

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 902**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2013 PCT/EP2013/056997**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13150057**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2013 E 13714630 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2834300**

54 Título: **Poliolefinas termoplásticas de alto flujo con rendimiento mecánico equilibrado y baja retracción y CLTE**

30 Prioridad:

05.04.2012 EP 12163287

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

04.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ECKMAYR, RENATE;
GRESTENBERGER, GEORG y
POTTER, GREGORY**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 610 902 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

Poliiolefinas termoplásticas de alto flujo con rendimiento mecánico equilibrado y baja retracción y CLTE

La presente invención se refiere a una composición de poliolefina termoplástica (TPO) que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) entre 30 y 100 g/10 min medido conforme a la norma ISO 1133, al uso de dicha composición de poliolefina termoplástica (TPO) para la producción de artículos moldeados por inyección, por ejemplo piezas de automoción, y artículos moldeados por inyección preparados mediante el uso de la composición de poliolefina termoplástica (TPO).

El polipropileno es el material de elección en muchas aplicaciones, ya que puede adaptarse a los propósitos específicos necesarios. Por ejemplo, los polipropilenos heterofásicos, es decir, las poliolefinas termoplásticas (TPO), se usan ampliamente en la industria del automóvil, por ejemplo en el parachoques, el panel lateral del ajuste, el panel del eje de balancín y las aplicaciones del guardabarros. En las aplicaciones exteriores del automóvil, la retracción y la dilatación térmica de un polímero son de gran importancia. Mientras que la retracción influye sobre el procesamiento de una pieza, especialmente en el moldeo por inyección, el coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) es importante durante la vida útil de la pieza. En particular, el coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) determina la anchura mínima de separación entre dos partes adyacentes, que normalmente están hechas de diferentes materiales. Con el fin de evitar grandes anchuras de separación y tensiones altas en las partes adyacentes, el coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) debería ser tan bajo como sea posible.

En la técnica, se han hecho varios intentos para reducir la retracción, así como el coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) en compuestos automotrices, por ejemplo mediante la incorporación de cargas inorgánicas en el material polimérico. Por ejemplo, el documento EP1477525 A1 se refiere a una composición de poliolefina que comprende un copolímero de propileno heterofásico y una pequeña cantidad de carga inorgánica que tiene un equilibrio mejorado de estabilidad dimensional térmica y resistencia al impacto a temperaturas tanto por encima como por debajo de la temperatura ambiente. Del mismo modo, el documento WO 2010/006999 A1 se refiere a composiciones de poliolefinas que comprenden un copolímero de propileno heterofásico, una carga inorgánica, un elastómero de etileno/alfa-olefina y al menos dos agentes de alfa-nucleación diferentes. El documento US 5.854.328 A se refiere a una composición que comprende un elastómero de poliolefina y, preferentemente, talco. El documento WO 2004/026957 A1 se refiere a composiciones de poliolefina que comprenden cantidades elevadas de cargas inorgánicas.

Sin embargo, las composiciones descritas tienen la desventaja de que los materiales obtenidos pueden sufrir una tenacidad deficiente, mal aspecto y dificultades en el procesamiento. Cabe destacar además que el peso de las partes obtenidas aumenta considerablemente mediante la incorporación de tales cargas inorgánicas. Además, para minimizar la necesidad de incorporación de la carga, el propio polímero debería presentar una estabilidad dimensional alta.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar una composición de poliolefina de bajo coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE), retracción baja y un peso bastante bajo, sin comprometer las propiedades mecánicas de dicha composición.

Los objetos anteriores y otros se resuelven aportando una composición de poliolefina termoplástica (TPO) que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) entre 30 y 100 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ISO 1133, que comprende

- a) una fase de matriz (M) que comprende, preferentemente, un homopolímero de propileno (H-PP) y/o copolímero de propileno (R-PP), y
- b) una fase dispersa (D) que comprende, preferentemente, un copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP), en el que la composición comprende 20 % en peso a 45 % en peso, basado en el peso total de Composición, de una fracción soluble en xileno frío (XCS) que tiene

(i) la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) tiene

- (i-a) un contenido de etileno en el intervalo de 40 % en peso a 60 % en peso, y
- (i-b) una viscosidad intrínseca (IV) inferior a 1,5 dl/g medida de acuerdo con la norma ISO 1628, y

(ii) la relación entre la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) y la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de xileno soluble en frío (XCS)/[XCI] de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) está en el intervalo de 0,75 a 1,35.

En una realización preferida, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con la presente invención está α -nucleada.

La expresión "composición de poliolefina termoplástica (TPO)", tal como se utiliza en la presente invención, se refiere a una composición que comprende polipropileno (semi)cristalino y un elastómero. Existen dos tipos de TPO que difieren esencialmente en su método de preparación. El primero, que se denomina habitualmente "TPO de grado compuesto", se fabrica mezclando físicamente un polipropileno (semi)cristalino con un elastómero. El segundo, que se denomina habitualmente "TPO de grado de reactor" se prepara polimerizando primero propileno hasta un polipropileno (semi)cristalino y, después, polimerizando componentes elastómeros, tales como etileno y propileno, en presencia del polipropileno (semi)cristalino. En cualquier caso, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con esta invención comprende un homopolímero de propileno (H-PP) o copolímero de propileno (R-PP) como una matriz de polipropileno y dispersado en la misma un copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP). Por tanto, la fase de matriz (M) contiene inclusiones (finamente) dispersas que no forman parte de la fase matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP). El término inclusión indica que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro de la composición de poliolefina termoplástica (TPO), dichas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza de barrido.

En la primera aproximación, la fracción de xileno soluble en frío (XCS) se puede ver como la fracción de caucho, es decir, como el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP), mientras que la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) está dominada por la fase de matriz (M). Esto se debe a que el homopolímero de propileno (H-PP) y/o el copolímero de propileno (R-PP) que forman la fase de matriz (M) son semi(cristalinos) y, por lo tanto, únicamente poco solubles en xileno frío. Por otra parte, el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) es casi exclusivamente soluble en xileno frío. Por consiguiente, la mayoría de las características definidas en el presente documento para la fase de matriz (M) son igualmente aplicables para la fracción de xileno insoluble en frío (XCI). Por ejemplo, la viscosidad intrínseca (IV), el índice de fluidez MFR₂ y el contenido de propileno de la fase de matriz (M) y la fracción insoluble en frío (XCI) se consideran iguales a lo largo de la invención, si no se indica de otro modo. A su vez, se considera que la viscosidad intrínseca (IV) y el contenido de etileno de la fracción soluble en frío de xileno (XCS) y el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) se consideran también iguales a lo largo de la invención, si no se indica de otro modo.

La fase de matriz (M) debe comprender un homopolímero de propileno (H-PP) y/o copolímero de propileno (R-PP). Preferentemente, la fase de matriz (M) comprende un homopolímero de propileno (H-PP). Más preferentemente, el componente principal de la fase de matriz (M) es el homopolímero de propileno (H-PP) y/o el copolímero de propileno (R-PP). La expresión "componente principal de la fase de matriz (M)" a lo largo de la presente invención indica que constituye al menos el 50 % en peso, más preferentemente al menos el 75 % en peso, aún más preferentemente al menos el 90 % en peso, todavía más preferentemente al menos el 95 % en peso, como al menos el 99 % en peso, de la fase de matriz (M). En una realización preferida, la fase de matriz es el homopolímero de propileno (H-PP) y/o el copolímero de propileno (R-PP).

La misma consideración se aplica para la fase dispersa (D). Por consiguiente, la fase dispersa (D) debe comprender un copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP). Más preferentemente, el componente principal de la fase dispersa (D) es el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP). La expresión "componente principal de la fase dispersa (D)" a lo largo de la presente invención indica que constituye al menos el 50 % en peso, más preferentemente al menos el 75 % en peso, aún más preferentemente al menos el 90 % en peso, todavía más preferentemente al menos el 95 % en peso, como al menos el 99 % en peso, de la fase dispersa. En una realización preferida, la fase dispersa (D) es el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP).

