

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 287**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2012 PCT/EP2012/065890**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2013 WO13026745**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2012 E 12751301 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2744858**

54 Título: **Sistema heterofásico con propiedades de superficie mejoradas**

30 Prioridad:

19.08.2011 EP 11178113

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

19.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 625 287 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

Sistema heterofásico con propiedades de superficie mejoradas

La presente invención se refiere a una nueva composición de poliolefina que comprende un copolímero de propileno heterofásico y un polietileno. La presente invención también se refiere a un artículo que comprende dicha composición de poliolefina, a un procedimiento para la preparación de la composición de poliolefina y a los usos de la misma.

El polipropileno es el material de elección en muchas aplicaciones ya que puede personalizarse para fines específicos necesarios. Por ejemplo, los polipropilenos heterofásicos se usan ampliamente en la industria del automóvil (por ejemplo, en aplicaciones de parachoques) ya que combinan buena rigidez con un comportamiento de resistencia al impacto razonable. Los polipropilenos heterofásicos contienen una matriz de polipropileno en la que se dispersa una fase amorfa. La fase amorfa contiene un caucho de copolímero de propileno, como un caucho de etileno-propileno (EPR) o un polímero de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM). Además, el polipropileno heterofásico contiene un polietileno cristalino en cierta medida. En la industria del automóvil, tales calidades de polipropileno heterofásico contienen una cantidad de aproximadamente el 30% en peso de caucho de copolímero de propileno, que se produce normalmente de manera directa en uno o dos reactores de fase gaseosa o se añade externamente a la matriz por medio de una etapa de composición.

Las piezas moldeadas por inyección se usan ampliamente en el campo de la automoción. Las piezas interiores para automoción como salpicaderos, revestimiento de puertas, embellecedores se producen comúnmente a partir de polímeros. Especialmente, se usan ampliamente resinas a base de propileno para estas aplicaciones. Tales piezas tratan de imitar a menudo un tacto y una superficie de piel o material textil con el fin de proporcionar a sus ocupantes una impresión de alta calidad del coche. Como resultado, los materiales usados deben proporcionar un bajo nivel de brillo en la superficie y buena háptica. La industria de la automoción exige especialmente un buen equilibrio entre prestaciones mecánicas y característica de superficie superior. En particular, son altamente deseadas las formulaciones que muestran alta resistencia al impacto, alta resistencia a los arañazos y bajo brillo a una rigidez razonable. Por tanto, para mantener adicionalmente la percepción de alta calidad de las piezas hasta el final de la vida útil del coche, el polímero debe proporcionar una alta resistencia a los arañazos por ejemplo de llaves, uñas, anillos.

Debido a la baja rigidez y dureza de superficie de los polímeros en comparación con los metales, los polímeros son mucho más propensos a los arañazos. Por tanto, aparte del diseño de materiales y la adición de carga, se usan habitualmente aditivos para superar este inconveniente. Los expertos en la técnica saben que puede mejorarse la resistencia a los arañazos de compuestos de talco / polipropileno de impacto mediante la adición de agentes de deslizamiento. Los agentes de deslizamiento como amidas de ácidos grasos (erucamida, oleamida, estearamida, behenamida, etc.) reducen el coeficiente de rozamiento de superficies poliméricas migrando desde el volumen hasta la superficie. Además, la adición de polietilenos con densidad y peso molecular definidos para mejorar la durabilidad de la superficie de compuestos de polipropileno, tal como se describe por ejemplo en los documentos WO 2007/139622, WO 02/22731A2 o WO 2005/11145A1, afecta a la morfología de la fase de caucho dispersa que estabiliza la superficie y la capa subsuperficial inmediata de piezas moldeadas por inyección.

Los documentos US 2004/014891, JP 11130923, WO 2010/115878, WO 2004/000899 y WO 02/22731 también describen combinaciones que comprenden un polímero de propileno (por ejemplo, usado como matriz), un elastómero y un HDPE.

En combinación, ambos mecanismos conducen a formulaciones de materiales resistentes a arañazos rentables. Sin embargo, aparte de una alta resistencia a los arañazos, se requiere un bajo brillo y prestaciones mecánicas equilibradas para las aplicaciones en interiores en automoción. No se considera ninguna o sólo una de estas dos últimas características en la técnica anterior disponible. Así, se desea enormemente una solución sencilla que proporcione a la vez una mecánica equilibrada y propiedades de superficie equilibradas. Por tanto, el objeto de la presente invención es la provisión de un polipropileno heterofásico modificado que se caracteriza por buenas prestaciones de impacto y buenas propiedades de superficie por un lado y también un alto módulo por otro lado.

Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que el polietileno (PE) con alta densidad y baja velocidad de flujo del fundido (MFR) puede mejorar tanto las prestaciones de impacto como las propiedades de superficie al tiempo que mantiene el módulo del material a un nivel alto. El polietileno tiene normalmente un alto peso molecular y es preferiblemente bimodal o multimodal. En particular, la composición reivindicada en el presente documento utiliza calidades de polietileno que combinan un alto potencial de conferir tenacidad con un alto módulo y una alta resistencia a los arañazos y un bajo brillo de superficie.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición de poliolefina (PO) Z r según las reivindicaciones 1 a 8, que comprende

(a) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende

(a1) un polipropileno (PP), que es un copolímero de propileno al azar (R-PP) o un homopolímero de propileno (HPP), y

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

5 en la que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) de al menos 5 g/10min, y (b) un polietileno (PE) que tiene una densidad de al menos 935 kg/m³, y una velocidad de flujo del fundido MFR₅ (190°C) de menos de 1,5 g/10 min.

Opcionalmente, la composición de poliolefina comprende una carga inorgánica (F).

10 La presente invención se refiere además a un artículo según las reivindicaciones 9 y 10 que comprende la composición de poliolefina (PO) anterior. El artículo es preferiblemente un artículo para automoción.

Un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento según las reivindicaciones 11 y 12 para la preparación de la composición de poliolefina (PO) anterior extruyendo el copolímero de propileno heterofásico (HECO), el polietileno (PE), y opcionalmente la carga inorgánica (F) en una prensa extrusora.

15 La presente invención también se refiere al uso según las reivindicaciones 13 a 15 de un polietileno (PE) que tiene una densidad de al menos 935 kg/m³, y una velocidad de flujo del fundido MFR₅ (190°C) de menos de 1,5 g/10 min en un copolímero de propileno heterofásico (HECO) para la provisión de un artículo, preferiblemente un artículo para automoción, que tiene un brillo a 60° que es al menos el 10% menor que el brillo a 60° de un artículo producido usando el mismo copolímero de propileno heterofásico (HECO) pero sin el polietileno (PE).

Se describen realizaciones adicionales preferidas de la presente invención en las reivindicaciones adjuntas.

20 En lo siguiente, se describirá la invención con más detalle a continuación.

La composición de poliolefina (PO) de la presente invención comprende en una realización preferida

(a) al menos el 50% en peso, como al menos el 60% en peso, más preferiblemente del 50 al 90% en peso, todavía más preferiblemente del 60 al 80% en peso, del copolímero de propileno heterofásico (HECO);

25 (b) al menos el 5% en peso, como al menos el 10% en peso, más preferiblemente del 10 al 30% en peso, aún más preferiblemente del 12 al 20% en peso, del polietileno (PE); y

(c) opcionalmente al menos el 3% en peso, como al menos el 5% en peso, más preferiblemente del 5 al 30% en peso, aún más preferiblemente del 7 al 25% en peso, de la carga inorgánica (F)

30 basándose en la composición total de poliolefina (PO), preferiblemente basándose en la cantidad total de polímeros presentes en la composición de poliolefina (PO) y carga inorgánica (F), más preferiblemente basándose en el copolímero de propileno heterofásico (HECO), el polietileno (PE) y la carga inorgánica (F).

Preferiblemente, la composición de poliolefina (PO) no contiene un polietileno lineal de baja densidad. Más preferiblemente, el polietileno (PE) es el único polietileno en la composición de poliolefina (PO). En otra realización preferida, la composición de poliolefina (PO) comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y el polietileno (PE) como únicos componentes poliméricos.

35 Además, se aprecia que el polietileno (PE) está presente en cantidades bastante altas en la composición de poliolefina. Por consiguiente, se prefiere que la razón en peso de copolímero de propileno elastomérico (E) con respecto al polietileno (PE) [(E)/(PE)] esté por debajo de 2,0, más preferiblemente por debajo de 1,8, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 2,0, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 1,8, todavía aún más preferiblemente en el intervalo de 1,2 a por debajo de 1,6.

