestra se lleva a cabo por medio de moldeo por compresión de acuerdo con ISO 1872-2:2007.

Se mide MFR<sub>2</sub> (230 °C) de acuerdo con ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

Se mide MFR<sub>2</sub> (190 °C) de acuerdo con ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga).

- 5 El peso molecular medio expresado en número ( $M_n$ ), peso molecular medio expresado en peso ( $M_w$ ) y distribución de peso molecular (MWD) se determinaron por medio de Cromatografía de Permeabilidad de Gel (GPC) de acuerdo con el método siguiente.

Se miden el peso molecular medio expresado en peso  $M_w$  y la distribución de peso molecular (MWD =  $M_w/M_n$  en la que  $M_n$  es el peso molecular medio expresado en número y  $M_w$  es el peso molecular medio expresado en peso) por medio de un método basado en ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con un detector de índice de refracción y un viscosímetro en línea, con 3 columnas de TSK-gel (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) como disolvente a 145 °C y a un caudal constante de 1 ml/minuto. Se inyectaron 216,5 µl de solución de muestra por análisis. Se calibró la columna usando una calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha dentro del intervalo de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno ancho bien caracterizado. Se prepararon todas las muestras por medio de disolución de 5-10 mg de polímero en 10 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (mismo que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas con agitación continua antes de la toma de muestras en el instrumento de GPC.

Quantificación del contenido de comonomero por medio de espectroscopia FTIR

- 20 Se determina el contenido de comonomero por medio de espectroscopia de infrarrojos de transformada de Fourier cuantitativa (FTIR) tras asignación básica calibrada por medio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C (RMN) de manera bien conocida en la técnica. Se presionan las películas finas hasta un espesor de entre 100-500 µm y se registran los espectros en modo de transmisión. Específicamente, el contenido de etileno del copolímero de polipropileno-co-etileno se determina usando el área de pico corregida con línea base de las bandas cuantitativas encontradas a 820-722 y 730-733 cm<sup>-1</sup>. Los resultados cuantitativos se obtienen basándose en referencia al espesor de película.

Solubles en xileno frío (XCS, % en peso): Se determina el contenido de solubles en xileno frío (XCS) a 25 °C de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

Se mide la viscosidad intrínseca de acuerdo con DIN ISO 1628/1, Octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C).

- 30 Módulo de Tracción; se mide la tensión de tracción hasta rotura de acuerdo con ISO 527-2 (velocidad de cruceta = 1 mm/minuto; 23 °C) usando muestras de ensayo moldeadas por inyección como se describe en EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, 4 mm de espesor).

35 Ensayo de impacto de Charpy: se mide la resistencia al impacto en probeta entallada de Charpy (Charpy NIS) de acuerdo con ISO 179 2C/DIN 53453 a 23 °C, -20 °C, usando muestras de ensayo de barra moldeada por inyección de 80x10x4 mm<sup>3</sup> preparadas de acuerdo con ISO 294-1:1996.

Coefficiente de dilatación térmica lineal: Se determinó el coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL) de acuerdo con ISO 11359-2:1999 en piezas de 10 cm de largo cortadas a partir de las mismas muestras de ensayo moldeadas por inyección que se usaron para la determinación del módulo flexural. La medición se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de -30 a + 80 °C a una tasa de calentamiento de 1 °C/minuto.

- 40 Contracción: Se determina la contracción sobre discos circulares moldeados por inyección, abiertos por el centro (diámetro de 180 mm, espesor de 3 mm, que tenían un ángulo de flujo de 355° y un corte de 5°). Se moldearon dos muestras de ensayo aplicando dos tiempos de presión de retención diferentes (10 s y 20 s, respectivamente). La temperatura de fusión en la ventana es de 260 °C, y la velocidad media frontal de flujo en el molde es de 100 m/s. Temperatura de herramienta: 40 °C, retro presión: 600 bar.

- 45 Tras el acondicionamiento de la muestra de ensayo a temperatura ambiente durante 96 horas, se miden los cambios dimensionales radiales y tangenciales hasta la dirección de flujo para ambos discos. Se presenta la media de los respectivos valores para ambos discos como los resultados finales.