Los inventores de la presente invención descubrieron sorprendentemente que dicha composición de poliolefina termoplástica (TPO) tiene propiedades superiores comparadas con las composiciones conocidas en este campo técnico. A este respecto, se observa que los valores de viscosidad intrínseca típicamente bajos tienen un efecto perjudicial sobre las prestaciones mecánicas. Sin embargo, se ha descubierto que por debajo de 1,5 dl/g, para la fracción de xileno soluble en frío (XCS), es decir, para el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP), aumentando la cantidad de caucho a un intervalo de 30 % en peso a 50 % en peso (es decir, mediante una fracción de xileno soluble en frío (XCS) en el intervalo de 25 % en peso a 45 % en peso), basado en el peso total de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) y manteniendo la cantidad de monómeros de etileno del copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) en el intervalo entre 40 % en peso y 60 % en peso (es decir, contenido en etileno de la fracción de xileno soluble en frío (XCS) en el intervalo de 40 % en peso y 60 % en peso), basado en el peso total del copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) (es decir, basado en el peso total de la fracción de xileno soluble en frío (XCS)), se puede lograr un perfil de propiedades equilibrado. En particular, la retracción así como los valores del coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) son muy bajos sin comprometer las propiedades mecánicas, como la tenacidad y la rigidez.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de dicha composición de poliolefina termoplástica (TPO) para la producción de artículos moldeados por inyección, por ejemplo piezas de automoción. De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un artículo moldeado por inyección preparado usando dicha composición de poliolefina termoplástica (TPO). Realizaciones ventajosas de la presente invención se definen en las subreivindicaciones correspondientes.

5 Cuando se hace referencia a realizaciones preferidas o detalles técnicos de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) de la invención, debe entenderse que estas realizaciones preferidas o detalles técnicos también se refieren al uso inventivo de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) para la producción de artículos moldeados por inyección, por ejemplo partes de automoción y el artículo moldeado por inyección de la invención preparado utilizando la composición de poliolefina termoplástica (TPO) y viceversa (en la medida en que sea aplicable). Si, por ejemplo, se establece que la composición de poliolefina termoplástica (TPO) de la invención comprende 55 % en peso-75 % en peso, basado en el peso total de la composición, de una fase de matriz (M) también la composición de poliolefina termoplástica (TPO) del uso de la invención y el artículo moldeado por inyección de la invención comprende 55 % en peso-75 % en peso, basado en el peso total de la composición, de una fase de matriz (M).

15 Cuando se utiliza el término "que comprende" en la presente descripción y en las reivindicaciones, no excluye otros elementos específicos de importancia funcional mayor o menor. Para los propósitos de la presente invención, se considera que el término "que consiste en" es una realización preferida del término "que comprende". Si en adelante en el presente documento se define que un grupo comprende al menos un cierto número de realizaciones, también se debe entender que describe un grupo, que preferentemente consiste solo en estas realizaciones.

Siempre que se usan las expresiones "que incluye" o "que tiene", con estas expresiones se pretende que sean equivalentes a "que comprende" como se ha definido en lo que antecede.

Cuando se usa un artículo indefinido o definido cuando se hace referencia a un sustantivo singular, por ejemplo "un", "uno/una" o "el/la", esto incluye un plural de ese nombre a menos que se indique específicamente otra cosa.

20 De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición comprende 55 % en peso-70 % en peso de una fase de matriz (M) y/o 58 % en peso-75 % en peso de una fracción de xileno insoluble en frío (XCI). Los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición de poliolefina termoplástica (TPO).

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la fase de matriz (M) es un homopolímero de propileno.

25 Según otra realización de la presente invención, la fase de matriz (M) y/o la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) tiene/tienen un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de al menos 50 g/10 min, preferentemente entre 50 y 200 g/10 min, más preferentemente entre 80 y 200 g/10 min y, lo más preferentemente, entre 80 y 150 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ISO 1133.

30 El índice de fluidez (230 °C) y la viscosidad intrínseca (IV) son una medida indirecta del peso molecular y, por lo tanto, están interrelacionados entre sí, es decir, con un aumento del índice de fluidez, la viscosidad intrínseca baja. Por lo tanto, se prefiere, adicionalmente o alternativamente, que la fase de matriz (M) y/o la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) tiene/tienen una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la norma ISO 1628 por debajo de 1,5 dl/g, preferentemente entre 0,7 y 1,5 dl/g, más preferentemente entre 0,8 y 1,4 dl/g y, lo más preferentemente, entre 0,9 y 1,3.

35 Según otra realización de la presente invención, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) comprende de 30 a 45 % en peso del copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) y/o de 28 a 40 % en peso de una fracción de xileno soluble en frío (XCS). Los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición de poliolefina termoplástica (TPO).

40 De acuerdo con otra realización más de la presente invención, el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) y/o las fracciones de xileno solubles en frío (XCS) tiene/tienen un contenido de etileno en el intervalo de 40 % en peso-65 % en peso, como en el intervalo de 40 % en peso a 60 % en peso, preferentemente en el intervalo de 40 % en peso a 55 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 45 % en peso-55 % en peso y aún más preferentemente en el intervalo de 45 % en peso-50 % en peso, basado en el peso total del copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP).

45 De acuerdo con una realización de la presente invención, el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) es un caucho de copolímero de etileno-propileno o etileno-1-octeno. En una realización preferida, el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) es un caucho de copolímero de etileno-propileno.

50 De acuerdo con una realización de la presente invención, el copolímero de caucho de etileno- α -olefina C₃-C₈ (EOP) y/o las fracciones de xileno solubles en frío (XCS) tiene/tienen una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la norma ISO 1628 entre 0,7 y 1,5 dl/g, preferentemente entre 0,8 y 1,4 dl/g, y, lo más preferentemente, entre 0,9 y 1,4 dl/g.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) está exenta de carga inorgánica, como la carga seleccionada del grupo que consiste en talco, wollastonita, mica, creta y

mezclas de los mismos.

Según otra realización de la presente invención, la composición tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) entre 30 y 100 g/10 min, preferentemente entre 30 y 90 g/10 min y, más preferentemente, entre 40 y 80 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ISO1133. De acuerdo con una realización de la presente invención, la relación entre la viscosidad intrínseca (IV) de la fase de matriz (M) y la viscosidad intrínseca (IV) del copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) ([M]/[EOP]) y/o la relación entre la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) y la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de xileno soluble en frío (XCS) ([XCS]/[XCI]) está en el intervalo de 0,75 a 1,35, como en el intervalo de 0,75 a 1,30, más preferentemente está en el intervalo de 0,0 a 1,30, aún más preferible en el intervalo de 0,80 a 1,20. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) es una composición de poliolefina termoplástica de calidad de reactor (TPOr).

La presente invención se describe a continuación con más detalle:

Como se ha mencionado anteriormente, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) se utilizará en particular en el campo de las aplicaciones automotrices. En esta área hay una tendencia a los artículos más grandes. El problema de tales artículos es que se requieren altas presiones durante la fabricación. Para reducir la presión, la fluidez del material usado debe ser bastante baja. Por consiguiente, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) de la presente invención deberá tener un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) entre 30 y 100 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ISO 1133. Por ejemplo, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) entre 30 y 100 g/10 min, preferentemente entre 30 y 90 g/10 min y, lo más preferentemente entre 40 y 80 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ISO 1133.

Como se mencionó anteriormente, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) de la presente invención se caracteriza por buenas propiedades mecánicas. Por consiguiente, se prefiere que la composición de poliolefina termoplástica (TPO) tenga un módulo de flexión de al menos 850 MPa, más preferentemente de al menos 970 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 850 a 1.300 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 980 a 1.200 Pa. El método de medición del módulo de flexión se define en la sección de ejemplo.

Además, también el impacto debe ser bastante alto. Por consiguiente, se aprecia que la composición de poliolefina termoplástica (TPO) tiene una resistencia al impacto de Charpy a 23 °C de al menos 5 kJ/m², más preferentemente de al menos 6 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 5 a 30 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 6 a 20 kJ/m² y/o tiene una resistencia al impacto a -20 °C de al menos 2,2 kJ/m², más preferentemente de al menos 3,0 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 2,2 a 10 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 3,0 a 9 kJ/m². El método de medición de la resistencia al impacto se define en la sección de ejemplo.

Con respecto a la dilatación térmica, se prefiere que la composición de poliolefina termoplástica (TPO) tenga un coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) realizado en un intervalo de temperatura de -30 a +80 °C por debajo de 100 μ m/K, más preferentemente por debajo de 96 μ m/K, aún más preferentemente por debajo de 94 μ m/K y, aún más preferentemente, por debajo de 92 μ m/K. Por ejemplo, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) tiene un coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) realizado en un intervalo de temperatura de -30 a +80 °C en el intervalo de 70 a 100 μ m/K, más preferentemente en el intervalo de 78 a 96 μ m/K, aún más preferentemente en el intervalo de 80 a 94 μ m/K y, aún más preferentemente, en el intervalo de 82 a 92 μ m/K.