40 La velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) de la composición total de poliolefina (PO) es preferiblemente de al menos 3,0 g/10 min, más preferiblemente al menos 5,0 g/10 min, todavía más preferiblemente está en el intervalo de 3,0 a 20,0 g/10 min, más preferiblemente de 5,0 a 15,0 g/10 min.

45 Tal como se mencionó anteriormente, la composición de poliolefina de la presente invención se caracteriza por sus buenas propiedades mecánicas. Por consiguiente, se prefiere que la composición de poliolefina (PO) tenga un módulo de tracción (norma ISO 527-2) de al menos 1000 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 1000 a

2.200 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1.100 a 2.000 MPa y aún más preferible en el intervalo de 1.150 a 1.800 MPa. El método de medición del módulo de tracción se define en la sección de ejemplos.

5 Además, también el impacto debe ser bastante alto. Por consiguiente, se aprecia que la composición de poliolefina (PO) tiene una resistencia al impacto con entalla de Charpy (norma ISO 179 1eA) a 23°C de al menos 35 kJ/m², más preferiblemente de al menos 40 kJ/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 45 a 90 kJ/m², todavía más preferiblemente en el intervalo de 50 a 70 kJ/m², y/o tiene una resistencia al impacto a -20°C de al menos 5,5 kJ/m², más preferiblemente de al menos 6,0 kJ/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 6,0 a 15,0 kJ/m², todavía más preferiblemente en el intervalo de 7,0 a 13,0 kJ/m². El método de medición de la resistencia al impacto se define en la sección de ejemplos.

10 La composición de poliolefina (PO) según la presente invención puede prepararse mediante la composición de los componentes dentro de dispositivos de mezclado en estado fundido adecuados para preparar compuestos poliméricos, incluyendo en particular prensas extrusoras, como prensas extrusoras de un solo husillo así como
15 prensas extrusoras de doble husillo. Otros dispositivos de mezclado en estado fundido adecuados incluyen prensas extrusoras planetarias y coamasadoras de un solo husillo. Se prefieren especialmente prensas extrusoras de doble husillo que incluyen secciones de amasado y mezclado de alta intensidad. Temperaturas de fusión adecuadas para preparar las composiciones están en el intervalo de desde 170 hasta 300°C, preferiblemente en el intervalo de desde 200 hasta 260°C.

En lo siguiente, se definen los componentes individuales con más detalle.

Copolímero de propileno heterofásico

20 La expresión "heterofásico" tal como se usa en la presente invención indica que el copolímero de propileno elastomérico (E) está disperso (finamente) en el polipropileno (PP). Dicho de otro modo, el polipropileno (PP) constituye una matriz en la que el copolímero de propileno elastomérico (E) forma inclusiones en la matriz, es decir en el polipropileno (PP). Por tanto, la matriz contiene inclusiones dispersas (finamente) que no forman parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). El término "inclusión" según esta
25 invención debe indicar preferiblemente que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del sistema heterofásico, dichas inclusiones son visibles, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de barrido de fuerza.

Además, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) antes de mezclarse con los otros componentes mencionados en el presente documento comprenda como componentes poliméricos solo el
30 polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E). Dicho de otro modo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede contener además aditivos pero no otro polímero en una cantidad que supere el 7,5% en peso, más preferiblemente que supere el 5% en peso, basándose en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) total, más preferiblemente basándose en los polímeros presentes en el copolímero de propileno (HECO). Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno que es un producto de
35 reacción obtenido mediante la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Por consiguiente, se aprecia en particular que un copolímero de propileno heterofásico (HECO) tal como se define en la presente invención contiene solo un polipropileno (PP), un copolímero de propileno elastomérico (E) y opcionalmente un polietileno en cantidades tal como se menciona en este párrafo.

Además, puede considerarse la composición de poliolefina (PO) de la presente invención como un sistema
40 heterofásico. Por consiguiente, el polipropileno (PP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) constituye también la matriz de la composición de poliolefina (PO) global. El copolímero de propileno elastomérico (E) y el polietileno (PE), y opcionalmente también la carga inorgánica (F) están dispersos (finamente) en dicha matriz. De ese modo, el copolímero de propileno elastomérico (E) y el polietileno (PE) pueden formar inclusiones independientes en la matriz, es decir en el polipropileno (PP) o el polietileno (PE) pueden formar una inclusión dentro
45 de la inclusión del copolímero de propileno elastomérico (E).

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) de al menos 5 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 5 al 40 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 8,0 a 25,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 10 a 20 g/10 min.

Preferiblemente, se desea que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea estable termomecánicamente.
50 Por consiguiente, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una temperatura de fusión (T_f) de al menos 135°C, más preferiblemente en el intervalo de 135 a 170°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 145 a 168°C.

Preferiblemente, el contenido de propileno en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es del 75,0 al 95,0% en peso, más preferiblemente del 80,0 al 90,0% en peso, basándose en el copolímero de propileno heterofásico

(HECO) total, más preferiblemente basándose en la cantidad de los componentes poliméricos del copolímero de propileno heterofásico (HECO), aún más preferiblemente basándose en la cantidad del polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) conjuntamente. La parte restante constituye los comonómeros tal como se definen para el polipropileno (PP) que es un copolímero de propileno al azar (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E), respectivamente, etileno preferiblemente. Por consiguiente, el contenido de comonómeros, preferiblemente el contenido de etileno, está en el intervalo del 5,0 al 25,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 10,0 al 20,0% en peso.

Tal como se declaró anteriormente, la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el polipropileno (PP).

El polipropileno (PP) según esta invención tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) de 20 a 100 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 30 a 80 g/10 min.

Por consiguiente, se prefiere que el polipropileno (PP) tenga un peso molecular promedio en peso (M_w) de desde 100.000 hasta 350.000 g/mol, más preferiblemente desde 150.000 hasta 300.000 g/mol.

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

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

Por consiguiente, se aprecia que el polipropileno (PP) tiene un contenido de comonómeros igual o de menos del 5,0% en peso, más preferiblemente igual o de menos del 3,0% en peso.

La expresión homopolímero de propileno usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir en más del 99,5% en peso, todavía más preferiblemente en al menos el 99,7% en peso, como en al menos el 99,8% en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida solo pueden detectarse unidades de propileno en el homopolímero de propileno.

En el caso de que el polipropileno (PP) sea un copolímero de propileno al azar (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. Preferiblemente, el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende, aparte de propileno, unidades que pueden derivarse de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende unidades que pueden derivarse de etileno y propileno solo. El contenido de comonómeros en el copolímero de propileno al azar (R-PP) está preferiblemente en el intervalo de más del 0,5 al 5,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de más del 0,5 al 3,0% en peso.

El término "copolímero al azar" indica que los comonómeros dentro del copolímero de propileno (PP) se distribuyen aleatoriamente. La aleatoriedad define la cantidad de unidades de comonómero aisladas, es decir las que no tienen unidades de comonómero vecinas, en comparación con la cantidad total de comonómeros en la cadena polimérica.

El polipropileno (PP) puede tener un contenido de componentes solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo hasta el 6,0% en peso. Por consiguiente, el polipropileno (PP) puede tener un contenido de componentes solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 0,5 al 4,5% en peso, como del 0,7 a menos del 3,0% en peso.

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

El copolímero de propileno elastomérico (E) comprende preferiblemente 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. Preferiblemente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, aparte de propileno, unidades que pueden derivarse de etileno y/o 1-buteno. Por tanto, en una realización preferida especialmente la fase de copolímero de propileno elastomérico (E) comprende unidades pueden derivarse de etileno y propileno solo.

En el caso de que el polipropileno (PP) sea un copolímero de propileno al azar (R-PP) se prefiere que el/los

comonomero(s) del copolímero de propileno al azar (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) sean los mismos.

5 Las propiedades de la fase de copolímero de propileno elastomérico (E) influyen principalmente en el contenido de componentes solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Por tanto, según la presente invención, se considera la fracción de componentes solubles en xileno en frío (XCS) de copolímero de propileno heterofásico (HECO) como el copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (HECO). En el contexto de la presente invención, la fracción de componentes solubles en xileno en frío (XCS) también se define como "fracción amorfa".

10 Por consiguiente, la cantidad del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir de la fracción de componentes solubles en xileno en frío (XCS), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es preferiblemente de al menos el 20% en peso, más preferiblemente está en el intervalo del 20 al 45% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 25 al 35% en peso. Estos valores se basan en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y no en la composición de poliolefina (PO).