50 Para determinar la resistencia al rayado, se usó un Modelo de Cortador Cuadrulado 420P, fabricado por Erichsen. Para los ensayos, se cortaron placas de tamaño 70x70x4 mm a partir de una placa granulada moldeada (parámetros de grano: tamaño medio de grano = 1 mm, profundidad de grano = 0,12 mm, conicidad = 6°, también conocido como Grain VW K09) de tamaño 140x200x3 mm. El período entre el moldeo por inyección de las muestras de ensayo y el

ensayo-rayado fue de 7 días.

Para el ensayo, las muestras se deben fijar en un aparato apropiado como se ha descrito con anterioridad. Se aplicaron rayados a una fuerza de 10 N usando una pluma de metal cilíndrica con un extremo con forma de bola (radio = 0,5 mm ± 0,01). Se usó una velocidad de corte de 1000 mm/min.

- 5 Se realizaron un mínimo de 20 rayados paralelos unos a otros, a una carga de 10 N con una distancia de 2 mm. La aplicación de los rayados se repitió perpendiculares unos a otros, de manera que el resultado fue una pantalla rayada. La dirección de rayado debería ser unidireccional. Se presenta la resistencia al rayado como la diferencia de la luminancia  $\Delta L$  entre las áreas rayadas y no rayadas. Se midieron los valores de  $\Delta L$  usando un espectrofotómetro que cumple los requisitos de DIN 5033. Fuente de luz para la cuantificación de  $\Delta L$  D65/10°. Los valores de  $\Delta L$  medidos deben estar por debajo de un máximo de 1,5.

Se puede encontrar una descripción detallada de ensayo del método de ensayo (método de cortador cuadrulado de Erichsen) en el artículo "Evaluation of scratch resistance in multiphase PP blends" de Thomas Koch y Doris Machl, publicado en POLYMER TESTING 26 (2007), p. 927-936.

- 15 Se midió el brillo en una muestra granulada moldeada por inyección de acuerdo con DIN 67530 con un ángulo de 60°. El grano para las mediciones de brillo fue idéntico al grano usado en la evaluación de la resistencia al rayado.

Se calcula **el tamaño de partícula límite d95 (sedimentación)** a partir de la distribución de tamaño de partícula [porcentaje en masa) como se determina por medio de sedimentación de líquidos por gravedad de acuerdo con ISO 13317-3.

(Sedigrafía)

- 20 Se determina el área superficial específica como la superficie BET de acuerdo con DIN 66131/2.

## 2. Ejemplos

- 25 Se produjeron dos copolímeros HECO de propileno heterofásicos experimentales en una planta piloto de Borstar con un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle de suspensión y tres reactores de fase gas. El catalizador Polytrack 8502, comercialmente disponible en Grace (US) se usó en combinación con dietilaminotrietoxisilano  $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$  como donante externo y trietilaluminio (TEAL) como activador y agente de neutralización en las relaciones indicadas en la Tabla 1. El catalizador se modificó por medio de polimerización de un compuesto vinílico en presencia del sistema de catalizador.

Tabla 1. Preparación de los copolímeros de propileno heterofásico (HECO)

Parámetro	Unidad	HECO
<b>Prepolimerización</b>		
Temperatura	[°C]	30
Presión	[kPa]	5200
Relación Al/donante	[mol/mol]	10
Tiempo de residencia	[h]	0,5
<b>Bucle</b>		
Temperatura	[°C]	70
Presión	[kPa]	5500
Tiempo de residencia	[h]	0,5
Alimentación de etileno	[kg/h]	0
Relación H2/C3	[mol/kmol]	20
<b>GPR1</b>		
Temperatura	[°C]	80
Presión	[kPa]	1600

Parámetro	Unidad	HECO
Tiempo de residencia	[h]	1,7
Alimentación de etileno	[kg/h]	0,2
Relación H2/C3	[mol/kmol]	130
<b>GPR2</b>		
Temperatura	[°C]	80
Presión	[kPa]	2700
Tiempo de residencia	[h]	2,3
Alimentación de etileno	[kg/h]	32,2
Relación H2/C3	[mol/kmol]	21
Relación C2/C3	[mol/kmol]	300
<b>GPR3</b>		
Temperatura	[°C]	85
Presión	[kPa]	2600
Tiempo de residencia	[h]	1,2
Alimentación de etileno	[kg/h]	17
Relación H2/C3	[mol/kmol]	70
Relación C2/C3	[mol/kmol]	300