Adicionalmente o de forma alternativa, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) tiene un coeficiente de dilatación lineal (CLTE) realizado en un intervalo de temperatura de +23 a +80 °C por debajo de 110 μ m/K, más preferentemente por debajo de 108 μ m/K, aún más preferentemente por debajo de 106 μ m/K y, lo más preferentemente, por debajo de 104 μ m/K. Por ejemplo, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) tiene un coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) realizado en un intervalo de temperatura de +23 a +80 °C en el intervalo de 80 a 110 μ m/K, aún más preferentemente en el intervalo de 82 a 108 μ m/K, aún más preferentemente en el intervalo de 84 a 106 μ m/K y, lo más preferentemente, en el intervalo de 86 a 104 μ m/K. El método de medición del coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) se define en la sección de ejemplo.

Con respecto a la retracción, se prefiere que la composición de poliolefina termoplástica (TPO) tenga una retracción en especímenes de 60 x 60 x 2 mm realizados a través del flujo por debajo de 1,0 %, más preferentemente por debajo de 0,95 %, aún más preferentemente por debajo de 0,9 % y, lo más preferentemente, por debajo de 0,85 %. Por ejemplo, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) tiene una retracción en especímenes de 60 x 60 x 2 mm realizados en flujo en el intervalo de 0,5 a 1,0 %, aún más preferentemente en el intervalo de 0,55 a 0,95 %, aún más preferentemente en el intervalo de 0,6 a 0,9 % y, lo más preferentemente, en el intervalo de 0,65 a 0,85 %.

Adicionalmente o de forma alternativa, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) tiene una retracción en especímenes de 60 x 60 x 2 mm realizados a través del flujo por debajo de 0,9 %, más preferentemente por debajo de 0,85 %, aún más preferentemente por debajo de 0,8 % y, lo más preferentemente, por debajo de 0,75 %. Por

ejemplo, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) tiene una retracción en especímenes de 60 x 60 x 2 mm realizados en flujo en el intervalo de 0,5 a 0,9 %, aún más preferentemente en el intervalo de 0,55 a 0,85 %, aún más preferentemente en el intervalo de 0,6 a 0,8 % y, lo más preferentemente, en el intervalo de 0,65 a 0,75 %.

Además, debe observarse que las propiedades anteriores se obtienen, preferentemente, sin incorporar cargas inorgánicas en el material polimérico. Por consiguiente, el peso de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) de la presente invención se reduce, considerablemente, en comparación con composiciones que comprenden carga inorgánica.

Por tanto, en una realización, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) está exenta de carga inorgánica, como la carga seleccionada del grupo que consiste en talco, wollastonita, mica, creta y mezclas de los mismos. La carga se añade típicamente en montantes de al menos 5 % en peso. Por lo tanto, si se dice que la composición de poliolefina termoplástica (TPO) está exenta de cargas inorgánicas, esto no significa que los aditivos, que también se usan como cargas, y también para otros propósitos como, por ejemplo, agentes nucleantes, no pueden estar presentes. En otras palabras, si, por ejemplo, se usa talco para que actúe como agente de nucleación y, por lo tanto, se usa en una cantidad que no es activa como carga, sino solo como agente de nucleación, se considera que la composición de poliolefina termoplástica (TPO) está "libre de carga inorgánica". Más precisamente, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) está "libre de carga inorgánica" si se utilizan cargas inorgánicas potenciales en cantidades en las que no pueden actuar como carga inorgánica, es decir, como un aditivo que mejora las propiedades de impacto de la composición. Por lo tanto, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) está "libre de carga inorgánica" si se utilizan cargas inorgánicas potenciales en cantidades por debajo de 5 % en peso, más preferentemente por debajo de 3 % en peso.

Como se mencionó anteriormente, en una realización preferida, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) es α -nucleada y, por lo tanto, puede contener un agente de α -nucleación.

En principio, puede usarse cualquier agente de α -nucleación. Ejemplos de agentes de nucleación α especialmente adecuados se seleccionan del grupo que consiste en

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o terc-butilbenzoato de aluminio, y
- (ii) dibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 dibencilidenosorbitol) y derivados de dibencilidenosorbitol sustituidos con alquilo C₁-C₈, tales como metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol (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)metileno]-nonitol, y
- (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo 2,2'-methylenebis (4, 6,-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio o aluminium-hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato],
- (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano (como se ha expuesto anteriormente), y
- (v) mezclas de los mismos.

Sin embargo, se prefiere seleccionar el agente de nucleación α en particular del grupo que consiste en

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o terc-butilbenzoato de aluminio,
- (ii) dibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 dibencilidenosorbitol) y derivados de dibencilidenosorbitol sustituidos con alquilo C₁-C₈, tales como metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 bis(dimetildibenciliden)sorbitol),
- (iii) derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol,
- (iv) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo 2,2'-methylenebis (4, 6,-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio o aluminium-hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato], como aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato] y Li-miristato (NA21),
- (v) derivados de trisamida-benceno, es decir, N-[3,5-bis-(2,2-dimetil-propionilamino)-fenil]-2,2-dimetil-propionamida,
- (vi) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, y
- (vii) mezclas de los mismos.

En una realización específica, se usan los agentes de nucleación α enumerados en (ii), (iii) o (iv) del párrafo anterior.

Estos aditivos están generalmente disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel.

El contenido en agente nucleante α de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) es, preferentemente, hasta 5,0 % en peso, por ejemplo por debajo de 5,0 % en peso o por debajo de 3,0 % en peso. En una realización preferida, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) contiene desde igual o menor que 0,0001 a igual o

menor que 1,0 % en peso, más preferentemente de 0,0005 a 1,0 % en peso, aún más preferentemente de 0,01 a 1,0 % en peso, de un agente de nucleación α , en particular seleccionado del grupo que consiste en dibencilidenosorbitol (por ejemplo 1,3:2,4 dibencilidensorbitol), derivado de dibencilidenosorbitol, preferentemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3: 2,4 di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano y mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente que la composición de poliolefina termoplástica (TPO) contenga un vinilcicloalcano, como polímero de vinilciclohexano (VCH) y/o polímero de vinilalcano. Dicho polímero se puede incorporar, por ejemplo, mediante la denominada tecnología BNT, que se menciona a continuación. En este caso, se prefiere especialmente que la composición de poliolefina termoplástica (TPO) comprenda igual o menor que 150 ppm, preferentemente de 30 a 150 ppm del agente de nucleación α .

La composición de poliolefina termoplástica (TPO) se prepara, preferentemente, polimerizando primero propileno en polipropileno ((semi)cristalino que actúa como la fase de matriz (M) en la TPO y, posteriormente, polimerizando componentes elastoméricos, tales como etileno y propileno, en presencia del polipropileno (semi)cristalino, obteniendo de este modo el caucho que se dispersa en la fase de matriz (M). En principio, el polipropileno que actúa como fase de matriz (M) también se puede mezclar físicamente con el caucho. Sin embargo, se ha observado que se obtiene una mejor dispersión del caucho (y, por lo tanto, se consiguen mejores propiedades mecánicas) cuando la composición de poliolefina termoplástica (TPO) se produce mediante un proceso de polimerización secuencial.

De acuerdo con esto, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) es, preferentemente, una composición de poliolefina termoplástica de calidad de reactor (TPOr).

Con independencia de si la poliolefina termoplástica (TPO) es una mezcla de reactor o una mezcla mecánica, el polipropileno para la fase de matriz (M) no está particularmente restringido y puede ser un homopolímero de propileno (H-PP), un copolímero de propileno (R-PP) o una mezcla de los mismos, como una mezcla de un homopolímero de propileno (H-PP) y un copolímero de propileno (R-PP). No obstante, se prefiere que la fase de matriz (M) sea un homopolímero de propileno (H-PP).

La expresión "homopolímero", tal como se utiliza en la presente invención, se refiere a un a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, en al menos 97 % en moles, preferentemente en al menos 98 % en peso, más preferentemente en al menos 99 % en peso, todavía más preferentemente en al menos 99,8 % en peso de unidades de propileno. En una realización preferida de la presente invención, solo son detectables las unidades de propileno en el homopolímero de propileno.

El homopolímero de propileno (H-PP) está caracterizado, preferentemente, por pequeñas cantidades de xileno soluble en frío. Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP) tenga una fracción soluble de xileno inferior a 4,0 % en peso, más preferentemente inferior a 3,0 % en peso, aún más preferentemente inferior a 2,0 % en peso. Los mismos valores se aplican a la fase de matriz (M) si está constituido únicamente por un homopolímero de propileno (H-PP).

