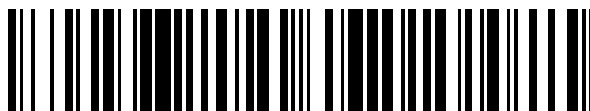


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 649**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2011 E 17154812 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 3181637**

54 Título: **Composición de moldeo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.03.2018

73 Titular/es:
**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:
**TRANNINGER, MICHAEL;
SANDHOLZER, MARTINA;
BERNREITNER, KLAUS y
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 659 649 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de moldeo

La presente invención se refiere a una nueva composición de poliolefina para su uso en moldeo por inyección, a artículos moldeados por inyección así como a la preparación de la nueva composición de poliolefina.

5 El polipropileno es un material usado en una amplia variedad de campos técnicos y los polipropilenos reforzados en particular han ganado relevancia en campos que se basaban anteriormente en exclusiva en materiales no poliméricos, en particular metales. Tales materiales permiten una adaptación de las propiedades de la composición seleccionando el tipo de polipropileno y la cantidad y el tipo de agente de refuerzo usado. El polipropileno reforzado, por ejemplo, tiene buenas propiedades mecánicas, sin embargo comporta una dureza desagradable del material, lo que es perjudicial para partes interiores del automóvil como salpicaderos, revestimientos de puertas, embellecedores etc. Para estas partes a menudo se intenta imitar una superficie y un tacto de tipo cuero o material textil con el fin de dar a los ocupantes una impresión de alta calidad del coche. Como resultado, los materiales usados deben proporcionar un bajo nivel de brillo de superficie y buenas propiedades hápticas. Adicionalmente, para mantener la percepción de buena calidad de las partes hasta el final de la vida útil del coche, el polímero debe proporcionar alta resistencia al rayado, por ejemplo de llaves, uñas, anillos etc.

En el documento WO 2007/025663 se ha proporcionado una composición que combina buenas propiedades mecánicas con sensación de tacto suave mejorado. Sin embargo, la mejora en las propiedades hápticas se ha pagado con la pérdida en rigidez y brillo. Además, la resistencia al rayado no es satisfactoria para todas las soluciones proporcionadas. De manera más perjudicial, las soluciones proporcionadas con la mejor rigidez adolecen de baja resistencia al rayado.

Por tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar una composición que, por una parte, garantice buenas propiedades mecánicas, y por otra, imite satisfactoriamente una superficie de tipo cuero o material textil.

El hallazgo de la presente invención es proporcionar una composición de poliolefina que comprende material de vidrio y un copolímero de propileno heterofásico con una matriz que es un copolímero de propileno aleatorio en la que está disperso un copolímero de propileno elastomérico, estando caracterizado además el copolímero de propileno heterofásico por un contenido moderado en comonomero de la fracción soluble en xileno frío pero por un contenido global bastante alto en comonomero.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a una composición de poliolefina que comprende

(a) al menos el 50% en peso basado en la composición de poliolefina de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en dicha matriz (M),

en la que dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

(a1) una fracción soluble en xileno frío (XCS) determinada de acuerdo con la norma ISO 16152 (25°C) en el rango del 25 al 50% en peso basado en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y

(a2) un contenido en comonomero en el rango del 10,0 al 15,0% en peso basado en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),

en la que además la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

(a3) un contenido en comonomero en el rango del 20 al 30% en peso basado en la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),

en la que además el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende

(a4) al menos dos fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (R-PP2), en donde la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 2,0 a 6,0% en peso, y

(b) al menos el 5% en peso basado en la composición de poliolefina de una carga (F) que es un material de vidrio (GM), y

en la que la composición de poliolefina tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 de 2,0 a 15,0 g/10 min.

ES 2 659 649 T3

Se ha encontrado sorprendentemente que una composición de este tipo combina buenas propiedades mecánicas con bajo brillo, buena resistencia al rayado y sensación de tacto suave.

A continuación la invención se define en más detalle.

5 La presente composición de poliolefina debe tener una velocidad de flujo del fundido bastante alta para reducir la presión durante el procedimiento de moldeo por inyección. Por consiguiente, se prefiere que la composición de poliolefina tenga una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 de al menos 2,0 g/10 min. Preferiblemente, la composición de poliolefina tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el rango de 2,0 a 15,0 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 2,5 a 13,0 g/10 min, todavía más preferiblemente en el rango de 3,0 a 12,0 g/10 min.

10 Adicionalmente, la composición inventiva debe ser ligera. Por consiguiente, se prefiere que la composición de poliolefina tenga una densidad medida de acuerdo con la norma ISO 1183-1 de no más de 1100 kg/m³, más preferiblemente en el rango de 980 a 1100 kg/m³, todavía más preferiblemente en el rango de 1000 a 1050 kg/m³, como en el rango de 1010 a 1040 kg/m³.

15 Tal como se mencionó anteriormente, la presente composición de poliolefina es bastante rígida. Por consiguiente, la composición de poliolefina debe tener un módulo de tracción medido de acuerdo con la norma ISO 527-2 de al menos 1.000 MPa, más preferiblemente de al menos 1.500 MPa, como al menos 1.600 MPa. Por otra parte, si el módulo de tracción es demasiado alto, no puede garantizarse una sensación de tacto suave demasiado alta. Por tanto, se prefiere que la presente composición de poliolefina tenga un módulo de tracción en el rango de 1.000 a 2.300 MPa, más preferiblemente en el rango de 1.500 a 2.200 MPa, como en el rango de 1.550 a 2.100 MPa.