Tabla 2. Los polipropilenos heterofásicos (HECO)

		HECO	HECO 2
MFR de matriz	[g/10 minutos]	250	8
XCS de matriz	[% en peso]	2,5	-
C2 de matriz	[% en peso]	0	-
MFR	[g/10 minutos]	35	7
XCS	[% en peso]	31,0	23
C2 total	[% en peso]	11,0	8
C2 en XCS	[% en peso]	33	25
IV de XCS	[d1/g]	2,4	1,2
<b>HECO 2</b> producto de copolímero de propileno heterofásico comercial SD 233 de Borealis AG			

Tabla 3. Ejemplos Comparativos

Ejemplo*		CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6
HECO	[% en peso]	97,5	91,5	81,5	90	75,5	86,5
Talco	[% en peso]	-	-	-	7,0	7,0	-
PE-A	[% en peso]	-	-	-	-	14,5	-
PE-B	[% en peso]	-	-	-	-	-	11
PE-C	[% en peso]	-	6	16	-	-	-
PE2	[% en peso]	-	-	-	-	-	-

## ES 2 603 085 T3

Ejemplo*		CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6
HECO2	[% en peso]	-	-	-	-	-	-
MFR	[g/10 minutos]	35,1	35,5	35,3	36,2	32,0	31,1
Módulo de tracción	[MPa]	1197	1081	1001	1481	1061	1083
Tensión de tracción hasta rotura	[%]	17	15	34,2	14	114	22,1
Resistencia a impacto +23 °C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	13	19	13	11	10	14
Resistencia a impacto -20 °C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	6,4	6,9	5,7	2,8	3,7	6,7
SH radial	[%]	1,8	1,8	1,5	1,5	1,1	1,7
CDTL -30/80	[µm/mK]	110	110	111	97	89	113
Resistencia al rayado 10 N	ΔL	1,8	-	-	4,8	3,6	-
Brillo (60°)	[%]	2,7	-	-	2,3	2,3	-

\* Resto hasta 100 % en peso son aditivos, tales como antioxidantes y pigmentos (por ejemplo, negro de carbono)  
 "Talco" es el talco comercial Jetfine 3CA de Luzenac que tienen un tamaño de partícula límite d95 de 3,3 µm (sedigrafía) así como también un área superficial específica de 14,5 m<sup>2</sup>/g, "PE-A" es el producto comercial Engage 8400 de Dow Elastomers que tiene un MFR<sub>2</sub> (190 °C/2,16 kg) de 30 g/10 minutos y una densidad de 870 kg/m<sup>3</sup>,  
 "PE-B" es el producto de polietileno de alta densidad comercial MG 9601 de Borealis AG que tiene un MFR<sub>2</sub> (190 °C/2,16 kg) de 31 g/10 minutos y una densidad de 960 kg/m<sup>3</sup>,  
 "PE-C" es el producto de polietileno lineal de baja densidad comercial Superpass lfs932-R de Nova Chemicals que tiene un MFR<sub>2</sub> (190 °C/2,16 kg) de 150 g/10 minutos y una densidad de 932 kg/m<sup>3</sup>,  
 "PE2" es el producto comercial Engage 8100 de Dow Elastomers que tiene un MFR<sub>2</sub> (190 °C/2,16 kg) de 1 g/10 minutos y una densidad de 870 kg/m<sup>3</sup>.

**Tabla 4. Ejemplos de la Invención**

Ejemplo*		E1	E2	E3	E4
HECO	[% en peso]	81,5	75,5	69,0	62,5
Talco	[% en peso]	-	7,0	7,0	7
PE-A	[% en peso]	-	-	-	-
PE-B	[% en peso]	16,0	14,5	14,0	15,5
PE2	[% en peso]	-	-	-	5,0
HECO2	[% en peso]	-	-	7,0	7,0
MFR	[g/10 minutos]	31,6	29,9	24,7	22,3
Módulo de tracción	[MPa]	1076	1327	1311	1219
Tensión de tracción hasta rotura	[%]	22	19	37	159
Resistencia a impacto +23 °C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	14	10	45	54
Resistencia a impacto -20 °C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	6,0	2,3	3,7	6,4
SH radial	[%]	1,5	1,3	1,3	1,1
CDTL -30/80	[µm/mK]	96	84	83	89
Resistencia al rayado 10 N	ΔL		2,1	2,3	2,8
Brillo (60°)	[%]		3,2	3,3	3,4