Según la presente invención, la expresión "copolímero de propileno" y los términos elastómero, caucho, copolímero de caucho similar, definen diferentes realizaciones. Un "copolímero de propileno", igual que el homopolímero de propileno, es un polímero (semi)cristalino y, por tanto, contiene cantidades bastante bajas de productos de xileno solubles en frío (XCS), mientras que el elastómero o el caucho, como el copolímero de caucho según esta invención, contiene cantidades de solubles de xileno en frío (XCS). Más exactamente, el contenido de fracción de xileno soluble en frío (XCS) del "copolímero de propileno" no es mayor que 15 % en peso, más preferentemente no es mayor que 10 % en peso, mientras que el contenido de xileno soluble en frío (XCS) del elastómero o del caucho, al igual que el copolímero de caucho, es al menos 20 % en peso, más preferentemente es al menos 30 % en peso.

De acuerdo con esto, el copolímero de propileno (R-PP) tiene un contenido de xileno soluble en frío (XCS) de no más de 10 % en peso, más preferentemente de no más de 8,0 % en peso, como en el intervalo de 3,0 a 8,0 % en peso. Los mismos valores se aplican a la fase de matriz (M) si está constituido únicamente por un copolímero de propileno (R-PP). Por otra parte, en el caso de que la fase de matriz (M) sea una mezcla de un homopolímero de propileno (H-PP) y un copolímero de propileno (R-PP), el xileno soluble en frío (XCS) puede estar en el intervalo de 2,0 a 7,0 % en peso.

Cuando la fase de matriz (M) de propileno comprende un copolímero de propileno o es una mezcla de homopolímero de propileno y copolímero de propileno, el copolímero de propileno comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y α -olefinas de C_4 a C_{12} , en particular etileno y α -olefinas de C_4 a C_{10} , por ejemplo 1-buteno o 1-hexeno. El contenido de comonómero en la matriz de propileno es, en tal caso, preferentemente relativamente bajo, es decir, hasta 4,0 % en peso, más preferentemente de 0,1 a 3,0 % en peso, aún más preferentemente de 0,2 a 2,0 % en peso.

La fase de matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno y/o el copolímero de propileno, y/o la fracción de

xileno insoluble en frío (XCI) pueden tener un índice de fluidez (MFR₂ medido bajo una carga de 2,16 kg a 230 °C de acuerdo con la norma ISO 1133) de al menos 50 g/10 min. Preferentemente, la fase de matriz de homo- o copolímero de propileno (M) tiene un MFR₂ entre 50 y 200 g/10 min, más preferentemente entre 80 y 200 g/10 min y, lo más preferentemente, entre 80 y 150 g/10 min, medido según la norma ISO 1133.

- 5 La fase de matriz (M) de homo- o copolímero de propileno puede ser unimodal o multimodal, como bimodal. Sin embargo, se prefiere que la fase de matriz (M) de homo- o copolímero de propileno (M) sea unimodal.

- 10 Cuando la fase de matriz (M) es unimodal con respecto a la distribución del peso molecular, puede prepararse en un proceso de etapa única, por ejemplo un proceso en suspensión o en fase gaseosa en un reactor en suspensión o en fase gaseosa. Preferentemente, la fase de matriz (M) unimodal se polimeriza como una polimerización en suspensión. De forma alternativa, la matriz unimodal puede producirse en un proceso de múltiples etapas usando, en las condiciones del proceso de cada etapa, que dan lugar a propiedades poliméricas similares.

Cuando la fase de matriz (M) comprende dos o más polímeros de propileno diferentes, estos pueden ser polímeros con diferentes constituyentes monoméricos y/o con diferentes distribuciones de peso molecular. Estos componentes pueden tener composiciones de monómeros y tacticidades idénticas o diferentes.

- 15 Por tanto, la fase de matriz (M) puede prepararse mediante diversos procesos, por ejemplo, en una sola etapa o múltiples etapas, mediante dichos métodos de polimerización como polimerización en suspensión, polimerización en fase gaseosa, polimerización de volumen, polimerización en solución o una combinación de las mismas.

La preparación de la fase de matriz (M) también puede incluir el uso de un catalizador conocido por los expertos en la técnica, tal como un catalizador de metaloceno o un catalizador de Ziegler-Natta.

- 20 La fase de matriz (M) está presente en la composición de poliolefina termoplástica (TPO) en una cantidad de 50 a 70 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina termoplástica (TPO). Preferentemente, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) comprende la fase de matriz (M) en una cantidad de 55 a 70 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina termoplástica (TPO). Por ejemplo, la fase de matriz (M) está presente en la composición de poliolefina termoplástica (TPO) en una cantidad de 60 a 70 % en peso, preferentemente en una cantidad de 62,5 a 70 % en peso y, lo más preferentemente, en una cantidad de 65 a 70 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina termoplástica (TPO).

- 30 La cantidad de fracción de xileno insoluble en frío (XCI) tiende a ser más alta que la fase de matriz (M) en la composición de poliolefina termoplástica (TPO). Por consiguiente, se prefiere que la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) esté en el intervalo de 55 a 80 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 60 a 75 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 63 a 71 % en peso.

- 35 Adicionalmente o alternativamente, que la fase de matriz (M) y/o la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) tiene/tienen una viscosidad intrínseca (IV) de acuerdo con la norma ISO 1628 con decalina como disolvente por debajo de 1,5 dl/g, preferentemente entre 0,7 y 1,5 dl/g, más preferentemente entre 0,8 y 1,4 dl/g, más preferentemente, entre 0,9 y 1,3 dl/g y, lo más preferentemente, entre 1 y 1,2 dl/g.

La composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con la invención comprende además una fase dispersa (D) que comprende, preferentemente, un copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP).

En el contexto de la invención, los términos "caucho" y "elastómero" se usan sinónimamente.

- 40 Un aspecto importante de la presente invención es que el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) y, por lo tanto, la fracción de xileno soluble en frío (XCS) está presente en la composición de poliolefina termoplástica (TPO) en cantidades bastante altas. Se ha observado que con cantidades bajas del copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP), es decir, de la fracción soluble en frío de xileno (XCS), la mejora deseada del coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) y/o la retracción no se puede conseguir.

- 45 De acuerdo con lo anterior, se prefiere que la composición de poliolefina termoplástica (TPO) comprenda el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) en una cantidad de 30 a 50 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina termoplástica (TPO). En una realización preferida de la presente invención, el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) está presente en la composición de poliolefina termoplástica (TPO) en una cantidad de 30 a 45 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina termoplástica (TPO). Por ejemplo, el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) está presente en la composición de poliolefina termoplástica (TPO) en una cantidad de 30 a 40 % en peso, preferentemente en una cantidad de 30 a 37,5 % en peso y, lo más preferentemente, en una cantidad de 30 a 35 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina termoplástica (TPO).

La cantidad de fracción de xileno soluble en frío (XCS) tiende a ser menor que el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) en la composición de poliolefina termoplástica (TPO). Por consiguiente, se prefiere que la fracción de xileno soluble en frío (XCS) de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) esté en el intervalo de 20 a 45 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 25 a 40 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 29 a 37 % en peso.

Adicionalmente o de forma alternativa, la relación en peso del copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) y la fase de matriz (M) [(EOP)/(M)] es inferior a 1,0, más preferentemente inferior a 0,9, aún más preferentemente en el intervalo de 0,3 a por debajo de 1,0, aún más preferentemente en el intervalo de 0,4 a 0,9, aún más preferentemente en el intervalo de 0,4 a 0,8 o en el intervalo de 0,4 a 0,7.

Un requisito adicional de la presente invención es que el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP), es decir la fracción soluble de xileno soluble en frío (XCS), contiene una cantidad bastante alta de monómeros de etileno.

En particular, se requiere que el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) y/o la fracción de xileno soluble en frío (XCS) contiene(n) entre 40 % en peso a 65 % en peso, como entre 40 % en peso a 60 % en peso, de etileno, basado en el peso total del caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) y la fracción de xileno soluble en frío de xileno (XCS), respectivamente.

Preferentemente, el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) y/o la fracción de xileno soluble en frío (XCS) tiene(n) un contenido de etileno en el intervalo de 40 % en peso a 55 % en peso, preferentemente en el intervalo de 45 % en peso a 55 % en peso y, más preferentemente, en el intervalo de 45 % en peso-50 % en peso, basado en el peso total del caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) y la fracción de xileno soluble en frío de xileno (XCS), respectivamente.