20 Además, el brillo de la composición de poliolefina de acuerdo con esta invención será bastante bajo. Por tanto, se prefiere que la composición de poliolefina tenga un brillo a un ángulo de 60° inferior al 2,5%, más preferiblemente en el rango del 1,5 al 2,5%, aún más preferiblemente en el rango del 1,7 al 2,3%.

25 En una realización preferida adicional, la composición de poliolefina tiene una resistencia al rayado tal como se define por la diferencia de reflectancia absoluta, $|\Delta L|$ inferior a 1,5, más preferiblemente en el rango de 0,0 a 1,0, aún más preferiblemente en el rango de 0,0 a 0,8, como de 0,0 a 0,5.

30 Preferiblemente la presente composición de poliolefina no comprende un plastómero adicional al que está dispersándose en la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Un plastómero de acuerdo con esta invención son elastómeros que incluyen LDPE, LLDPE y HDPE. Incluso más preferido, la composición de poliolefina no comprende un polímero diferente del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) en una cantidad que supera el 4% en peso, más preferiblemente que supera el 3%, basado en los polímeros presentes en la composición de poliolefina.

35 La composición de poliolefina de acuerdo con esta invención debe comprender el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y la carga (F). Preferiblemente, la composición de poliolefina comprende además al menos uno de los componentes seleccionados del grupo de compatibilizador (C), negro de carbono (CB) y agente de deslizamiento (SA). Incluso más preferido, la composición comprende los tres componentes adicionales. Por tanto, se prefiere que la composición de poliolefina comprenda

(a) al menos el 50% en peso, más preferiblemente del 50 al 90% en peso, aún más preferiblemente del 60 al 80% en peso, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),

40 (b) al menos el 5% en peso, más preferiblemente del 5 al 40% en peso, aún más preferiblemente del 10 al 30% en peso, de la carga (F),

(c) opcionalmente al menos el 0,5% en peso, más preferiblemente del 0,5 al 4% en peso, aún más preferiblemente del 0,5 al 2,5% en peso, del compatibilizador (C),

(d) opcionalmente al menos el 0,5% en peso, más preferiblemente del 0,5 al 5% en peso, aún más preferiblemente del 1 al 4% en peso, del negro de carbono (CB), y

45 (e) opcionalmente al menos el 0,01% en peso, más preferiblemente del 0,01 al 2% en peso, aún más preferiblemente del 0,1 al 1% en peso, del agente de deslizamiento (SA),

basado en la composición total de poliolefina.

La composición de poliolefina de la presente invención puede prepararse mediante cualquier método adecuado

conocido en la técnica, tal como combinando el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), la carga (F) y los componentes adicionales, si están presentes, como el compatibilizador (C), el negro de carbono (CB) y el agente de deslizamiento (SA) o bien directamente, por ejemplo, en una prensa extrusora, de manera que se usa la misma prensa extrusora para obtener el producto terminado, o mezclando la masa fundida previamente en una mezcladora o prensa extrusora independiente. Para el mezclado, puede usarse un aparato de composición o combinación convencional, por ejemplo una mezcladora Banbury, un molino de caucho de 2 cilindros, una coamasadora Buss o una prensa extrusora de doble husillo.

A continuación se describirán en más detalle los componentes individuales.

Copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y disperso en el mismo un copolímero de propileno elastomérico (E). Por tanto, la matriz (M) contiene (finamente) dispersas inclusiones que no forman parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). El término inclusión indica que la matriz (M) y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), siendo dichas inclusiones por ejemplo visibles mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza de barrido.

Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende como componentes de polímero sólo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede contener aditivos adicionales pero no otro polímero en una cantidad que supere el 5% en peso, más preferiblemente que supere el 3% en peso, como que supere el 1% en peso, basándose en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total. Un polímero adicional que puede estar presente en tales bajas cantidades es un polietileno que es un subproducto de reacción obtenido mediante la preparación de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) (véase en detalle a continuación). Por consiguiente, se aprecia en particular que el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contiene sólo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (E) y opcionalmente polietileno en cantidades mencionadas en este párrafo.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención se caracteriza por una velocidad de flujo del fundido moderada. Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el rango de 2,0 a 15,0 g/10 min, preferiblemente en el rango de 2,5 a 13,0 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 3,0 a 12,0 g/10 min.

Preferiblemente, se desea que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sea termomecánicamente estable. Por consiguiente, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de fusión de al menos 130°C, más preferiblemente en el rango de 130 a 150°C, todavía más preferiblemente en el rango de 130 a 148°C.

Normalmente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de cristalización bastante baja, es decir de no más de 110°C, más preferiblemente en el rango de 85 a 110°C, todavía más preferiblemente en el rango de 90 a 108°C.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende, además de propileno, también comonómeros. Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende además de propileno, etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂. Por consiguiente, el término "copolímero de propileno" de acuerdo con esta invención se entiende como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste en, unidades que pueden derivarse de

(a) propileno

y

(b) etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂.

Por tanto, los copolímeros de propileno de acuerdo con esta invención, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), los copolímeros de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y el copolímero de propileno elastomérico (E), comprenden monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, los copolímeros de propileno de acuerdo con esta invención comprenden, especialmente consisten en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, los copolímeros de propileno de esta invención comprenden, además de propileno, unidades que

pueden derivarse de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, los copolímeros de propileno de acuerdo con esta invención comprenden unidades que pueden derivarse de etileno y propileno sólo. Todavía más preferiblemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), así como el copolímero de propileno elastomérico (E), contienen los mismos comonómeros, como etileno.

- 5 Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (E) es preferiblemente un caucho de etileno-propileno (EPR), mientras que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es un copolímero de etileno-propileno aleatorio (R-PP).