15 Además, el peso molecular del copolímero de propileno elastomérico (E) tiene un impacto sobre las propiedades del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Se forman partículas pequeñas en el caso de que la matriz y la fase elastomérica tengan un peso molecular similar. Particularmente, se prefieren partículas pequeñas, porque esto mejora las propiedades globales del sistema heterofásico. Sin embargo, en la presente invención la matriz tiende preferiblemente a tener una velocidad de flujo del fundido bastante alta y, por tanto, un peso molecular promedio en peso bastante bajo. Por consiguiente, también el copolímero de propileno elastomérico (E) 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 fuerte reducción del peso molecular promedio en peso bajo para el copolímero de propileno elastomérico (E), lo que tiene un impacto negativo sobre las propiedades mecánicas. Por consiguiente, la viscosidad intrínseca debe elegirse cuidadosamente.

25 Los bajos valores de viscosidad intrínseca (VI) reflejan un peso molecular promedio en peso bajo. Por tanto, se aprecia que la fase de copolímero de propileno elastomérico (E), es decir la fracción de componentes solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), tiene una viscosidad intrínseca (VI) en el intervalo de 1,0 a 3,5 dl/g, preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 3,5 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de igual a o de más de 1,7 a igual a o de menos de 3,0 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo de igual a o de más de 1,8 a igual a o de menos de 2,8 dl/g.

30 El contenido de comonomeros, preferiblemente el contenido de etileno, dentro de la fase de copolímero de propileno elastomérico (E) también estará preferiblemente en un intervalo específico. Por consiguiente, en una realización preferida el contenido de comonomeros, más preferiblemente contenido de etileno, del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir de la fracción de componentes solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), es igual a o de menos del 50,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 25,0 al 50,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 30,0 al 46,0% en peso. Por consiguiente, se aprecia que el contenido de propileno del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir de la fracción de componentes solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), es de más del 50,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de más del 50,0 al 75,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 54,0 al 70,0% en peso.

40 Tal como se explicará a continuación, pueden producirse el polipropileno heterofásico (HECO) así como sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) combinando diferentes tipos de polímeros, es decir de peso molecular y/o contenido de comonomeros diferente. Sin embargo, se prefiere que el polipropileno heterofásico (HECO) así como sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) se produzcan en un procedimiento de etapas secuenciales, usando reactores con configuración en serie y que funcionan en diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de peso molecular y/o distribución de contenido de comonomeros.

50 El copolímero de propileno heterofásico (HECO) según esta invención se produce preferiblemente en un procedimiento de polimerización secuencial, es decir en un procedimiento multietapa, conocido en la técnica, en el que el polipropileno (PP) se produce al menos en un reactor de suspensión, preferiblemente en un reactor de suspensión y opcionalmente en un reactor de fase gaseosa posterior, y se produce posteriormente el copolímero de propileno elastomérico (E) al menos en uno, es decir uno o dos, reactor(es) de fase gaseosa.

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

55 (a) polimerizar propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂ en un primer reactor (R1) obteniendo el primer polipropileno (PP), preferiblemente dicha primera fracción de polipropileno es un primer

homopolímero de propileno,

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

5 (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 α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo de ese modo la segunda fracción de polipropileno, preferiblemente dicha segunda fracción de polipropileno es un segundo homopolímero de propileno, dicha primera fracción de polipropileno y dicha segunda fracción de polipropileno forman el polipropileno (PP), es decir la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO),

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

10 (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 α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo de ese modo una primera fracción de copolímero de propileno elastomérico, la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico se dispersa en el polipropileno (PP),

(f) transferir el polipropileno (PP) en el que se dispersa la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico a un cuarto reactor (R4), y

15 (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 α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo de ese modo la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico, el polipropileno (PP), la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico y la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico forman el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

20 Por supuesto, en el primer reactor (R1) puede producirse la segunda fracción de polipropileno y en el segundo reactor (R2) puede obtenerse la primera fracción de polipropileno. Lo mismo es cierto para la fase de copolímero de propileno elastomérico. Por consiguiente, en el tercer reactor (R3) puede producirse la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico mientras que se produce en el cuarto reactor (R4) la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico.

Preferiblemente, entre el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) y opcionalmente entre el tercer reactor (R3) y cuarto reactor (R4) se purgan los monómeros.

25 El término "procedimiento de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en al menos dos reactores conectados en serie, como en tres o cuatro. Por consiguiente, el presente procedimiento comprende al menos un primer reactor (R1) y un segundo reactor (R2), más preferiblemente un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), un tercer reactor (R3) y un cuarto reactor (R4). El término "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por tanto, en el caso de que el procedimiento
30 consista en cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el procedimiento global comprenda, por ejemplo, una etapa de polimerización previa en un reactor de polimerización previa. El término "consisten en" es solo una formulación cercana en vista de los principales reactores de polimerización.

35 El primer reactor (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque discontinuo agitado o continuo o reactor de circuito cerrado que funciona en masa o suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que se compone de al menos el 60% de monómero (p/p) de monómero.

Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de circuito cerrado (LR) (en masa).

40 El segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o mezclado mecánicamente. Preferiblemente, 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 tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.

45 Por tanto, en una realización preferida el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), como un reactor de circuito cerrado (LR), mientras que el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente procedimiento se usan al menos cuatro reactores de polimerización, preferiblemente cuatro, concretamente un reactor de suspensión (SR), como un reactor de circuito cerrado (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y un tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3) conectados en serie. Si es necesario antes del reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de polimerización previa.

Un procedimiento multietapa preferido es un procedimiento de "fase gaseosa-circuito cerrado", tal como se desarrolló 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.

5 Un procedimiento de fase gaseosa-suspensión adecuado adicionalmente es el procedimiento Spheripol® de Basell.

Preferiblemente, en el presente procedimiento para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tal como se definió anteriormente las condiciones para el primer reactor (R1), es decir el reactor de suspensión (SR), como un reactor de circuito cerrado (LR), de la etapa (a) pueden ser las siguientes:

10 - la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, más preferiblemente entre 68 y 95°C,

- la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar y 70 bar,

- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de manera conocida en sí misma.

15 Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir el reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir a la etapa (c), mediante lo cual las condiciones en la etapa (c) son preferiblemente las siguientes:

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

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

- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de manera conocida en sí misma.

20 Las condiciones en el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4), preferiblemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y el tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3), son similares a las del segundo reactor (R2).

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

En una realización del procedimiento para producir el polipropileno, el tiempo de residencia en el reactor en masa, por ejemplo de circuito cerrado está en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo de 0,15 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, como de 0,5 a 4,0 horas.

25 Si se desea, la polimerización puede efectuarse de manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor (R1), es decir en el reactor de suspensión (SR), como en el reactor de circuito cerrado (LR), y/o como modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

30 Preferiblemente, el procedimiento también comprende una polimerización previa con el sistema de catalizador, tal como se describe en detalle a continuación, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donador externo y opcionalmente un cocatalizador.

En una realización preferida, la polimerización previa se realiza como polimerización en masa-suspensión en propileno líquido, es decir la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad minoritaria de otros reactantes y opcionalmente componentes inertes disueltos en la misma.

35 La reacción de polimerización previa se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 10 a 60°C, preferiblemente desde 15 hasta 50°C, y más preferiblemente desde 20 hasta 45°C.

La presión en el reactor de polimerización previa no es crítica pero debe ser lo suficientemente alta como para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por tanto, la presión puede ser de desde 20 hasta 100 bar, por ejemplo de 30 a 70 bar.

40 Los componentes de catalizador se introducen todos preferiblemente a la etapa de polimerización previa. Sin embargo, cuando el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) puedan alimentarse por separado es posible que sólo se introduzca una parte del cocatalizador en la etapa de polimerización previa y la parte restante en las etapas de polimerización posteriores. También en tales casos es necesario que se introduzca tanto cocatalizador en la etapa de polimerización previa que se obtenga una reacción de polimerización suficiente en la misma.

Es posible añadir otros componentes también a la etapa de polimerización previa. Por tanto, puede añadirse

hidrógeno en la etapa de polimerización previa para controlar el peso molecular del prepolímero tal como se conoce en la técnica. Además, puede usarse aditivo antiestático para impedir que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

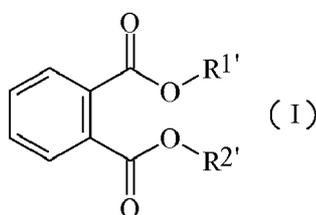
5 El control preciso de los parámetros de reacción y condiciones de polimerización previa está dentro de los conocimientos de la técnica.