En consecuencia, se prefiere que el contenido del comonómero de α -olefina con de 3 a 8 átomos de C, es decir, la fracción de xileno soluble en frío (XCS), varía de 35 % en peso a 60 % en peso, como del 40 % en peso al 60 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 45 % en peso a 60 % en peso, preferentemente en el intervalo de 45 % en peso a 55 % en peso, basado en el peso total del copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP), es decir, la fracción de xileno soluble en frío (XCS).

Preferentemente, los comonómeros se seleccionan del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-pentano y 1-octeno. Más preferentemente, se usa propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, como comonómero para el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP). En una realización, el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) es un caucho de etileno-propileno (EPR).

Un importante requisito de la presente invención es que el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) tiene un peso molecular promedio en peso equilibrado. Se forman partículas pequeñas en el caso de que la matriz y la fase elastomérica tengan un peso molecular similar. Se prefieren generalmente partículas pequeñas, porque esto mejora las propiedades generales de la composición de poliolefina termoplástica (TPO). Sin embargo, en la presente invención, la matriz tiene, por tendencia, un índice de fluidez elevado y, por lo tanto, un peso molecular promedio en peso bastante bajo. Por consiguiente, también el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) debe tener un peso molecular promedio en peso bajo con el fin de obtener partículas pequeñas. Por otro lado, esto significaría en el presente caso una intensa reducción del peso molecular promedio en peso bajo para el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP), que tiene un impacto negativo sobre las propiedades mecánicas de la composición de poliolefina termoplástica general (TPO). Por consiguiente, la viscosidad intrínseca debe elegirse cuidadosamente.

Los bajos valores de viscosidad intrínseca (IV) reflejan un peso molecular promedio bajo. Por lo tanto, se aprecia que el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) y/o la fracción de xileno soluble en frío (XCS) tiene/tienen una viscosidad intrínseca (IV) por debajo de 1,5 dl/g.

Por ejemplo, el copolímero de caucho de etileno- α -olefina C₃-C₈ (EOP) y/o la fracción de xileno soluble en frío (XCS) tiene/tienen una viscosidad intrínseca (IV) entre 0,7 y 1,5 dl/g, preferentemente entre 0,8 y 1,5 dl/g, más preferentemente, entre 0,9 y 1,4 dl/g.

Con respecto a la viscosidad intrínseca, se aprecia que un requisito específico de la presente invención es que la composición de poliolefina termoplástica (TPO) comprende la fase de matriz (M) y el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP), de modo que se alcanza una relación específica de viscosidad intrínseca. Más precisamente, la relación de la viscosidad intrínseca (IV) de la fase de matriz (M) y la viscosidad intrínseca (IV) del copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) ([M]/[EOP]) en la composición de poliolefina termoplástica (TPO) deberá estar en el intervalo de 0,75 a 1,35, como en el intervalo de 0,75 a 1,30. Por ejemplo, la relación entre la viscosidad intrínseca (IV) de la fase de matriz (M) y la viscosidad intrínseca (IV) del copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) en la composición de poliolefina termoplástica (TPO) [M]/[EOP] está en el intervalo de

0,80 a 1,20, preferentemente en el intervalo de 0,90 a 1,20.

5 En consecuencia, se prefiere adicionalmente o de forma alternativa que la relación de la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) y la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de xileno soluble en frío (XCS) ([XCS]/[XCI]) de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) está en el intervalo de 0,75 a 1,35, como en el intervalo de 0,75 a 1,30, más preferentemente en el intervalo de 0,80 a 1,20, aún más preferible en el intervalo de 0,90 a 1,20.

El copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) puede prepararse usando catalizadores a base de titanio, vanadio o metalloceno capaces de polimerizar fácilmente cauchos en condiciones de proceso típicas mediante procesos de polimerización conocidos, tales como polimerización en solución, suspensión y en fase gaseosa.

10 La forma en que se producen la composición de poliolefina termoplástica (TPO) que comprende la fase de matriz (M) de homo- o copolímero de propileno y el copolímero de caucho de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) como fase dispersa no es crítica para la presente invención. Pueden producirse mediante mezclado en fusión convencional de los componentes individuales, es decir, el homopolímero de propileno (H-PP) y/o el copolímero de propileno (R-PP) de la fase de matriz (M) y el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP), mediante
15 "mezcla en reactor", mediante combinaciones de estos dos procedimientos u otros medios que logran una buena dispersión del copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) en la fase de matriz (M).

Preferentemente, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) se produce mediante "mezcla del reactor" mediante un proceso de polimerización de múltiples etapas, tal como polimerización en volumen, polimerización en fase gaseosa, polimerización en suspensión, polimerización en solución o combinaciones de los mismos usando
20 catalizadores convencionales. Estos procesos son bien conocidos para los expertos en la técnica.

En una realización preferida de la presente invención, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) es una composición de poliolefina termoplástica de grado de reactor (TPOr).

25 Un proceso preferido es una combinación de reactor(es) de bucle de suspensión en volumen y reactor(es) de fase gaseosa. El homopolímero de propileno (H-PP) y/o el copolímero de propileno (R-PP) de la fase de matriz (M) se pueden preparar en uno o dos reactores de bucle o en una combinación de reactor en bucle y de fase gaseosa. El polímero producido de este modo se transfiere a otro reactor y se polimeriza la fase dispersa (D) que comprende, preferentemente, el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP). Preferentemente, esta etapa se realiza en una polimerización en fase gaseosa.

30 Un catalizador adecuado para la polimerización de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) es cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno que es capaz de polimerizar y copolimerizar propileno y comonómeros a una temperatura de 40 a 110 °C y a una presión de 10 a 100 bares. Ziegler-Natta así como catalizadores de metalloceno son catalizadores adecuados. Un experto en la técnica es consciente de las diversas posibilidades de producir tales composiciones de poliolefina termoplástica (TPO) y descubrirá simplemente un procedimiento adecuado para producir composiciones de poliolefina termoplástica (TPO) adecuadas que se usan
35 en la presente invención.

Más precisamente, el primer reactor (R1) es, preferentemente, un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque discontinuo continuo o simple o reactor de bucle que funcione a granel o en suspensión. Granel 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 de suspensión (SR) es, preferentemente, un reactor de bucle (a granel) (LR).
40 (LR).

El segundo reactor (R2) y otro reactor opcional son, preferentemente, reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor mecánicamente mezclado o de lecho fluido. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluido, preferentemente, con un agitador mecánico.
45

Así, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), como el reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2) y cualquier otro reactor son reactores de fase gaseosa (GPR). Si es necesario antes del reactor de suspensión (SR), se coloca un reactor de prepolimerización.

50 Un proceso de múltiples etapas preferente es un proceso de "fase gaseosa-de bucle", como el desarrollado por Borealis A/S, Denmark (conocido como tecnología BORSTAR[®]) descrito, por ejemplo, en la literatura de patentes, tal como en los documento EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o WO 00/68315.

Otro proceso de fase gas de suspensión adecuado es el proceso Spheripol® de Basell.

Preferentemente, en el presente proceso para producir la poliolefina termoplástica (TPO) como se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), de la etapa (a) puede ser como sigue:

- 5
- la temperatura está en el intervalo de 40 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, como de 68 a 90 °C,
 - la presión está comprendida entre 20 bares y 80 bares, preferentemente entre 40 bares y 70 bares,
 - se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

Posteriormente, la mezcla de reacción se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-1), con lo que las condiciones son, preferentemente, las siguientes:

- 10
- la temperatura está en el intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
 - la presión está comprendida entre 5 bares y 50 bares, preferentemente entre 15 bares y 35 bares,
 - se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

La condición en cualquier reactor adicional es similar al segundo reactor (R2).

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

- 15
- En una realización del proceso para producir la poliolefina termoplástica (TPO), el tiempo de residencia en el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), está en el intervalo de 0,2 a 4 horas, por ejemplo de 0,3 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en el (los) reactor(es) de fase gaseosa será, generalmente, de 0,2 a 6,0 horas, como de 0,5 a 4,0 horas.

- 20
- Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor (R1), es decir, en el reactor de suspensión (SR), como en el reactor de bucle (LR) y/o como modo condensado en el reactor(es) de fase gaseosa (GPR).

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

- 25
- En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como polimerización en suspensión a granel en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad menor de otros reactivos y, opcionalmente, componentes inertes disueltos en el mismo.

La reacción de prepolimerización se lleva a cabo típicamente, a una temperatura, de 0 a 50 °C, preferentemente de 10 a 45 °C, y, más preferentemente, de 15 a 40 °C.