Adicionalmente se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene preferiblemente un contenido en comonómero total bastante alto que contribuye a la suavidad del material. Por tanto, se requiere que el contenido en comonómero del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sea de al menos el 10% en peso, preferiblemente en el rango del 10,0 al 15,0% en peso, más preferiblemente en el rango del 10,0 al 14,0% en peso, aún más preferiblemente en el rango del 10,5 al 13,5% en peso, basado en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

15 La fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25°C) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es de al menos el 25% en peso, preferiblemente en el rango del 25 al 50% en peso, más preferiblemente en el rango del 30 al 45% en peso, todavía más preferiblemente en el rango del 35 al 42% en peso, basado en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

Adicionalmente se aprecia que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se especifica por su viscosidad intrínseca. Valores bajos de viscosidad intrínseca (IV) reflejan un peso molecular promedio en peso bajo. Para la presente invención se requiere que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) inferior a 2,0 dl/g, más preferiblemente en el rango de 0,8 a inferior a 2,0 dl/g, todavía más preferiblemente en el rango de 1,0 a 1,9 dl/g, todavía aún más preferiblemente como en el rango de 1,0 a inferior a 1,8 dl/g, como en el rango de 1,0 a inferior a 1,7 dl/g.

25 Adicionalmente, se prefiere que el contenido en comonómero, es decir el contenido en etileno de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sea de no más del 30,0% en peso, más preferiblemente en el rango del 18,0 al 30,0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango del 20,0 al 30,0% en peso, aún más preferiblemente en el rango del 20,0 al 27,0% en peso, basado en la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Los comonómeros presentes en la fracción soluble en xileno frío (XCS) son los definidos anteriormente para el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E), respectivamente. En una realización preferida, el comonómero es etileno sólo.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede definirse además por sus componentes individuales, es decir el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E).

35 El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con esta invención 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 aleatorio (R-PP) de esta invención comprende, además de propileno, unidades que pueden derivarse de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades que pueden derivarse de etileno y propileno sólo.

40 Tal como se mencionó anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se caracteriza por un contenido en comonómero bastante alto. Por consiguiente, el contenido en comonómero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es de al menos el 6,0% en peso, más preferiblemente en el rango del 6,0 al 9,0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango del 6,5 al 8,0% en peso, todavía más preferiblemente en el rango del 6,8 al 7,8% en peso, basado en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP).

El término "aleatorio" indica que los comonómeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), así como de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP 1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), se distribuyen aleatoriamente dentro de los copolímeros de propileno. El término aleatorio se entiende de acuerdo con la IUPAC (Glossary of basic terms in polymer science; recomendaciones de la IUPAC 1996).

50 El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende al menos dos fracciones de polímero, como dos o tres fracciones de polímero, siendo todas ellas copolímeros de propileno. El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). Se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (R-

PP1) sea la fracción pobre en comonomero mientras que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) sea la fracción rica en comonomero.

5 La primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 2,0 a 6,0% en peso, preferiblemente en el rango de 2,0 a 5,0, como en el rango de 2,0 a 4,5% en peso, basado en la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1).

La segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tiene preferiblemente un contenido de comonomero en el rango de 8,0 a 12% en peso, más preferiblemente en el rango de 9,0 a 11,0% en peso, como en el rango de 9,5 a 10,8% en peso, basado en la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

Se aprecia adicionalmente que se cumple la siguiente inecuación (I), preferiblemente la inecuación (Ia):

$$[\text{R-PP}] - [\text{R-PP1}] \geq 2.5 \quad (\text{I})$$

10
$$[\text{R-PP}] - [\text{R-PP1}] \geq 2.8 \quad (\text{Ia})$$

en la que

[R-PP] el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) basado en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), y

15 [R-PP1] el contenido de comonomero [% en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) basado en la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

En lo que respecta a los comonomeros usados para la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) se hace referencia a los comonomeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP). Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) contienen los mismos comonomeros, como etileno.

20 Un componente adicional del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es el copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en la matriz (M). En lo que respecta a los comonomeros usados en el copolímero de propileno elastomérico (E), se hace referencia a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonomeros tales como etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₈, 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, además de propileno, unidades que pueden derivarse de etileno y/o 1-buteno. Por tanto, en una realización especialmente preferida el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende unidades que pueden derivarse de etileno y propileno sólo.

El contenido en comonomero del copolímero de propileno elastomérico (E) preferiblemente está en el rango del 28,0 al 40,0% en peso, más preferiblemente en el rango del 30,0 al 38,0% en peso, como en el rango del 30,0 al 36,0% en peso, basado en el copolímero de propileno elastomérico (E).

35 Además, la razón en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) preferiblemente es de 30:70 a 70:30, más preferiblemente de 35:65 a 65:35, todavía más preferiblemente de 40:60 a 60:40.

Por otra parte, la razón en peso entre el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) preferiblemente es de 90:10 a 70:30, más preferiblemente de 85:15 a 75:25.

40 Tal como se describe en detalle a continuación, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene preferiblemente reduciendo la viscosidad de un copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO). Por consiguiente, a continuación se describe en más detalle el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO).

El copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) comprende una matriz (Pre-M) que es un copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (Pre-E) disperso en dicha matriz (Pre-M). Preferiblemente, el copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) comprende al menos dos fracciones de polímero,

como dos o tres fracciones de polímero, siendo todos ellos copolímeros de propileno. Incluso más preferido, el copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) comprende, preferiblemente consiste en, una primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2).

5 La reducción de la viscosidad no altera la cantidad ni el tipo de comonómero. Por consiguiente, por lo que se refiere a las cantidades de comonómero en el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) y sus fracciones individuales, se hace referencia al copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y sus fracciones, respectivamente. Lo mismo se aplica para los tipos de comonómero usados en estas fracciones.