Según la invención, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene mediante un procedimiento de polimerización multietapa, tal como se describió anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador que comprende como componente (i) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

10 El procatalizador usado según la invención se prepara mediante

a) hacer reaccionar un aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión 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)



15 en la que $R^{1'}$ y $R^{2'}$ son independientemente al menos un alquilo C_5 en las 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 el donador interno

c) lavar el producto de la etapa b) o

d) opcionalmente hacer reaccionar el producto de la etapa c) con $TiCl_4$ adicional.

20 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 como referencia.

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. Se usa preferiblemente etanol como alcohol.

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

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

30 • añadir a dicho soporte titanado

(i) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo con $R^{1'}$ y $R^{2'}$ preferiblemente al menos un alquilo C_5 , como al menos un alquilo C_8 ,

o preferiblemente

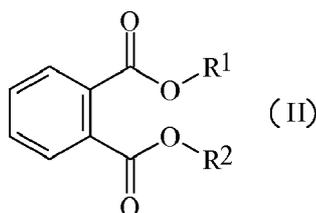
35 (ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo con $R^{1'}$ y $R^{2'}$ iguales y siendo al menos un alquilo C_5 , como al menos un alquilo C_8 ,

o más preferiblemente

(iii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste en ftalato de propilo y hexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de di-iso-decilo (DIDP) y ftalato de ditridecilo (DTDP), aún más preferiblemente el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es un ftalato de dioctilo (DOP), como ftalato de di-iso-octilo o ftalato de dietilhexilo, en particular ftalato de dietilhexilo,

5 para formar un primer producto,

• someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir a una temperatura por debajo de 100°C, preferiblemente entre 100 y 150°C, más preferiblemente entre 130 y 150°C, de modo que dicho metanol o etanol se transesterifique con dichos grupos éster de dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar preferiblemente al menos el 80% en moles, más preferiblemente el 90% en moles, lo más preferiblemente el 95% en moles, de un ftalato de dialquilo de fórmula (II)



siendo R¹ y R² metilo o etilo, preferiblemente etilo,

siendo el ftalato de dialquilo de fórmula (II) el donador interno y

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

15 El aducto de fórmula MgCl₂*nROH, en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, se funde en una realización preferida y luego se inyecta la masa fundida preferiblemente mediante un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, mediante lo cual se cristaliza el aducto en una forma ventajosa morfológicamente, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

20 Este aducto cristalizado se usa preferiblemente como soporte de catalizador y se hace reaccionar para dar el procatalizador útil en la presente invención tal como se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

A medida que el residuo del catalizador se retira por extracción, se obtiene un aducto del soporte titanado y el donador interno, en el que ha cambiado el grupo que deriva del alcohol del éster.

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

25 Si no, se repite la titanación tras el tratamiento anterior con el fin de garantizar una concentración y, por tanto, actividad de titanio suficiente.

Preferiblemente el procatalizador usado según la invención contiene el 2,5% en peso de titanio como máximo, preferiblemente el 2,2% en peso como máximo y más preferiblemente el 2,0% en peso como máximo. Su contenido de donador está preferiblemente entre el 4 y el 12% en peso y más preferiblemente entre el 6 y el 10% en peso.

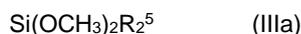
30 Más preferiblemente, el procatalizador usado según la invención se ha producido usando etanol como alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto donador interno.

35 Todavía más preferiblemente, el catalizador usado según la invención es el catalizador BCF20P de Borealis (preparado según el documento WO 92/19653 tal como se da a conocer en el documento WO 99/24479; especialmente con el uso de ftalato de dioctilo como ftalato de dialquilo de fórmula (I) según el documento WO 92/19658) o el catalizador Politrack 8502, disponible comercialmente de Grace.

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

40 Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste en trialkilaluminio, como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.

El componente (iii) del sistema de catalizadores usado es un donador externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb). La fórmula (IIIa) se define mediante



5 en la que R^5 representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un cicloalquilo que tiene 5 a 8 átomos de carbono.

Se prefiere en particular que R^5 se seleccione 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 mediante



en la que R^x y R^y pueden ser iguales o diferentes, a representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

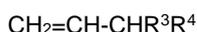
15 R^x y R^y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupo hidrocarbonado alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarbonado alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y grupo hidrocarbonado alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de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

Más preferiblemente, tanto R^x como R^y son iguales, aún más preferiblemente tanto R^x como R^y son un grupo etilo.

20 Más preferiblemente, el donador externo de fórmula (IIIb) es dietilaminotrietoxisilano.

Lo más preferiblemente, el donador externo es de fórmula (IIIa), como dicitoclopentildimetoxisilano [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentilo})_2$] o diisopropildimetoxisilano [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$].

25 En una realización adicional, el procatalizador de Ziegler-Natta puede modificarse polimerizando un compuesto de vinilo en presencia del sistema de catalizador, que comprende el procatalizador de Ziegler-Natta especial (componente (i)), un donador externo (componente (iii)) y opcionalmente un cocatalizador (componente (iii)), compuesto de vinilo que tiene la fórmula:



30 en el que R^3 y R^4 forman juntos un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 ó 6 miembros o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se usa para la preparación del copolímero de propileno heterofásico según esta invención. El compuesto de vinilo polimerizado puede actuar como agente de α -nucleación.

35 Con respecto a la modificación del catalizador, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y particularmente el documento WO 00/68315, incorporado en el presente documento como referencia con respecto a las condiciones de reacción referentes a la modificación del catalizador así como con respecto a la reacción de polimerización.

Por consiguiente, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea α -nucleado. En el caso de que la α -nucleación no se efectúe mediante un polímero de vinilcicloalcano o un polímero de vinilalcano tal como se indicó anteriormente, pueden estar presentes los siguientes agentes de α -nucleación (N)

40 (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo benzoato de sodio o terc-butilbenzoato de aluminio, y

(ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol alquilsustituídos C_1 - C_8 , tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y

45 (iii) sales de diésteres del ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis(4,6,-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio o -

hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, y

(iv) mezclas de los mismos.

Polietileno (PE)

5 Según la presente invención, el polietileno (PE) debe tener una velocidad de flujo del fundido MFR₅ (190°C) de menos de 1,50 g/10 min, preferiblemente 1,00 g/10 min o menos, más preferiblemente de 0,80 g/10 min o menos, como 0,60 g/10 min o menos. Por tanto, se prefiere que el polietileno (PE) deba tener una velocidad de flujo del fundido MFR₅ (190°C) en el intervalo de 0,08 a menos del 1,50 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,12 a 1,00 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,15 a 0,80 g/10 min.

10 El polietileno (PE) es normalmente un polietileno de alta densidad (HDPE). Por tanto, se aprecia que el polietileno (PE) tiene una densidad de al menos 935 kg/m³, tal como de 935 a 975 kg/m³, más preferiblemente tiene una densidad de al menos 940 kg/m³, tal como de 940 kg/m³ a 965 kg/m³, aún más preferiblemente tiene una densidad de al menos 943 kg/m³, tal como de 943 kg/m³ a 960 kg/m³.

15 Tal como se mencionó anteriormente, el polietileno (PE) también se dispersa en la matriz, es decir en el polipropileno (PP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y formando por tanto la composición de poliolefina global.

En una realización especialmente preferida, el polietileno (PE), por ejemplo el polietileno de alta densidad (HDPE), es bimodal o multimodal. Más particularmente, el polietileno (PE), por ejemplo, el polietileno de alta densidad (HDPE), es bimodal o multimodal en vista de la distribución de peso molecular y/o la distribución de comonómeros.

20 Por consiguiente, el polietileno (PE), por ejemplo el polietileno de alta densidad (HDPE), comprende preferiblemente al menos dos fracciones de diferente contenido de comonómeros y/o de diferente peso molecular promedio en peso M_w.

25 Por tanto, en una realización específica, el polietileno (PE), por ejemplo el polietileno de alta densidad (HDPE), comprende, preferiblemente consiste en, una fracción (A) y una fracción (B), dicha fracción (A) tiene un menor contenido de comonómeros y/o un menor peso molecular promedio en peso M_w medido según la norma ISO 16014 que la fracción (B).

30 Por consiguiente, la fracción (A) es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con la condición de que en el caso de que la fracción (A) sea un copolímero de etileno que el contenido de comonómeros sea preferiblemente menor en comparación con el contenido de comonómeros de la fracción (B). A su vez, la fracción (B) también puede ser un homopolímero de etileno o alternativamente un copolímero de etileno, prefiriéndose este último. En el caso de que el polietileno (PE), por ejemplo el polietileno de alta densidad (HDPE), es decir la fracción (A) y/o la fracción (B), comprenda(n) comonómeros se aprecia que los comonómeros se seleccionan del grupo que consiste en 1-buteno, 1-octeno, 1-hexeno y 4-metil-penteno.