- 30
- La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. De este modo, la presión puede ser de 20 a 100 bares, por ejemplo de 30 a 70 bares.

- 35
- Los componentes de catalizador se introducen, preferentemente, todos en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalítico sólido (i) y el cocatalizador (ii) pueden alimentarse por separado, es posible que solo una parte del cocatalizador sea introducida en la etapa de prepolimerización y la parte restante en etapas de polimerización posteriores. También en tales casos, es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización que se obtenga una reacción de polimerización suficiente.

- 40
- Es posible añadir otros componentes también a la etapa de prepolimerización. De este modo, se puede añadir hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como se conoce en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de prepolimerización y parámetros de reacción está dentro de la experiencia en la técnica.

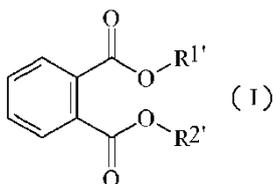
- 45
- De acuerdo con la invención, la poliolefina termoplástica (TPO) se obtiene, preferentemente, por un proceso de polimerización secuencial, como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador de Ziegler-Natta y, opcionalmente, un donante externo, preferentemente un sistema catalizador que comprende tres componentes, a saber como componente (i) un procatalizador de Ziegler y,

opcionalmente, como componente (ii) un cocatalizador organometálico y como componente (iii) un donante externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb), preferentemente representado por la fórmula (IIIa).

A continuación, el catalizador usado se define con más detalle.

El procatalizador utilizado según la invención se prepara mediante

- 5 a) hacer reaccionar un aducto en aerosol cristalizado o emulsión solidificada de $MgCl_2$ y un alcohol C_1-C_2 con $TiCl_4$
 b) hacer reaccionar el producto de la etapa a) con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



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

- 15 El procatalizador se produce tal como se define, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566. El contenido de estos documentos se incluye en el presente documento por referencia.

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

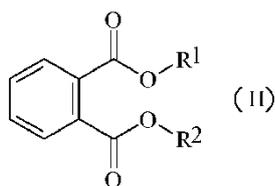
- 20 El aducto, que se funde primero y luego se cristaliza con aerosol o solidifica en emulsión, se utiliza como vehículo de catalizador.

En la siguiente etapa, el aducto cristalizado en aerosol o solidificado en emulsión de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la 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 vehículo titanizado, seguido de las etapas de

- añadir a dicho vehículo titanizado

- 25 (i) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo R^1 y R^2 , independientemente, al menos un alquilo C_5 , como al menos un alquilo C_8 ,
 o, preferentemente
 (ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo R^1 y R^2 iguales y siendo al menos un alquilo C_5 , como al menos un alquilo C_8 ,
 30 o, más preferentemente
 (iii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste en ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), di-iso-decilftalato (DIDP) y ftalato de ditridecilo (DTDP), aún más preferentemente el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es un ftalato de dioctilo (DOP), como di-iso-octilftalato o ftalato de dietilhexilo,
 en particular, ftalato de dietilhexilo,
 35 para formar un primer producto,

- someter dicho primer producto a condiciones adecuadas de transesterificación, es decir, a una temperatura superior a $100\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente entre 100 y $150\text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente entre 130 y $150\text{ }^\circ\text{C}$, de manera que dichos metanol o etanol se transesterifica con dichos grupos éster de dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar, preferentemente, al menos un 80% en moles, más preferentemente 90% en moles, más preferentemente 95% en moles, de un ftalato de dialquilo de fórmula (II)
- 40



siendo R¹ y R² metilo o etilo, preferentemente de 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)).

5 El aducto de la fórmula MgCl₂*nROH, en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, está, en una realización preferente, fundido y, a continuación, el fundido se inyecta, preferentemente, por un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, por lo que el aducto se cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 87/07620.

10 Este aducto cristalizado se utiliza, preferentemente, como el vehículo catalizador y se hace reaccionar con el procatalizador útil en la presente invención como se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

A medida que el residuo del catalizador se elimina por extracción, se obtiene un aducto del vehículo titanizado y el donante interno se obtiene, en el que el grupo que deriva del alcohol de éster ha cambiado.

En caso de que quede suficiente titanio en el vehículo, actuará como un elemento activo del procatalizador.

15 De lo contrario la titanización se repite después del tratamiento anterior con el fin de garantizar una concentración de titanio suficiente y, por tanto, la actividad.

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

20 Más preferentemente, el procatalizador utilizado según la invención, se ha producido utilizando etanol como el alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como el ftalato de dialquilo de fórmula (I), dando ftalato de dietilo (DEP) como el compuesto donante interno.

Aún más preferentemente, el catalizador utilizado según la presente invención es el catalizador como se describe en la sección de ejemplo, especialmente con el uso de dioctilftalato como dialquifftalato de fórmula (I).

25 Para la producción de la poliolefina heterofásica (TPO) según la presente invención, el sistema catalizador utilizado comprende, preferentemente, además del procatalizador especial de Ziegler-Natta, un cocatalizador organometálico como componente (ii).

Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste en trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

30 El componente (iii) del sistema catalizador utilizado es un donante externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb). La fórmula (IIIa) se define por



en la que R⁵ 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.

En particular, se prefiere que R⁵ se selecciona del 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



en la que R^x y R^y pueden ser los mismos o diferentes y representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

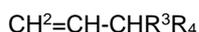
5 R^x y R^y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. En particular, se prefiere que R^x y R^y se seleccionen del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert.-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferentemente, tanto R^x como R^y son los mismos, aún más preferentemente tanto R^x como R^y son un grupo etilo.

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

Más preferentemente, el donante externo se selecciona del grupo que consiste en dicitopentildimetoxisilano [Si(OCH₂CH₃)₃(N(CH₂CH₃)₂)], dicitopentildimetoxisilano [Si(OCH₃)₂(ciclo-pentil)₂], diisopropildimetoxisilano [Si(OCH₃)₂(CH(CH₃)₂)₂] y mezclas de los mismos.

15 Si se desea, el procatalizador de Ziegler-Natta se modifica mediante polimerización de un compuesto de vinilo en presencia del sistema catalizador, que comprende el procatalizador especial de Ziegler-Natta (componente (i)), el donante externo (componente (iii)) y, opcionalmente, el cocatalizador (componente (ii)), en el que el compuesto de vinilo tiene la fórmula:



20 en la que R₃ y R₄ juntos forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros o, de forma independiente, representan un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. El catalizador modificado de este modo se utiliza para la preparación de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con la presente invención para conseguir la α-nucleación de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) (tecnología BNT).

25 La presente invención también proporciona artículos moldeados por inyección, como artículos (de automóviles), que comprenden al menos el 60 % en peso, más preferentemente al menos el 80 % en peso, aún más preferentemente al menos el 95 % en peso, como consistente en, la composición de poliolefina termoplástica (TPO) de la invención. De acuerdo con ello, la presente invención se refiere especialmente a artículos para automóviles, especialmente a interiores y exteriores de automóviles, tales como parachoques, laterales, asistentes de escalones, paneles de carrocería, alerones, tableros de instrumentos, revestimientos interiores, que comprenden al menos 60 % en peso, más preferentemente al menos 80 % en peso, aún más preferentemente al menos 95 % en peso, como consistente en, de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) de la invención.

La presente invención se describirá a continuación con mayor detalle mediante los ejemplos proporcionados a continuación.

Ejemplos

35 1. Definiciones/métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los ejemplos a continuación a menos que se defina lo contrario. Los **valores calculados** en el caso de que la poliolefina termoplástica (TPO) se produzca en un proceso secuencial de polimerización, es decir, en un primer y opcional segundo reactor se produce la fase de matriz (M) y en una etapa posterior, el copolímero de caucho (EOP), obteniéndose de este modo la poliolefina termoplástica (TPO):

Cálculo del contenido de comonomero del copolímero de caucho (EOP):

$$\frac{C(\text{TPO}) - w(\text{M}) \times C(\text{M})}{w(\text{EOP})} = C(\text{EOP})$$

en la que

45 w(M) es la fracción en peso [en % en peso] de la fase de matriz (M),
w(EPO) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de caucho (EOP),

C(M) es el contenido de comonomero [en % en peso] de la fase de matriz (M),
 C(TPO) es el contenido de comonomero [en % en peso] de la poliolefina termoplástica (TPO),
 C(EOP) es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] del copolímero de caucho (EOP).