10 Además, el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 en el rango de 0,3 a 2,5 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 0,6 a 2,0 g/10 min. La velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) es menor en comparación con la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) (con viscosidad reducida). Por consiguiente, la diferencia entre la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) (con viscosidad reducida) y el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) [MFR₂ (RAHECO) - MFR₂ (Pre-RAHECO)] es de al menos 0,5 g/10 min, más preferiblemente de al menos 1,0 g/10 min, aún más preferiblemente de al menos 5,0 g/10 min, todavía más preferiblemente en el rango de 1,0 a 15,3 g/10 min, como en el rango de 2,0 a 10,0 g/10 min.

20 La fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25°C) del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) es de al menos el 25% en peso, preferiblemente en el rango del 25 al 50% en peso, más preferiblemente en el rango del 30 al 48% en peso, todavía más preferiblemente en el rango del 38 al 45, basado en el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO).

25 La fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) tiene preferiblemente una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) inferior a 3,0 dl/g, más preferiblemente en el rango de 1,4 a inferior a 2,5 dl/g, todavía más preferiblemente en el rango de 1,5 a 2,3 dl/g.

30 Tal como se indicó anteriormente, el copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) comprende al menos dos, más preferiblemente comprende dos, todavía más preferiblemente consiste en dos, fracciones de copolímero de propileno (Pre-R-PP 1) y (Pre-R-PP2), difiriendo las dos fracciones de copolímero de propileno (Pre-R-PP 1) y (Pre-R-PP2) entre sí por el contenido en comonómero. Por consiguiente, se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP 1) sea la fracción pobre en comonómero mientras que la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2) sea la fracción rica en comonómero. En lo que respecta al contenido en comonómero preferido en cada fracción, se hace referencia a la información proporcionada para la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente. Lo mismo se aplica a la razón en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP 1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2). Además, por lo que se refiere a esta necesidad, se hace referencia a la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente.

40 Además, se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP 1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2) tengan casi la misma velocidad de flujo del fundido. Por consiguiente, se prefiere que la diferencia entre la velocidad de flujo del fundido del copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) y la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP 1) [MFR(Pre-R-PP) - MFR(Pre-R-PP1)] sea inferior a +/- 1,5 g/10 min, más preferiblemente +/- 1,0 g/10 min, aún más preferiblemente +/- 0,5 g/10 min. Por tanto, en una realización, la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP 1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2) tienen una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el rango de 0,3 a 3,0 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 0,6 a 2,5 g/10 min.

50 Tal como se mencionó anteriormente, la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) es la fracción pobre en comonómero, mientras que la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2) es la fracción rica en comonómero. Un contenido en comonómero mayor también aumenta el contenido en compuestos solubles en xileno. Por tanto, la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) tiene preferiblemente un contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) mayor que la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2). Por consiguiente, se prefiere que la diferencia entre contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) (en porcentaje en peso) del copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) y la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) [XCS (Pre-R-PP) - XCS(Pre-R-PP1)] sea de al menos el 14% en peso, más preferiblemente en el rango del 14 al 25% en peso, aún más preferiblemente en el rango del 15 al 23% en peso. Por tanto, en una realización, la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) tiene un contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) en el rango del 2 al 12% en peso, más preferiblemente en el rango del 3 al 10% en peso basado en la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) y/o la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2) tiene un contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) en el rango del 25 al 60% en peso, más

preferiblemente en el rango del 30 al 50% en peso basado en la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2).

5 Un componente adicional del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) es el copolímero de propileno elastomérico (Pre-E) disperso en la matriz (Pre-M), es decir, en el copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP). En lo que respecta a los comonomeros usados en el copolímero de propileno elastomérico (Pre-E) se hace referencia a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y especialmente para el copolímero de propileno elastomérico (E). Por consiguiente, cualquier información proporcionada con respecto al contenido en comonomero y al tipo de comonomero del copolímero de propileno elastomérico (E) puede usarse individualmente para el copolímero de propileno elastomérico (Pre-E).

10 Además, la razón en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2) preferiblemente es de 30:70 a 70:30, más preferiblemente de 35:65 a 65:35, todavía más preferiblemente de 40:60 a 60:40.

Por otra parte, la razón en peso entre el copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (Pre-E) preferiblemente es de 90:10 a 70:30, más preferiblemente de 85:15 a 75:25.

15 El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) preferiblemente se obtiene tal como sigue: Preferiblemente, en primer lugar, se produce el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) y posteriormente se degrada dicho copolímero para dar el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por consiguiente, la preparación del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende las etapas de

20 (a) polimerizar en un primer reactor propileno y etileno y/o α -olefina de C₄ a C₁₂ obteniendo de ese modo una primera fracción de copolímero de propileno (Pre-PP1),

(b) transferir dicha primera fracción de copolímero de propileno (Pre-PP1) a un segundo reactor,

25 (c) polimerizar en dicho segundo reactor, en presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-PP1), propileno y etileno y/o α -olefina de C₄ a C₁₂ obteniendo una segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-PP2), formando dicha primera fracción de copolímero de propileno (Pre-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-PP2) la matriz (Pre-PP),

(d) transferir dicha matriz (Pre-M) a un tercer reactor,

(e) polimerizar en dicho tercer reactor, en presencia de la matriz (Pre-M), propileno y etileno y/o α -olefina de C₄ a C₁₂ obteniendo un copolímero de propileno elastomérico (Pre-E), formando dicha matriz (Pre-M) y dicho copolímero de propileno elastomérico (Pre-E) el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO)

30 (f) y reducir la viscosidad de dicho copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) obteniendo de ese modo el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

35 Para realizaciones preferidas del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO), el copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-PP1), la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2) y el copolímero elastomérico (Pre-E) se hace referencia a las definiciones facilitadas anteriormente.