Por tanto, la fracción (A) del polietileno (PE), por ejemplo del polietileno de alta densidad (HDPE), se define preferiblemente de la siguiente manera:

35 Es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con un contenido de comonómeros, como 1-buteno o 1-hexeno, del 0,5 al 3,0% en peso. Se aprecia además que el peso molecular promedio en peso M_w medido según la norma ISO 16014 de la fracción (A) oscila entre 200.000 y 500.000 g/mol, más preferiblemente entre 250.000 y 400.000 g/mol. Adicionalmente, la densidad medida según la norma ISO 1183-187 de la fracción (A) es preferiblemente mayor en comparación con la densidad de la fracción (B). Por tanto, se prefiere especialmente que la fracción (A) tenga una densidad medida según la norma ISO 1183-187 en el intervalo de desde 950 hasta 980 kg/m³, más preferiblemente desde 955 hasta 965 kg/m³.

40

Por otro lado, la fracción (B) del polietileno (PE), por ejemplo del polietileno de alta densidad (HDPE), se define preferiblemente de la siguiente manera:

45 Es un copolímero de etileno con un contenido de comonómeros, como 1-buteno o 1-hexeno, del 1,5 al 6,0% en peso. Se aprecia además que el peso molecular promedio en peso M_w medido según la norma ISO 16014 de la fracción (B) oscila entre 350.000 y 600.000 g/mol, más preferiblemente entre 300.000 y 500.000 g/mol. Adicionalmente, la densidad medida según la norma ISO 1183-187 de la fracción (B) puede oscilar entre 920 y 950 kg/m³, más preferiblemente entre 925 y 940 kg/m³.

50 La razón en peso entre la fracción (A) y la fracción (B) del polietileno (PE), por ejemplo del polietileno de alta densidad (HDPE), oscila entre 70:30 y 30:70, más preferiblemente entre 60:40 y 40:60.

El contenido total de comonómeros distintos del etileno del polietileno (PE), por ejemplo del polietileno de alta densidad (HDPE), es preferiblemente del 0,2 al 10% en peso, preferiblemente del 1,0 al 3,0% en peso, tal como se midió mediante FTIR tal como se define en la sección de ejemplos.

5 El polietileno de alta densidad (HDPE) tal como se define en la presente invención puede producirse combinando dos o más polietilenos monomodales que tienen máximos centrados de manera diferente en sus MWD o que tienen diferentes contenidos de comonómeros.

10 Alternativa y preferiblemente, el polietileno de alta densidad (HDPE) puede producirse mediante polimerización usando condiciones que creen un producto polimérico bimodal o multimodal, usando por ejemplo un sistema de catalizador o mezcla con dos o más sitios catalíticos diferentes, usando dos o más procedimientos de polimerización por etapas con diferentes condiciones de procedimiento en las diferentes etapas (por ejemplo, diferentes temperaturas, presiones, medios de polimerización, presiones parciales de hidrógeno, contenido de comonómeros, etc.).

15 Un polietileno de alta densidad (HDPE) de este tipo puede producirse de manera relativamente sencilla mediante una polimerización de etileno multietapa, por ejemplo, usando una serie de reactores, con la adición de comonómero solo en el/los reactor(es) usado(s) para la producción del/de los componente(s) de mayor/el mayor peso molecular. Se facilitan ejemplos de producción de polietileno de alta densidad (HDPE) en los documentos EP 0 778 289 y WO 92/12182.

20 Si se produce un componente de homopolímero de etileno mediante polimerización en suspensión que implica el uso de diluyente reciclado, este diluyente puede contener pequeñas cantidades de α -olefinas superiores como contaminantes. Asimismo, cuando una etapa de polimerización anterior haya producido un componente de copolímero de etileno, pueden arrastrarse pequeñas cantidades de comonómero a una etapa de homopolimerización de etileno.

25 Por consiguiente, por homopolímero de etileno se entiende en el presente documento un polímero que contiene al menos el 99,9% en peso de unidades de etileno. Asimismo, ya que en una polimerización multietapa/multirreactor que usa más de un sistema de catalizador, los catalizadores de homopolimerización pueden ser al menos parcialmente activos durante la reacción de copolimerización, cualquier componente de copolímero que compone de menos del 5% en peso del copolímero total no se considerará que sea el componente de menor peso molecular en un polietileno de alta densidad (HDPE) según la invención.

30 Las reacciones de polimerización usadas para producir el polietileno de alta densidad (HDPE) pueden implicar reacciones de homopolimerización o copolimerización de etileno convencionales, por ejemplo polimerizaciones en fase gaseosa, fase en suspensión, fase líquida, que usan reactores convencionales, por ejemplo reactores de circuito cerrado, reactores de fase gaseosa, reactores discontinuos, etc. (véanse, por ejemplo, los documentos WO 97/44371 y WO 96/18662). Los sistemas de catalizador usados pueden ser asimismo cualquiera de los sistemas convencionales, por ejemplo catalizadores de cromo, catalizadores de Ziegler-Natta y metalloceno o metalloceno/aluminoxano, catalizadores o bien homogéneos o bien más preferiblemente heterogéneos, por ejemplo catalizadores soportados sobre materiales particulados inorgánicos u orgánicos, en particular sobre haluros de magnesio u óxidos inorgánicos tales como sílice, alúmina o sílice-alúmina. Para la preparación del componente de alto peso molecular, en particular es especialmente deseable usar catalizadores de Ziegler soportados ya que el peso molecular puede controlarse convenientemente usando hidrógeno. También es posible usar catalizadores de metalloceno soportados ya que es particularmente sencillo seleccionar los pesos moleculares deseados mediante la selección apropiada de metallocenos particulares. Los metallocenos usados serán normalmente metales de los grupos IVa a VIa (en particular, Zr o Hf) complejados con grupos ciclopentadienilo sustituidos opcionalmente, por ejemplo grupos que portan sustituyentes colgantes o condensados opcionalmente unidos entre sí mediante grupos que forman puentes. Los cocatalizadores de metallocenos y aluminoxano adecuados se describen ampliamente en la bibliografía, por ejemplo las publicaciones de patente de Borealis, Hoechst, Exxon, etc.

45 Normal y preferiblemente, sin embargo, el polietileno de alta densidad (HDPE) se preparará usando polimerización multietapa usando un único sistema de catalizador o una pluralidad de sistemas de catalizador, por ejemplo dos o más metallocenos, uno o más metallocenos y uno o más catalizadores de Ziegler, dos o más catalizadores de cromo, uno o más catalizadores de cromo y uno o más catalizadores de Ziegler, etc. De manera especialmente preferible, se usa el mismo sistema de catalizador en las diferentes etapas de polimerización, por ejemplo un sistema de catalizador tal como se describe en el documento EP 0 688 794.

Carga inorgánica

55 Además de los componentes poliméricos, la composición de poliolefina (PO) puede comprender una carga inorgánica (F) en cantidades de hasta el 30% en peso, preferiblemente en el intervalo del 5 al 30% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 7 al 25% en peso. Preferiblemente, la carga inorgánica (F) es un filosilicato, mica

o wollastonita. Incluso de manera más preferida, la carga inorgánica (F) se selecciona del grupo que consiste en mica, wollastonita, caolinita, esmectita, montmorillonita y talco. La carga inorgánica (F) más preferida es talco.

La carga mineral (F) tiene preferiblemente un tamaño de partícula de corte d_{95} [porcentaje en masa] de igual a por debajo de 20 μm , más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 10 μm , como en el intervalo de 2,5 a 8,0 μm .

- 5 Normalmente, la carga inorgánica (F) tiene un área de superficie medida según el método BET conocido comúnmente con gas de N_2 como agente de adsorción de análisis de menos de 22 m^2/g , más preferiblemente de menos de 20 m^2/g , aún más preferiblemente de menos de 18 m^2/g . Las cargas inorgánicas (F) que cumplen estos requisitos son preferiblemente cargas minerales anisotrópicas (F), como talco, mica y wollastonita.

Componentes adicionales

- 10 La presente composición de poliolefina (PO) puede comprender aditivos típicos, como eliminadores de ácido (AS), antioxidantes (AO), agentes de nucleación (NA), estabilizadores frente a la luz de amina impedida (HALS), agentes de deslizamiento (SA) y pigmentos. Preferiblemente, la cantidad de aditivos excluyendo la carga inorgánica (F) no superará el 7% en peso, más preferiblemente no superará el 5% en peso, como no más del 3% en peso, dentro de la presente composición.