Cálculo del contenido de xileno soluble en frío (XCS) del copolímero de caucho (EOP):

$$5 \quad \frac{XS(TPO) - w(M) \times XS(M)}{w(EOP)} = XS(EOP)$$

en la que

10 $w(M)$ es la fracción en peso [en % en peso] de la fase de matriz (M),
 $w(EOP)$ es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de caucho (EOP),
 $XS(M)$ es el contenido de xileno soluble en frío (XCS) [en % en peso] de la fase de matriz (M),
 $XS(TPO)$ es el contenido de xileno soluble en frío (XCS) [en % en peso] de la poliolefina termoplástica (TPO),
 $XS(EOP)$ es el contenido de xileno soluble en frío (XCS) calculado [en % en peso] del copolímero de caucho (EOP).

Cálculo del índice de fluidez MFR_2 (230 °C) del copolímero de caucho (EOP):

$$15 \quad MFR(EOP) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(TPO)) - w(M) \times \log(MFR(M))}{w(EOP)} \right]}$$

en la que

20 $w(M)$ es la fracción en peso [en % en peso] de la fase de matriz (M),
 $w(EOP)$ es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de caucho (EOP),
 $MFR(M)$ es el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) [en g/10 min] de la fase de matriz (M),
 $MFR(TPO)$ es el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) [en g/10 min] de la poliolefina termoplástica (TPO),
 $MFR(EOP)$ es el índice de fluidez MFR_2 calculado (230 °C) [en g/10 min] del copolímero de caucho (EOP).

Para el **cálculo de la viscosidad intrínseca (IV)** del copolímero de caucho (EOP) se puede utilizar la misma ecuación que para el índice de fluidez.

Quantificación del contenido de comonomero mediante espectroscopía FTIR

25 El contenido de comonomero se determina mediante espectroscopia de infrarrojos por transformada cuantitativa de Fourier (FTIR) después de la asignación básica calibrada a través de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C cuantitativa de una manera bien conocida en la materia. Las películas finas se prensan a un espesor de 250 μm y los espectros se registran en modo de transmisión.

30 En concreto, el contenido de etileno de un copolímero de polipropileno-co-etileno se determina usando el área del pico corregido basal de las bandas cuantitativas que se encuentran en 720-722 y 730-733 cm^{-1} . Los copolímeros de propileno-1-buteno se evaluaron a 767 cm^{-1} . Los resultados cuantitativos se obtienen sobre la base de la referencia al espesor de la película.

EI MFR_2 (230 °C) se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 (230 °C, carga de 2,16 kg).

EI MFR_2 (190 °C) se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 (190 °C, carga de 2,16 kg).

35 El contenido de xileno soluble en frío (XCS, % en peso) se determinó a 25 °C según ISO 16152; primera edición; 2005-07-01. La parte restante se considera como la fracción de xileno insoluble en frío (XCI).

La **viscosidad intrínseca** se midió según DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135 °C).

El módulo de flexión, la resistencia a la flexión y la resistencia a la mancha se determinaron en flexión de 3 puntos a 23 °C según la norma ISO 178 en barras de ensayo de 80 x 10 x 4 mm³ moldeadas por inyección de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2.

40 **Prueba del impacto de Charpy:** La resistencia al impacto con muesca de Charpy (Charpy NIS) se determinó según la ISO 179 2C/DIN 53453 a 23 °C, a 0 °C y a -20 °C mediante la utilización de especímenes de ensayo moldeadas

por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm) conforme a la norma ISO 294-1:1996.

Coefficiente de dilatación térmica lineal: El coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) se determinó de acuerdo con la norma ISO 11359-2: 1999 en trozos de 10 mm de longitud cortados de los mismos especímenes moldeados por inyección que se usaron para la determinación del módulo de flexión. La medición se realizó en un intervalo de temperaturas de -30 a +80 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. Además, la medición se realizó en un intervalo de temperatura de +23 a +80 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

Retracción: La retracción se midió de acuerdo con un patrón interno usando placas moldeadas por inyección de 60 x 60 x 2 mm. Las mediciones se realizaron después de la inyección y acondicionamiento a temperatura ambiente durante al menos 96 horas en la dirección del flujo y perpendicular a la dirección del flujo. Las siguientes condiciones se utilizaron para el moldeo por inyección: tiempo de inyección: 3 s, temperatura de fusión: 240 °C, temperatura del molde: 50 °C, presión de mantenimiento: de 73 a 23 bares en 10 etapas, tiempo de retención: 10 s, tiempo de enfriamiento: 20 s.

2. Ejemplos

Los ejemplos IE1 e IE2 se llevaron a cabo en un autoclave de 21,3 l equipado con válvulas de control para dosificar el reactor con monómeros, hidrógeno y para destellar. La dosificación de los monómeros y el hidrógeno en el reactor se controló mediante controladores de flujo y también mediante el control de la masa de sus respectivos depósitos. La temperatura de los reactores se controló mediante refrigeración/calentamiento de agua en la camisa doble alrededor de los reactores, incluyendo sensores tanto en la parte superior como en la parte inferior del reactor. Se utilizaron agitadores helicoidales con acoplamiento magnético para la mezcla eficaz dentro del reactor y las velocidades de agitación se pudieron variar durante el transcurso de la reacción. Todo el proceso se programó con anticipación, ejecutó y controló mediante ordenadores de estaciones de trabajo fuera de las cabinas del reactor.

Condiciones generales de la polimerización

El catalizador utilizado en el procedimiento de polimerización para los ejemplos IE1 e IE2 se ha producido como sigue: Primero, se suspendieron 0,1 mol de $MgCl_2 \cdot x EtOH$ en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a la temperatura de -15 °C y se añadieron 300 ml de $TiCl_4$ frío mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel. Después, la temperatura de la suspensión se aumentó lentamente a 20 °C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 moles de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se elevó a 135 °C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. A continuación, se añadieron otros 300 ml de $TiCl_4$ y se mantuvo la temperatura a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. A continuación, el componente catalizador sólido se filtró y se secó. El catalizador y su concepto de preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patentes EP491566, EP591224 y EP586390. El catalizador se prepolimerizó con vinilciclohexano en una cantidad para conseguir una concentración de 200 ppm de poli (vinilciclohexano) (PVCH) en el polímero final. Como co-catalizador se usó trietil-aluminio (TEAL) y como donante, dietilamino trietoxisilano (donante de U). La relación del aluminio y el donante se indica en la tabla 1.

Granel:

El reactor se purga inicialmente con propileno y luego se llena con 5.250 g de propileno y 6 litros de hidrógeno para la prepolimerización. El catalizador tal como se describe en el párrafo anterior se mezcló con una solución de TEAL y donante de U a una proporción establecida durante 5 minutos antes de añadirse al reactor. El recipiente de carga del catalizador se lava después con 250 g de propileno para asegurar que toda la mezcla de catalizadores se añade al reactor. El reactor se somete a continuación a una prepolimerización a 23 °C durante 6 minutos mientras se agita a 350 rpm.

Posteriormente, el reactor se calienta hasta 85 °C para iniciar las condiciones de granel. Mientras que en la transición, la cantidad deseada de hidrógeno se añade al reactor a través de un controlador de flujo. El hidrógeno se añade siempre a granel y no se añade continuamente durante la reacción. Una vez que se alcanzan los acondicionadores de reactor deseados, el reactor se mantiene a una presión constante por dosificación con propileno. Este tiempo de transición para alcanzar las condiciones de volumen era típicamente ~19 minutos. Después del tiempo de permanencia en masa especificado, el reactor se purga a 0,5 bares con una velocidad de agitación de 100 rpm para continuar con una etapa de fase gaseosa.

GPR1

Una vez que se alcanzó la presión de purga deseada (0,5 bares), comenzó la transición a la fase gaseosa final (GPR1). La velocidad de agitación del reactor se aumentó a 350 rpm y el reactor se dosificó con propileno, etileno e

5 hidrógeno a medida que la temperatura y la presión se incrementaron a 85 °C y 21 bares, respectivamente. El tiempo de transición entre el bucle y GPR1 fue típicamente entre 8 a 10 minutos. Los comonomeros se añadieron para mantener una relación de gas deseada. Una vez alcanzado el reactor Temperatura deseada, la presión se mantuvo constante a 21 bares mediante dosificación con etileno/propileno a la relación de gas apropiada. La cantidad de polímero que se producía se pudo controlar midiendo la cantidad de propileno y etileno añadida durante el transcurso de la reacción. Después de alcanzar un nivel de división deseado, el reactor siguió el procedimiento de terminación descrito a continuación.