40 Alternativamente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se produce directamente en el procedimiento de múltiples fases tal como se definió anteriormente y en más detalle a continuación sin etapa (f) de reducción de la viscosidad. Por consiguiente, la información proporcionada para el procedimiento de múltiples fases es igualmente aplicable para la fabricación del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) y el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

45 El término "procedimiento de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) o (Pre-RAHECO) se produce en al menos dos, como tres reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente procedimiento comprende al menos un primer reactor, un segundo reactor y opcionalmente, un tercer reactor. El término "procedimiento de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por tanto, en el caso de que el procedimiento consista en tres reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el procedimiento global comprenda por ejemplo una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consisten en" es sólo una formulación cerrada en vista del procedimiento de polimerización principal.

El primer reactor es preferiblemente un reactor de suspensión y puede ser cualquier reactor de bucle o reactor de

tanque discontinuo con agitación simple o continuo que funciona en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60% (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión es preferiblemente un reactor de bucle (en masa).

5 El segundo reactor y el tercer reactor son preferiblemente reactores de fase gaseosa. Tales reactores de fase gaseosa pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o con mezclado mecánico. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa comprenden un reactor de lecho fluido con agitación mecánica 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.

10 Por tanto, en una realización preferida, el primer reactor es un reactor de suspensión, como un reactor de bucle, mientras que el segundo reactor y el tercer reactor (R3) son reactores (GPR) de fase gaseosa. Por consiguiente, para el presente procedimiento, se usan al menos tres, preferiblemente tres reactores de polimerización, concretamente un reactor de suspensión, como un reactor de bucle, un primer reactor de fase gaseosa y un segundo reactor de fase gaseosa conectados en serie. Si es necesario, antes del reactor de suspensión se coloca un reactor de prepolimerización.

15 Un procedimiento de múltiples fases preferido es un procedimiento de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito por ejemplo en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en el documento WO 00/68315.

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

20 Preferiblemente, en el presente procedimiento para producir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) o (Pre-RAHECO) tal como se definió anteriormente, las condiciones para el primer reactor, es decir el reactor de suspensión, como un reactor de bucle, pueden ser las siguientes:

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

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

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

Posteriormente, la mezcla de reacción del primer reactor se transfiere al segundo reactor, es decir al reactor de fase gaseosa, donde las condiciones son preferiblemente las siguientes:

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

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

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

La condición en el tercer reactor es similar a la del segundo reactor.

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

35 En una realización del procedimiento para producir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) o (Pre-RAHECO), el tiempo de residencia en el reactor en masa, por ejemplo de bucle, está en el rango 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.

40 Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor, es decir en el reactor de suspensión, como en el reactor de bucle, y/o como un modo condensado en los reactores de fase gaseosa.

Preferiblemente, el procedimiento comprende también una prepolimerización 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.

45 En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como una polimerización en suspensión en masa 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.

La reacción de prepolimerización se realiza normalmente a una temperatura de 10 a 60°C, preferiblemente desde 15 hasta 50°C, y más preferiblemente desde 20 hasta 45°C.

5 La presión en el reactor de prepolimerización 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.

10 Los componentes de catalizador se introducen preferiblemente todos en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) pueden alimentarse por separado, es posible que sólo una parte del cocatalizador se introduzca en la fase de prepolimerización y la parte restante en las fases de polimerización posteriores. Además, en tales casos, es necesario introducir tanto cocatalizador en la fase de prepolimerización hasta obtener en la misma una reacción de polimerización suficiente.

15 Es posible añadir otros componentes también en la fase de prepolimerización. Por tanto, puede añadirse hidrógeno a la fase de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero tal como se conoce en la técnica. Además, puede usarse un aditivo antiestático para impedir que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

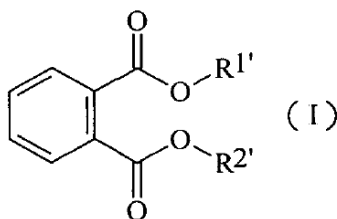
El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción está dentro del conocimiento de la técnica.

20 De acuerdo con la invención el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) o (Pre-RAHECO) se obtiene mediante un procedimiento de polimerización de múltiples fases, 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.

El procatalizador usado de acuerdo con la invención se prepara

a) haciendo reaccionar un aducto solidificado en emulsión o cristalizado por pulverización de $MgCl_2$ y un alcohol C_1-C_2 con $TiCl_4$

25 b) haciendo reaccionar el producto de la fase a) con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



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 de C_1 a C_2 y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el donador interno

30 c) lavando el producto de la fase b) o

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

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.

35 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.

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

En la siguiente etapa, el aducto solidificado en emulsión o cristalizado por pulverización 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 portador titanizado, seguido por las etapas de

- añadir a dicho portador titanizado

5 (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 preferiblemente

(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 ,

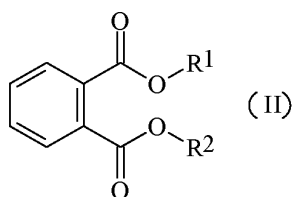
10 o más preferiblemente

(iii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste en ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de di-iso-decilo (DIDP) y ftalato de ditridecilo (DTDP), aún más 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,

15 para formar un primer producto,

- someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir a una temperatura por encima de $100^\circ C$, preferiblemente entre 100 y $150^\circ C$, más preferiblemente entre 130 y $150^\circ C$, de manera que dicho metanol o etanol se transesterifica 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)

20



siendo R^1 y R^2 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)).