- 15 Artículos producidos a partir de la composición de poliolefina (PO)

- La composición de poliolefina (PO) de la presente invención se usa preferiblemente para la producción de artículos para automoción, como artículos moldeados para automoción, preferiblemente artículos moldeados por inyección para automoción. Incluso más preferido es el uso para la producción de interiores y exteriores de coches, como parachoques, embellecedores laterales, asistentes de escalón, paneles de carrocería, alerones, salpicaderos, embellecedores interiores y similares.
- 20

- La presente invención también proporciona artículos (para automoción), como artículos moldeados por inyección, que comprenden al menos el 60% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso, aún más preferiblemente al menos el 95% en peso de, como que consisten en, la composición de la invención de poliolefina (PO). Por consiguiente, la presente invención se refiere especialmente a artículos para automoción, especialmente para interiores y exteriores de coches, como parachoques, embellecedores laterales, asistentes de escalón, paneles de carrocería, alerones, salpicaderos, embellecedores interiores y similares, que comprenden al menos el 60% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso, aún más preferiblemente al menos el 95% en peso de, como que consiste en, la composición de poliolefina (PO) de la invención.
- 25

Usos según la invención

- 30 La presente invención también se refiere al uso de un polietileno (PE) que tiene una densidad de al menos 935 kg/m^3 , y una velocidad de flujo del fundido MFR_5 (190°C) de menos de 1,5 g/10 min en un copolímero de propileno heterofásico (HECO) para reducir el brillo de dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) o del artículo producido a partir del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende el polietileno (PE), la mejora se determina como el brillo a 60°, en el que el brillo a 60° del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende el polietileno (PE) es al menos el 10% menor, preferiblemente es del 10 al 35% menor, más preferiblemente es del 12 al 30% menor, que el brillo a 60° del mismo copolímero de propileno heterofásico (HECO) pero sin el polietileno (PE), el porcentaje se determina mediante la siguiente fórmula
- 35

$$\frac{G(\text{HECO}) - G(\text{HECO} + \text{PE})}{G(\text{HECO})} \times 100$$

en la que

- 40 $G(\text{HECO})$ es el brillo a 60° del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sin polietileno (PE), y

$G(\text{HECO} + \text{PE})$ es el brillo a 60° del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende polietileno (PE).

- Es decir, la adición del polietileno (PE) al copolímero de propileno heterofásico (HECO) reduce el brillo del mismo, preferiblemente sin comprometer otras propiedades ópticas o mecánicas del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Se proporcionaron anteriormente realizaciones preferidas del polietileno (PE) y/o el copolímero de propileno heterofásico (HECO) cuando se comentó la composición de poliolefina (PO) de la invención.
- 45

En una realización preferida, el uso reivindicado implica además las siguientes características: el copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende el polietileno (PE) (o artículos del mismo) en comparación con el mismo copolímero de propileno heterofásico (HECO) sin el polietileno (PE) (o artículos del mismo) tiene

- 5 (a) una visibilidad de arañazos que es al menos el 25% menor; más preferiblemente del 25 al 50% menor, todavía más preferiblemente del 30 al 45% menor, el porcentaje se determina mediante la siguiente fórmula

$$\frac{S(HECO) - S(HECO + PE)}{S(HECO)} \times 100$$

en la que

S(HECO) es la visibilidad de arañazos del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sin polietileno (PE), y

- 10 S(HECO + PE) es la visibilidad de arañazos del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende polietileno (PE);

y/o

- 15 (b) una resistencia al impacto a 23°C que es al menos el 90% mayor, más preferiblemente del 90 al 150% mayor, todavía más preferiblemente del 95 al 130% mayor, en el que la resistencia al impacto a 23°C se mide como resistencia al impacto con entalla de Charpy según la norma ISO 179 1eA a 23°C, usando probetas en forma de barra moldeadas por inyección de 80x10x4 mm³ preparadas según la norma ISO 294-1:1996; el porcentaje se determina mediante la siguiente fórmula

$$\frac{I(HECO + PE) - I(HECO)}{I(HECO)} \times 100$$

en la que

- 20 I(HECO) es la resistencia al impacto a 23°C del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sin polietileno (PE), e

I(HECO + PE) es la resistencia al impacto a 23°C del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende polietileno (PE);

y/o

- 25 (c) una resistencia al impacto a -20°C que es al menos el 60% mayor, más preferiblemente al menos el 75% mayor, todavía más preferiblemente del 60 al 120% mayor, aún más preferiblemente del 75 al 120% mayor, en el que la resistencia al impacto a -20°C se mide como resistencia al impacto con entalla de Charpy según la norma ISO 179 1eA a -20°C, usando probetas en forma de barra moldeadas por inyección de 80x10x4 mm³ preparadas según la norma ISO 294-1:1996, el porcentaje se determina mediante la siguiente fórmula en la que

$$\frac{I(HECO + PE) - I(HECO)}{I(HECO)} \times 100$$

- 30 I(HECO) es la resistencia al impacto a -20°C del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sin polietileno (PE), e

I(HECO + PE) es la resistencia al impacto a -20°C del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende polietileno (PE).

- 35 En una realización adicional preferida, la presente invención se refiere al uso de un polietileno (PE) que tiene una densidad de al menos 935 kg/m³, y una velocidad de flujo del fundido MFR₅ (190°C) de menos de 1,5 g/10 min en un copolímero de propileno heterofásico (HECO) para la provisión de un artículo, preferiblemente un artículo para automoción, en el que el artículo en comparación con un artículo producido usando el copolímero de propileno heterofásico (HECO) sin el polietileno (PE) tiene las siguientes características:

- (a) un brillo a 60° que es al menos el 10% menor; preferiblemente es del 10 al 35% menor, más preferiblemente es

del 12 al 30% menor; y/o

(b) una visibilidad de arañazos que es al menos el 25% menor; más preferiblemente del 25 al 50% menor, todavía más preferiblemente del 30 al 45% menor; y

y/o

5 (c) una resistencia al impacto a 23°C que es al menos el 90% mayor, más preferiblemente del 90 al 150% mayor,

y/o

(d) una resistencia al impacto a -20°C que es al menos el 60% mayor, más preferiblemente del 60 al 120% mayor.

10 Con respecto al cálculo de los porcentajes, se hace referencia a la información proporcionada anteriormente. Realizaciones preferidas en la "sección de usos" del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende el polietileno (PE) son las realizaciones preferidas de la composición de poliolefina (PO) según la presente invención.

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

Ejemplos

1. Definiciones/métodos de medición

15 Se aplican las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación para la descripción general anterior de la invención así como a los ejemplos a continuación a menos que se defina de otro modo.

Visibilidad de arañazos

20 Para determinar la visibilidad de arañazos se usó un cortador de trama cruzada modelo 420P, fabricado por Erichsen. Para las pruebas, se cortaron placas de 70x70x4 mm de tamaño a partir de una placa granulada moldeada (parámetros de grano: tamaño de grano promedio = 1 mm, profundidad de grano = 0,12 mm, conicidad = 6°) de tamaño de 140x200x4 mm. El periodo mínimo entre el moldeo por inyección de muestras y las pruebas de arañazos fue de 7 días. Para las pruebas, deben sujetarse las muestras en un aparato adecuado tal como se describió anteriormente. Se aplicaron arañazos a una fuerza de 10 N usando una pluma de metal cilíndrica con un extremo en forma de bola (radio = 0,5 mm ± 0,01). Se usó una velocidad de corte de 1000 mm/min. Se produjo un mínimo de 20
25 arañazos paralelos entre sí a una carga de 10 N con una distancia de 2 mm. Se repitió la aplicación de los arañazos en perpendicular entre sí, de modo que el resultado era una pantalla de arañado. La dirección de arañado debe ser unidireccional.

30 Se notifica la visibilidad de arañazos como la diferencia de la luminancia ΔL de las zonas sin arañados con respecto a las zonas con arañazos. Se midieron los valores de ΔL valores usando un espectrofotómetro que satisface los requisitos de la norma DIN 5033: fuente de luz para la cuantificación de ΔL de D65/10°. Los valores de ΔL medidos deben ser de un máximo de 1,5.

Puede encontrarse una descripción de prueba detallada del método de prueba (método con cortador de trama cruzada 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), págs. 927-936.

35 Se midió el brillo a 60° en una muestra granulada moldeada por inyección según la norma DIN 67530 a un ángulo de 60°. El grano para las mediciones de brillo fue idéntico al grano usado en la evaluación de la visibilidad de arañazos.

40 Mediciones de espectroscopía de RMN: se registraron los espectros de ¹³C-RMN de polipropilenos en un espectrómetro de 400 MHz de Bruker a 130°C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d6 (90/10 p/p). Para el análisis de tríadas y péntadas, se realiza la asignación según 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 péntadas mmmm y tríadas mm de manera bien conocida en la técnica.