Terminación de la reacción:

10 Una vez completada la reacción, la velocidad de agitación se reduce a 100 rpm y la mezcla de gases se purga del reactor a 0 barg. Los gases residuales se eliminan del reactor (así como las partículas de polímero) tratando el reactor con varios ciclos de vacío. Este ciclo implica poner el reactor bajo vacío durante varios minutos, llenando hasta las presiones ambientales con nitrógeno y repitiendo el proceso varias veces. El producto se retira con seguridad del reactor.

Los análisis de las muestras preparadas pueden recogerse de la Tabla 1.

15

Tabla 1:

		IE1	IE2	CE1	CE3
Donante TEAL/U	[mol/mol]	6	6	-	-
Bucle					
Relación H ₂ /C3	[mol/kmol]	13,6	13,6	-	-
Relación C2/C3	[mol/kmol]	0	0	-	-
MFR ₂	[g/10 min]	112	112	250	40
IV	[dl/g]	1,1	1,1	0,9	1,4
Contenido de C2	[% en peso]	0	0	0	0
1 GPR/Final					
Relación H ₂ /C2	[mol/kmol]	293	300	-	-
Relación C2/C3	[mol/kmol]	943	1036	-	-
MFR ₂	[g/10 min]	60	67	35	12
Contenido de C2	[% en peso]	22,3	21,8	27,8	16,0
XCS	[% en peso]	33,0	32,9	27,8	30,0
C2 de XCS	[% en peso]	49,2	48,8	32,8	37,0
IV de XCS	[dl/g]	1,2	1,3	3,1	2,2
IV de XCI	[dl/g]	1,1	1,1	0,9	1,4
Bucle de división/1GPR	[% en peso]	60/40	61/39	-	-
CE1 = producto comercial EG001AE de Borealis AG con matriz de homopolímero de PP MFR = 250 g/10 min CE3 = producto comercial EE041AE de Borealis AG con matriz de homopolímero de PP MFR = 40 g/10 min CE2 con un MFR ₂ (230 °C) de 32 g/10 min corresponde a CE1, que comprende además 16 % en peso del producto de polietileno de alta densidad comercial MG 9601 de Borealis AG que tiene un MFR ₂ (190 °C/2,16 kg) de 31 g/10 min y una densidad de 960 kg/m ³ .					

Los resultados para las muestras preparadas pueden recogerse de la Tabla 2.

Tabla 2

		IE1	IE2	CE1	CE2	CE3
Retracción en el flujo	[%]	0,73	0,71	1,27	0,98	0,71
Retracción a través del flujo	[%]	0,83	0,77	1,37	1,11	0,87
CLTE +23/80	[µm/K]	101	96	127	109	105
CLTE -30/80	[µm/K]	90	88	110	96	89
Módulo de flexión	[MPa]	1062	1059	969	957	808

ES 2 610 902 T3

		IE1	IE2	CE1	CE2	CE3
Resistencia a la flexión	[MPa]	24	24,1	25,4	23,6	21,3
Deformación en la resistencia	[%]	5,4	5,5	6,2	6,2	6,4
Tensión a una deformación del 3,5 %	[MPa]	22,2	22,4	22,4	20,9	18,8
Charpy NIS +23 °C	[kJ/m ²]	8,1	8,1	12,6	14,1	27,5
Charpy NIS +23 °C	[kJ/m ²]	4,2	4,2	6,4	6,0	6,9

5 La Tabla 2 muestra claramente que un aumento del contenido de etileno en el copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ que forma parte de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) conduce a propiedades superiores comparadas con las composiciones conocidas en este campo técnico. En particular, la retracción así como los valores del coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) son muy bajos sin comprometer las propiedades mecánicas, como la tenacidad y la rigidez.

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliolefina termoplástica (TPO) que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) entre 30 y 100 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ISO 1133, que comprende
- 5 a) una fase de matriz (M) que comprende un homopolímero de propileno (H-PP) y/o copolímero de propileno (R-PP) y
b) una fase dispersa (D) que comprende un copolímero de caucho de etileno- α -olefina- C_3-C_8 (EOP)
- en la que
- (i) la composición comprende 20 % en peso a 45 % en peso, basado en el peso total de la composición, de una fracción de xileno soluble en frío (XCS) que tiene
- 10 (i-a) un contenido de etileno en el intervalo de 40 % en peso a 65 % en peso y
(i-b) una viscosidad intrínseca (IV) inferior a 1,5 dl/g medida de acuerdo con la norma ISO 1628 y
- (ii) la relación entre la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) y la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de xileno soluble en frío (XCS) ($[XCS]/[XCI]$) de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) está en el intervalo de 0,75 a 1,35.
- 15 2. Composición de poliolefina termoplástica (TPO) según la reivindicación 1, en la que la composición comprende
- (a) de 55 % en peso a 70 % en peso, basado en el peso total de la composición, de la fase de matriz (M) y/o
(b) de 55 a 80 % en peso, basado en el peso total de la composición, de la fracción de xileno insoluble en frío (XCI).
- 20 3. Composición de poliolefina termoplástica (TPO) según la reivindicación 1 o 2, en la que la fase de matriz (M) es un homopolímero de propileno.
4. Composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la fase de matriz (M) y/o la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) tiene/tienen un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) de al menos 50 g/10 min, preferentemente entre 50 y 200 g/10 min, más preferentemente
- 25 entre 80 y 200 g/10 min y, lo más preferentemente, entre 80 y 150 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ISO 1133.
5. Composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la fase de matriz (M) y/o la fracción de xileno insoluble en frío (XCI) tiene/tienen una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la norma ISO 1628 de menos de 1,5 dl/g, preferentemente entre
- 30 0,7 y 1,5 dl/g, más preferentemente entre 0,8 y 1,4 dl/g, más preferentemente, entre 0,9 y 1,3 dl/g y, lo más preferentemente, entre 1 y 1,2 dl/g.
6. Composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende
- 35 (a) de 30 % en peso a 45 % en peso, basado en el peso total de la composición, del copolímero de caucho de etileno- α -olefina- C_3-C_8 (EOP).
7. Composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el copolímero de caucho de etileno- α -olefina- C_3-C_8 (EOP) y/o la fracción de xileno soluble en frío (XCS) tiene(n) un contenido de etileno en el intervalo de 40 % en peso a 55 % en peso, preferentemente en el intervalo de 45 % en peso a 55 % en peso y, más preferentemente, en el intervalo de 45 % en peso a 50 % en peso, basado en el peso total del copolímero de caucho de etileno- α -olefina- C_3-C_8 (EOP) y la fracción de xileno soluble en frío (XCS), respectivamente.
- 40 8. Composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el copolímero de caucho de etileno- α -olefina- C_3-C_8 (EOP) es un caucho de copolímero de etileno-propileno o etileno-1-octeno.
- 45 9. Composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el copolímero de caucho de etileno- α -olefina- C_3-C_8 (EOP) y/o la fracción de xileno soluble en frío (XCS) tiene/tienen una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la norma ISO 1628 entre 0,7 y 1,5 dl/g,

preferentemente entre 0,8 y 1,5 dl/g, más preferentemente, entre 0,9 y 1,4 dl/g.

10. Composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición

- 5 (a) está libre de carga inorgánica, como carga seleccionada del grupo que consiste en talco, wollastonita, mica, creta y mezclas de los mismos
y/o
(b) está α -nucleada, es decir, comprende un agente de α -nucleación en una cantidad total por debajo de 1 % en peso.

- 10 11. Composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) entre 30 y 100 g/10 min, preferentemente entre 30 y 90 g/10 min y más preferentemente entre 40 y 80 g/10 min, medida según la norma ISO 1133.

- 15 12. Composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación de la viscosidad intrínseca (IV) de la fase de matriz de homo- o copolímero de propileno (M) y la viscosidad intrínseca (IV) del copolímero de caucho de etileno- α -olefina-C₃-C₈ (EOP) ([M]/[EOP]) está en el intervalo de 0,75 a 1,35, preferentemente en el intervalo de 0,80 a 1,20 y, lo más preferentemente, en el intervalo de 0,90 y 1,20.

- 20 13. Composición termoplástica de poliolefina (TPO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición de poliolefina termoplástica (TPO) es una composición de poliolefina termoplástica de calidad de reactor (TPOr).

14. Uso de la composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para la producción de artículos moldeados por inyección, por ejemplo piezas de automóviles.

15. Artículo moldeado por inyección preparado utilizando la composición de poliolefina termoplástica (TPO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.