25 El aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, se funde en una realización preferida y entonces se inyecta preferiblemente la masa fundida mediante un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, mediante lo cual el aducto se cristaliza para dar una forma morfológicamente ventajosa, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

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

30 A medida que se retira el residuo de catalizador mediante extracción, se obtiene un aducto del portador titanizado y el donador interno, en el que el grupo que se deriva del éster de alcohol ha cambiado.

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

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

35 Preferiblemente, el procatalizador usado de acuerdo con 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 en donador es preferiblemente de entre el 4 y el 12% en peso y más preferiblemente de entre el 6 y el 10% en peso.

Más preferiblemente el procatalizador usado de acuerdo con la invención se ha producido usando etanol como

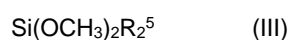
alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto de donador interno.

5 Todavía más preferiblemente, el catalizador usado de acuerdo con la invención es el catalizador BCF20P de Borealis (preparado de acuerdo con 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) de acuerdo con el documento WO 92/19658) o el catalizador Polytrack 8502, disponible comercialmente de Grace.

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

10 Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste en trialquilaluminio, 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 (III)

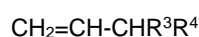


15 en la que R^5 representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

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.

20 Más preferiblemente, el donador externo se selecciona del grupo que consiste en dietilaminotrietoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$, dicitopentildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclo-pentil})_2]$, diisopropildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ y mezclas de los mismos.

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 la 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 de acuerdo con esta invención. El compuesto de vinilo polimerizado puede actuar como un agente de α -nucleación.

En lo que respecta a la modificación del catalizador, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y particularmente WO 00/68315, incorporadas en el presente documento como referencia con respecto a las condiciones de reacción en lo que respecta a la modificación del catalizador así como con respecto a la reacción de polimerización.

35 Tal como ya se identificó anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) se somete a una etapa de reducción de la viscosidad (etapa (f)) obteniendo de ese modo el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). La reducción de la viscosidad puede llevarse a cabo de cualquier manera conocida, pero normalmente la presente invención prevé una reducción de la viscosidad química usando un agente de reducción de la viscosidad de peróxido. Agentes de reducción de la viscosidad típicos son 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butil-peroxi)hexano (DHBP)

40 (por ejemplo comercializado con los nombres comerciales Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butil-peroxi)hexano-3 (DYBP) (por ejemplo comercializado con los nombres comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), peróxido de dicumilo (DCUP) (por ejemplo comercializado con los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), peróxido de di-terc-butilo (DTBP) (por ejemplo comercializado con los nombres comerciales Trigonox B y Luperox Di), peróxido de terc-butil-cumilo (BCUP) (por ejemplo comercializado con los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis(terc-butil-peroxi-isopropil)benceno (DIPP) (por ejemplo comercializado con los nombres comerciales Perkadox 14S y Lupperox DC). El experto en la técnica conoce en principio cantidades de peróxido adecuadas que van a emplearse de acuerdo con la presente invención y pueden calcularse fácilmente basándose en la cantidad del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) que va a someterse a reducción de la viscosidad, el valor de MFR_2 (230°C) del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) que va a someterse a reducción de la viscosidad y la MFR_2 objetivo deseada (230°C) del producto, es decir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), que va a obtenerse. Por consiguiente, cantidades típicas de agente de reducción

50

de la viscosidad de peróxido son de desde el 0,005 hasta el 0,5% en peso, más preferiblemente desde el 0,01 hasta el 0,2% en peso, basándose en la cantidad de copolímero de propileno empleado.

Normalmente, la reducción de la viscosidad de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en una prensa extrusora, de modo que en las condiciones adecuadas, se obtiene un aumento de la velocidad de flujo del fundido.

5 Durante la reducción de la viscosidad, cadenas de masa molar superior de producto de partida se rompen de manera estadísticamente más frecuente que moléculas de masa molar inferior, dando como resultado una disminución global del peso molecular promedio y un aumento en la velocidad de flujo del fundido.

10 Los aditivos, tal como se estableció anteriormente, se añaden antes o después de la reducción de la viscosidad al copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) y al copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), respectivamente. Preferiblemente, estos aditivos se mezclan en el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) antes de la reducción de la viscosidad. En otra realización preferida, los aditivos y el agente de degradación (peróxido) se añaden en el mismo procedimiento de extrusión / mezclado.

Carga (F)

15 La carga (F) de acuerdo con esta invención debe ser un material de vidrio (GM). El material de vidrio (GM) pueden ser preferiblemente perlas de vidrio o fibras de vidrio (GF), prefiriéndose estas últimas. Las fibras de vidrio (GF) pueden ser o bien fibras de vidrio cortadas o bien fibras de vidrio largas, aunque se da preferencia a usar fibras de vidrio cortadas, también conocidas como fibras cotas o hebras discontinuas. En general, las fibras de vidrio pueden tener una longitud de desde 1 hasta 50 mm. Las fibras de vidrio cortadas o cortas usadas en la composición de poliolefina tienen preferiblemente una longitud de desde 1,0 hasta 10,0 mm, más preferiblemente desde 3,0 hasta 20 7,0 mm, y/o un diámetro de desde 8 hasta 20 μm , más preferiblemente desde 10 hasta 15 μm .

25 Normalmente, las fibras de vidrio (GF) se tratan en superficie con componentes como aprestos, lubricantes o agentes de acoplamiento. Preferiblemente, las fibras de vidrio (GF) de acuerdo con esta invención se tratan con aprestos, como organosilanos y/o polímeros solubles en agua. El experto conoce un tratamiento en superficie de este tipo. Con respecto a esto, se hace referencia por ejemplo al libro de texto "Plastic Additives" (Gächter/Müller; 3ª edición).