45 Temperatura de fusión (T_f) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): medidos con calorimetría diferencial de barrido (DSC) TA820 de Mettler en muestras de 5 a 10 mg. Se ejecuta la

DSC según la norma ISO 3146 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor / frío / calor con a una velocidad de barrido de 10°C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210°C. Se determinan la temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que se determinan la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) a partir de la segunda etapa de calentamiento

- 5 Se mide la densidad según la norma ISO 1183-1 - método A (2004). Se realiza la preparación de muestras mediante moldeo por compresión según la norma ISO 1872-2:2007.

Se mide MFR₂ (230°C) según la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg).

Se mide MFR₂ (190°C) según la norma ISO 1133 (190°C, carga de 2,16 kg).

Se mide MFR₅ (190°C) según la norma ISO 1133 (190°C, carga de 5 kg).

- 10 Se determinan el peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio en peso (M_w) y distribución de peso molecular (MWD) mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según el siguiente método: se miden el peso molecular promedio en peso M_w y la distribución de peso molecular ($MWD = M_w/M_n$ en la que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) mediante un método basado en las normas ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento GPCV 2000 de Waters Alliance, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 x columnas TSK-gel (GMHXL-HT) de TosohHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol 200 mg/l) como disolvente a 145°C y una velocidad de flujo constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5 µl de disolución de muestra por análisis. Se calibró el conjunto de columnas usando calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecho en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol y un conjunto de patrones de poliestireno amplios bien caracterizados. Se prepararon todas las muestras disolviendo 5 - 10 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniéndolas durante 3 horas con agitación continua antes de la toma de muestras en el instrumento de GPC.

Quantificación del contenido de comonomeros mediante espectroscopía de FTIR

- 25 Se determina el contenido de comonomeros mediante espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) cuantitativa después de una asignación básica calibrada por medio de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C cuantitativa de manera bien conocida en la técnica. Se prensan películas delgadas hasta un grosor de entre 100-500 µm y se registran los espectros en el modo de transmisión. Específicamente, se determina el contenido de etileno de un copolímero de poli(propileno-co-etileno) usando el área de pico corregida para la línea base de las bandas cuantitativas halladas a 720-722 y 730-733 cm⁻¹. Específicamente, se determina el contenido de butano o hexano de un copolímero de polietileno usando el área de pico corregida para la línea base de las bandas cuantitativas halladas a 1377-1379 cm⁻¹. Se obtienen resultados cuantitativos basándose en la referencia al grosor de película.

Componentes solubles en xileno en frío (XCS, % en peso): se determina el contenido de componentes solubles en xileno en frío (XCS) a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 01-07-2005

- 35 Se mide la viscosidad intrínseca según la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135°C).

Se miden el módulo de tracción; tensión de tracción en el límite elástico y deformación por tracción a la rotura según la norma ISO 527-2 (velocidad de travesaño = 1 mm/min; 23°C) usando muestras moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso para perros, 4 mm de grosor).

- 40 Ensayo de impacto de Charpy: se mide la resistencia al impacto con entalla de Charpy (Charpy NIS) según la norma ISO 179 1eA a 23°C, -20°C, usando probetas en forma de barra moldeadas por inyección de 80x10x4 mm³mm³ preparadas según la norma ISO 294-1:1996

Se calcula el tamaño de partícula de corte d₉₅ (sedimentación) a partir de la distribución de tamaño de partícula [porcentaje en masa] tal como se determina mediante sedimentación de líquido gravitacional según la norma ISO 13317-3 (Sedigraph)

- 45 Se determina el área de superficie específica como la superficie BET según la norma DIN 66131/2.

2. Ejemplos

Se produjo un copolímero de propileno heterofásico (HECO) experimental en una planta de polipropileno de Borstar con un reactor de polimerización previa, un reactor de circuito cerrado de suspensión y tres reactores de fase

gaseosa. Se usó el catalizador Politrack 8502, disponible comercialmente de Grace (US) en combinación con dicitlopentildimetoxisilano [Si(OCH₃)₂(ciclopentilo)₂] como donador externo y trietilaluminio (TEAL) como activador y eliminador en las razones indicadas en la tabla 1. Se modificó el catalizador polimerizando un compuesto de vinilo en presencia del sistema de catalizador.

5 Se describe la preparación de HECO en la siguiente tabla 1.

Tabla 1: Preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO)

Catalizador		
TEA/Ti	[mol/mol]	220
TEAL/donador	[mol/mol]	18,69
Circuito cerrado		
Temperatura	[°C]	70,2
H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	13,93
MFR ₂	[g/10min]	35
XCS	[% en peso]	<2,0
C ₂ tot.	[% en peso]	no
1 ^{er} GPR		
Temperatura	[°C]	78,41
H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	77,91
MFR ₂	[g/10min]	35
XCS	[% en peso]	< 2,0
C ₂ tot.	[% en peso]	no
2 ^o GPR		
Temperatura	[°C]	71,32
H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	219,02
C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	715,53
XCS	[% en peso]	20,0
C ₂ tot.	[% en peso]	8,5
C ₂ de XCS	[% en peso]	42,0
VI de XCS	[dl/g]	1,6
3 ^{er} GPR		
Temperatura	[°C]	82,82
H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	202,96
C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	746,6
MFR ₂	[g/10min]	13,0
XCS	[% en peso]	32,0
VI de XCS	[dl/g]	1,6
Tf	[°C]	165
Circuito cerrado con fraccionamiento/GPR1/GPR2/GPR3	[% en peso]	32,5/34,5/21/12

Tabla 2: Ejemplos comparativos

Ejemplo*		CE 1	CE 2	CE 3	CE 4	CE 5	CE 6	CE 7
HECO	[% en peso]	72	72	72,3	72,3	72,3	72,3	87
Talco	[% en peso]	10	10	10	10	10	10	10
PE-1	[% en peso]	15	-	-	-	-	-	-
PE-2	[% en peso]	-	15	-	-	-	-	-
PE-3	[% en peso]	-	-	15	-	-	-	-
PE-4	[% en peso]	-	-	-	15	-	-	-
PE-5	[% en peso]	-	-	-	-	15	-	-
PE-6	[% en peso]	-	-	-	-	-	15	-
MFR	[g/10 min]	9,2	10,2	8,2	9,4	9,4	12,3	13,0
Visibilidad de araños	-	3,71	4,16	3,01	2,68	3,38	2,93	4,37
Brillo a 60°	[%]	3,3	3,4	2,0	2,6	3,4	3,7	3,2
Módulo de tracción	[MPa]	1086	1129	1211	1176	1378	1415	1588
Tensión de tracción en el límite elástico	[MPa]	16,1	16,7	17,5	17,3	20,2	20,5	22,0
Deformación por tracción a la rotura	[%]	424	383	54	51	38	54	57
Resistencia al impacto a +23°C	[kJ/m ²]	74,8	66,7	32,4	56,0	45,2	51,4	28,2
Resistencia al impacto a -20°C	[kJ/m ²]	42	11,5	3,6	5,6	4,7	5,2	4,9

El resto hasta el 100% en peso son aditivos, como antioxidantes y pigmentos (por ejemplo, negro de humo)

“Talco” es el talco comercial Steamic T1 CA de Luzenac, que tiene un tamaño de partícula de corte (d_{95}) de 6,2 mm.