\* Resto hasta 100 % en peso son aditivos, tales como antioxidantes y pigmentos (por ejemplo, negro de carbono)

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de poliolefina (PO) que comprende
  - (a) un copolímero (HECO) de propileno heterofásico que comprende
    - (a1) un polipropileno (PP) que tiene un caudal de fundido  $MFR_2$  (230 °C) de 30 a 350 g/10 minutos (medido con ISO 1133), y
    - (a2) un copolímero (E) de propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca (IV) dentro del intervalo de 1,5 a 3,0 dl/g medido como viscosidad intrínseca (IV) de la fracción (XCS) soluble en xileno frío del copolímero (HECO) de propileno heterofásico, (medido de acuerdo con DIN ISO 1628/1), y
  - (b) un polietileno (PE) que tiene un caudal de fundido  $MFR_2$  (190 °C) de 20 a 80 g/10 minutos, en la que
    - (i) la composición total de poliolefina (PO) tiene un caudal de fundido  $MFR_2$  (230 °C) de más de 15 a 200 g/10 minutos, y
    - (ii) la relación en peso de copolímero (E) de propileno elastomérico con respecto a polietileno (PE) está por debajo de 2,0.
2. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que
  - (a) la cantidad de copolímero (E) de propileno elastomérico en el copolímero (HECO) de propileno heterofásico es de un 20 a un 50 % en peso, y/o
  - (b) el copolímero (E) de propileno elastomérico tiene un contenido de comonomero de un 15 a un 75 % en peso, los comonomeros son etileno y/o una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ .
3. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el polipropileno (PP) tiene
  - (a) una temperatura de fusión de al menos 135 °C, y/o
  - (b) un contenido de monómero igual o menor de un 10 % en peso, los comonomeros son etileno y/o una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ .
4. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno (PP) es un homopolímero de propileno (H-PP).
5. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero (HECO) de propileno heterofásico tiene
  - (a) un caudal de fundido  $MRF_2$  (230 °C) de más de 15 a 300 g/10 minutos, y/o
  - (b) un contenido de comonomero dentro del intervalo de un 6,0 a un 18 % en peso, los comonomeros son etileno y/o una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{12}$ .
6. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que polietileno (PE)
  - (a) tiene una densidad de al menos 945 kg/m<sup>3</sup>, y/o
  - (b) el polietileno (PE) es un homopolímero de etileno.
7. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliolefina (PO) comprende hasta un 30 % en peso de una carga inorgánica.
8. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la carga inorgánica tiene un tamaño de partícula límite  $d_{95}$  [porcentaje en masa] igual o menor que 20  $\mu$ m.
9. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliolefina (PO) comprende hasta un 30 % en peso de un polietileno (PE2) que tiene
  - (a) una densidad menor de 940 kg/m<sup>3</sup>, y/o

(b) un caudal de fundido  $MRF_2$  (190 °C) de 0,5 a 30 g/10 minutos,

con la condición de que el polietileno (PE2) difiera del polietileno (PE) en densidad y/o caudal de fundido.

10. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliolefina (PO) tiene

- 5 (a) un módulo de tracción de al menos 900 MPa,  
y/o  
(b) resistencia al impacto a 23 °C de al menos 10 kJ/m<sup>2</sup>,  
(c) un coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL) obtenido en un intervalo de temperatura de -30 a +80 °C de no más de 100 µm/mK.

10 11. Artículo de automoción que comprende una composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.

12. Artículo de automoción de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el artículo de automoción es un artículo de automoción para exterior.

15 13. Proceso para la preparación de la composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 10 por medio de extrusión del copolímero (HECO) de propileno heterofásico, el polietileno (PE) y opcionalmente la carga inorgánica (F) y el polietileno (PE2), en un extrusor.

14. Proceso de la reivindicación 13, en el que el copolímero (HECO) de propileno heterofásico se obtiene produciendo polipropileno (PP) en un reactor, transfiriendo dicho polipropileno (PP) en un reactor posterior, en el que en presencia del polipropileno (PP) se produce el copolímero (E) de propileno elastomérico.