Compatibilizador (C)

Para mejorar la compatibilidad entre el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y el material de vidrio (GM) preferiblemente se usa un compatibilizador (C).

30 El compatibilizador (C) preferiblemente comprende, más preferiblemente es, un polímero modificado (funcionalizado) y opcionalmente un compuesto de bajo peso molecular que tiene grupos polares reactivos. Polímeros de α -olefina modificados, en particular homopolímeros y copolímeros de propileno, como copolímeros de etileno y propileno entre sí y con otras α -olefinas, son los más preferidos, ya que son altamente compatibles con los polímeros de la composición de poliolefina. También puede usarse polietileno modificado.

35 En lo que se refiere a la estructura, los polímeros modificados se seleccionan preferiblemente de copolímeros de injerto o bloque.

En este contexto, se da preferencia a polímeros modificados que contienen grupos que derivan de compuestos polares, en particular seleccionados del grupo que consiste en anhídridos de ácido, ácidos carboxílicos, derivados de ácido carboxílico, aminas primarias y secundarias, compuestos de hidroxilo, oxazolona y epóxidos, y también compuestos iónicos.

40 Ejemplos específicos de dichos compuestos polares son anhídridos cíclicos insaturados y sus diésteres alifáticos, y los derivados de diácido. En particular, puede usarse anhídrido maleico y compuestos seleccionados de maleatos de alquilo lineales y ramificados de C_1 a C_{10} , fumaratos de dialquilo lineales y ramificados de C_1 a C_{10} , anhídrido itacónico, ésteres de dialquilo de ácido itacónico lineales y ramificados de C_1 a C_{10} , ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y mezclas de los mismos.

45 Se da preferencia particular a usar un polímero de propileno injertado con anhídrido maleico como polímero modificado, es decir el compatibilizador (C).

El polímero modificado, es decir el compatibilizador (C), puede producirse de una manera sencilla mediante extrusión reactiva del polímero, por ejemplo con anhídrido maleico en presencia de generadores de radicales libres (como peróxidos orgánicos), tal como se da a conocer por ejemplo en el documento EP 0 572 028.

Cantidades preferidas de grupos que derivan de compuestos polares en el polímero modificado, es decir el compatibilizador (C), son de desde el 0,5 hasta el 4% en peso.

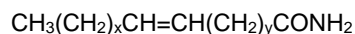
Valores preferidos de la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) para el polímero modificado, es decir para el compatibilizador (C), son de desde 1,0 hasta 500 g/10 min.

5 Componentes adicionales

Adicionalmente, la composición de poliolefina puede comprender un agente de deslizamiento (SA) y/o negro de carbono (CB).

10 El agente de deslizamiento (SA) es preferiblemente una amida de ácido graso. Más preferiblemente, el agente de deslizamiento es una amida de ácido graso saturada o insaturada, preferiblemente una amida de ácido graso insaturada.

Más preferiblemente, la amida de ácido graso insaturada es monoinsaturada, es decir contiene sólo un grupo etileno. Por consiguiente, en una realización, la amida de ácido graso insaturada es



siendo x e y independientemente entre sí otros números enteros positivos, más preferiblemente

15 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_y\text{CONH}_2$

siendo x e y independientemente entre sí números enteros positivos.

En una realización preferida, la x es un número entero positivo de entre 4 y 10 y/o y es un número entero positivo de entre 8 y 14, preferiblemente x = 7 e y = 11.

20 Por tanto, se prefiere especialmente que la amida de ácido graso insaturada sea $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CONH}_2$, es decir erucamida.

La presente composición de poliolefina puede contener adicionalmente otros aditivos típicos útiles en el sector automovilístico, como pigmentos distintos de negro de carbono, antioxidantes, estabilizadores UV, agentes de nucleación y agentes antiestáticos, en cantidades habituales en la técnica.

Artículos y uso

25 La composición de poliolefina de la presente invención se usa preferiblemente para la producción de artículos moldeados, en particular artículos moldeados por inyección. Por consiguiente, la presente invención se refiere en particular al uso de la presente composición de poliolefina para artículos de automóvil moldeados, preferiblemente a artículos de automóvil moldeados por inyección. Incluso más preferido es el uso de la composición inventiva para la producción de interiores y exteriores de coche, como parachoques, embellecedores laterales, estribos, paneles de carrocería, alerones traseros, salpicaderos, embellecedores interiores y similares.

30

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la composición de poliolefina de la presente invención se usa para la producción de artículos de automóvil (moldeados por inyección), preferiblemente artículos de automóvil interiores (moldeados por inyección), más preferiblemente salpicaderos, paneles de instrumentos o revestimientos de puertas, reposabrazos, palancas de cambios, pomos de palanca de cambios, alfombrillas, recubrimientos interiores, revestimientos de maleteros o embellecedores interiores.

35

La presente invención también proporciona artículos moldeados, como artículos moldeados por inyección, que comprenden al menos hasta el 60% en peso, preferiblemente al menos el 80% en peso, como del 80 al 100% en peso, más preferiblemente al menos el 95% en peso, como del 95 al 100% en peso, y lo más preferiblemente que consiste en la composición inventiva de poliolefina. Por consiguiente, la presente invención se refiere especialmente a artículos de automóvil (moldeados por inyección), especialmente a interiores y exteriores de coche (moldeados por inyección), como parachoques, embellecedores laterales, estribos, paneles de carrocería, alerones traseros, salpicaderos, embellecedores interiores y similares, que comprenden al menos hasta el 60% en peso, preferiblemente al menos el 80% en peso, como del 80 al 100% en peso, más preferiblemente al menos el 95% en peso, como del 95 al 100% en peso, y lo más preferiblemente que consiste en, la composición inventiva de poliolefina.