“PE-1” es el producto comercial Engage 8150 de Dow Elastomers que tiene una MFR_2 (190°C/2,16kg) de 0,50 g/10 min y una densidad de 868 kg/m³,

5 “PE-2” es el producto comercial Engage 8100 de Dow Elastomers que tiene una MFR_2 (190°C/2,16kg) de 1,0 g/10 min y una densidad de 870 kg/m³,

“PE-3” es el producto comercial FA3220 de Borealis AG que tiene una MFR_2 (190°C/2,16kg) de 0,3 g/10 min y una densidad de 922 kg/m³,

10 “PE-4” es el producto comercial FA5224 de Borealis AG que tiene una MFR_2 (190°C/2,16kg) de 1,2 g/10 min y una densidad de 922 kg/m³,

“PE-5” es el producto comercial VL4580 de Borealis AG que tiene una MFR_2 (190°C/2,16kg) de 0,6 g/10 min y una densidad de 958 kg/m³,

“PE-6” es el producto comercial MG9641 de Borealis AG que tiene una MFR_2 (190°C/2,16kg) de 8 g/10 min y una densidad de 964 kg/m³,

15 “PE-A” es el producto comercial HE3490-LS-H de Borealis AG, un polietileno bimodal que tiene una MFR_5 (190°C/5 kg) de 0,24 g/10 min, una densidad de 959 kg/m³ y el 2,3% en peso de hexeno

“PE-B” es el producto comercial HE3490-LS de Borealis AG, un polietileno bimodal que tiene una MFR_5 (190°C/5 kg) de 0,24 g/10 min, una densidad de 959 kg/m³ y el 1,25% en peso de buteno

Tabla 3: Ejemplos de la invención

Ejemplo*		E 1	E 2
HECO	[% en peso]	72,3	72,3
Talco	[% en peso]	10	10
PE-A	[% en peso]	15	-
PE-B	[% en peso]		15
MFR_2	[g/10 min]	7,7	7,9
Visibilidad de arañazos	-	2,49	2,56
Brillo a 60°	[%]	2,3	2,4
Módulo de tracción	[MPa]	1364	1367
Tensión de tracción en el límite elástico	[MPa]	19,2	19,5
Deformación por tracción a la rotura	[%]	20	21
Resistencia al impacto a +23°C	[kJ/m ²]	64,8	59,8
Resistencia al impacto a -20°C	[kJ/m ²]	9,4	8,8
El resto hasta el 100% en peso son aditivos, como antioxidantes y pigmentos (por ejemplo, negro de humo)			

20 Los ejemplos anteriores muestran los beneficios de PE preferiblemente bimodal con alta densidad y baja velocidad de flujo del fundido como modificador de impacto en compuestos interiores en automoción. Los ejemplos de la invención presentan un brillo bajo similar al de los ejemplos comparativos C1 a C6 modificados con LLDPE a una visibilidad de arañazos mucho menor. Además, la disminución del módulo es bastante menor que en el caso de que se use LLDPE como modificador de impacto. Aunque algo similar es cierto para HDPE, los ejemplos comparativos

25 C7 a C9 muestran un brillo mucho mayor que los ejemplos de la invención. La resistencia al impacto de los ejemplos de la invención es superior con respecto a los ejemplos comparativos excepto para los ejemplos comparativos C1-C3. Sin embargo, estos últimos experimentan una característica de superficie muy escasa y bajo módulo.

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliolefina (PO), que comprende
 - (a) un copolímero de propileno heterofásico (HECO), que comprende
 - 5 (a1) un polipropileno (PP), que es un copolímero de propileno al azar (R-PP) o un homopolímero de propileno (H-PP), y
 - (a2) un copolímero de propileno elastomérico (E), en la que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C, tal como se determinó según la parte experimental) de al menos 5 g/10 min, y
 - 10 (b) un polietileno (PE) que tiene una densidad de al menos 935 kg/m³, y una velocidad de flujo del fundido MFR₅ (190°C, tal como se determinó según la parte experimental) de menos de 1,5 g/10 min.
2. Composición de poliolefina (PO) según la reivindicación 1, en la que el polietileno (PE)
 - (a) es bimodal o multimodal,
y/o
 - (b) tiene una densidad igual a o de más de 940 kg/m³,
15 y/o
 - (c) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₅ (190°C) de 1,0 g/10 min o menos.
3. Composición de poliolefina (PO) según la reivindicación 1 ó 2, en la que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
 - (a) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) de 5 a 40 g/10 min,
20 y/o
 - (b) un contenido de componentes solubles en xileno en frío (XCS) de al menos el 20% en peso basándose en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO) medido según la norma ISO 16152,
y/o
 - 25 (c) un contenido de comonómeros del 5,0 al 25,0% en peso basándose en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), en la que los comonómeros son etileno y/o una olefina C₄ a C₁₂.
4. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en la que
 - (a) la razón en peso de copolímero de propileno elastomérico (E) con respecto al polietileno (PE) [E/PE] está por debajo de 2,0; y/o
 - (b) el polipropileno (PP) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) de 20 a 100 g/10 min.
- 30 5. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno elastomérico (E) tiene
 - (a) una viscosidad intrínseca (VI) medida según la norma DIN ISO 1628/1, octubre 1999 en el intervalo de 1,0 a 3,5 dl/g, medido como la viscosidad intrínseca (VI) de la fracción de componentes solubles en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO)
 - 35 y/o
 - (b) un contenido de comonómeros del 25,0 al 50,0% en peso, basándose en el peso total de la fracción de componentes solubles en xileno en frío del copolímero de propileno heterofásico (HECO), en la que los comonómeros son etileno y/o una olefina C₄ a C₁₂.

6. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en la que polipropileno (PP) es un homopolímero de propileno (H-PP).

7. Composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliolefina (PO) comprende además una carga inorgánica (F), en una cantidad de hasta el 30% en peso, basándose en el peso total de la composición de poliolefina (PO).

8. Composición de poliolefina (PO) según la reivindicación 7, en la que la carga inorgánica (F) tiene un tamaño de partícula de corte d_{95} [porcentaje en masa] igual a o de menos de 20 mm medido según la norma ISO13317-3.

9. Artículo que comprende una composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores.

10. Artículo según la reivindicación 9, en el que el artículo es un artículo para automoción.

11. Procedimiento para la preparación de la composición de poliolefina (PO) según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 8, extruyendo el copolímero de propileno heterofásico (HECO), el polietileno (PE) y opcionalmente la carga inorgánica (F) en una prensa extrusora.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene produciendo el polipropileno (PP) en al menos un sistema de reactores, dicho sistema comprende al menos un reactor, transfiriendo dicho polipropileno (PP) a un sistema de reactores posterior, dicho sistema comprende al menos un reactor, en el que se produce en presencia del polipropileno (PP) el copolímero de propileno elastomérico (E).

13. Uso de un polietileno (PE) que tiene una densidad de al menos 935 kg/m^3 y una velocidad de flujo del fundido MFR_5 (190°C) de menos de $1,5 \text{ g}/10 \text{ min}$ en un copolímero de propileno heterofásico (HECO) para reducir el brillo de dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) o de un artículo producido a partir del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende el polietileno (PE), la mejora se determina como el brillo a 60° , en el que el brillo a 60°C , (tal como se determinó según la parte experimental) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende el polietileno (PE) es al menos el 10% menor, que el brillo a 60° del mismo copolímero de propileno heterofásico (HECO) pero sin el polietileno (PE), el porcentaje se determina mediante la fórmula

$$\frac{G(\text{HECO}) - G(\text{HECO} + \text{PE})}{G(\text{HECO})} \times 100$$

en la que

$G(\text{HECO})$ es el brillo a 60° del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sin polietileno (PE), y $G(\text{HECO} + \text{PE})$ es el brillo a 60° del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende polietileno (PE).

14. Uso según la reivindicación 13, en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) o de un artículo producido a partir del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende el polietileno (PE) tiene (a) una visibilidad de arañazos (tal como se determinó según la parte experimental) que es al menos el 25% menor que el mismo copolímero de propileno heterofásico (HECO) pero sin el polietileno (PE) o artículos producidos a partir del mismo, el porcentaje se determina mediante la fórmula

$$\frac{S(\text{HECO}) - S(\text{HECO} + \text{PE})}{S(\text{HECO})} \times 100$$

en la que

$S(\text{HECO})$ es la visibilidad de arañazos del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sin polietileno (PE), y

$S(\text{HECO} + \text{PE})$ es la visibilidad de arañazos del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende polietileno (PE);

y/o

(b) una resistencia al impacto a 23°C (tal como se determinó según la parte experimental) que es al menos el 90% mayor que el mismo copolímero de propileno heterofásico (HECO) pero sin el polietileno (PE) o artículos producidos a partir del mismo, el porcentaje se determina mediante la fórmula,

$$\frac{I(HECO + PE) - I(HECO)}{I(HECO)} \times 100$$

en la que

I(HECO) es la resistencia al impacto a 23°C del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sin polietileno (PE), e

- 5 I(HECO + PE) es la resistencia al impacto a 23°C del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende polietileno (PE);

y/o

- 10 (c) una resistencia al impacto a -20°C que es al menos el 60% mayor que el mismo copolímero de propileno heterofásico (HECO) pero sin el polietileno (PE) o artículos producidos a partir del mismo, el porcentaje se determina mediante la fórmula

$$\frac{I(HECO + PE) - I(HECO)}{I(HECO)} \times 100$$

en la que I(HECO) es la resistencia al impacto a -20°C del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sin polietileno (PE), e

- 15 I(HECO + PE) es la resistencia al impacto a -20°C del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende polietileno (PE).

15. Uso según la reivindicación 13 ó 14 en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) con el polietileno (PE) es una composición de poliolefina (PO) según las reivindicaciones 1 a 8.