40

45

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el artículo de automóvil (moldeado por inyección)

es un artículo de automóvil interior (moldeado por inyección), más preferiblemente un salpicadero, panel de instrumentos, revestimiento de puertas, reposabrazos, palanca de cambios, pomo de palanca de cambios, alfombrilla, recubrimiento interior, revestimiento de maleteros o embellecedor interior, que comprende la composición de poliolefina en cantidades tal como se estableció en el párrafo anterior.

- 5 La presente invención se describirá ahora en detalle adicional mediante los ejemplos proporcionados a continuación.

Ejemplos

1. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la descripción general anterior de la invención así como a los ejemplos a continuación a menos que se defina otra cosa.

- 10 Cálculo de contenido en comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente:

$$\frac{C(PP) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2) \quad (I)$$

en la que

- 15 w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y (Pre-R-PP1), respectivamente,

w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente,

C(PP1) es el contenido en comonomero [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y (Pre-R-PP1), respectivamente,

- 20 C(PP) el contenido en comonomero [en % en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y (Pre-R-PP),

C(PP2) es el contenido en comonomero calculado [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente.

Cálculo del contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente:

25
$$\frac{XS(PP) - w(PP1) \times XS(PP1)}{w(PP2)} = XS(PP2) \quad (II)$$

en la que

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y (Pre-R-PP1), respectivamente,

- 30 w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente,

XS(PP1) es el contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y (Pre-R-PP1), respectivamente,

XS(PP) es el contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) [en % en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y (Pre-R-PP),

- 35 XS(PP2) es el contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) calculado [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente.

Cálculo de la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente:

$$MFR(PP2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]} \quad (III)$$

en la que

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y (Pre-R-PP1), respectivamente,

5 w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente,

MFR(PP1) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y (Pre-R-PP1), respectivamente,

10 MFR(PP) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y (Pre-R-PP),

MFR(PP2) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] calculada de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente.

Cálculo del contenido en comonomero del copolímero de propileno elastomérico (E) y (Pre-E), respectivamente:

$$\frac{C(RAHECO) - w(PP) \times C(PP)}{w(E)} = C(E) \quad (IV)$$

15 en la que

w(PP) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y (Pre-R-PP),

w(E) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno elastomérico (E) y (Pre-E), respectivamente,

C(PP) es el contenido en comonomero [en % en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y (Pre-R-PP),

C(RAHECO) es el contenido en comonomero [en % en peso] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)

20 C(E) es el contenido en comonomero calculado [en % en peso] de copolímero de propileno elastomérico (E) y (Pre-E), respectivamente.

Cálculo del contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) del tercer polipropileno (PP3):

$$\frac{XS(RAHECO) - w(PP) \times XS(PP)}{w(E)} = XS(E) \quad (V)$$

en la que

25 w(PP) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y (Pre-R-PP),

w(E) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno elastomérico (E) y (Pre-E), respectivamente,

XS(PP) es el contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) [en % en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y (Pre-R-PP),

30 XS(RAHECO) es el contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) [en % en peso] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)

XS(E) es el contenido en compuestos solubles en xileno frío (XCS) calculado [en % en peso] de copolímero de propileno elastomérico (E) y (Pre-E), respectivamente.

35 Temperatura de fusión (T_m) y temperatura de cristalización (T_c): medidos con un aparato de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. Se realiza la DSC de acuerdo con la norma ISO 3146 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor / frío / calor con una velocidad de barrido de 10°C/min en el rango de

temperatura de +23 a +210°C. La temperatura de cristalización se determina a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión se determina a partir de la segunda etapa de calentamiento.

5 El contenido en comonomero, especialmente el contenido en etileno, se mide con espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-RMN. Cuando se midió el contenido de etileno en polipropileno, se preparó una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 μm) mediante prensado en caliente. Se midió el área de los picos de absorción a 720 y 733 cm⁻¹ para copolímeros de propileno-etileno con un espectrómetro FTIR 1600 de Perkin Elmer. Se evaluaron copolímeros de propileno-1-buteno a 767 cm⁻¹. Se calibró el método mediante datos de contenido en etileno medidos mediante ¹³C-RMN. Véase también "IR-Spektroskopie für Anwender"; WILEY-VCH, 1997 y "Validierung in der Analytik", WILEY-VCH, 1997.

10 La densidad se mide de acuerdo con la norma ISO 1183-1 - método A (2004). La preparación de la muestra se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con la norma ISO 1872-2:2007.

La MFR₂ (230°C) se midió de acuerdo con la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga).

Los compuestos solubles en xileno (XCS, % en peso): Se determinó el contenido en compuestos solubles en xileno (XCS) a 25°C de acuerdo con la norma ISO 16152; primera edición; 01-07-2005.

15 La viscosidad intrínseca se midió de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135°C).

Módulo de tracción; el esfuerzo de tracción a la rotura se midió de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad de cruceta = 1 mm/min; 23°C) usando muestras moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, 4 mm de grosor).

20 Ensayo de impacto de Charpy: Se midió la resistencia a impactos con entalla de Charpy (Charpy NIS) de acuerdo con la norma ISO 179 1eA a 23°C, usando como muestras de ensayo barras moldeadas por inyección de 80x10x4 mm³ preparadas de acuerdo con la norma ISO 294-1:1996

25 Para determinar la resistencia al rayado se usó un cortador de trama cruzada modelo 420P, fabricado por Erichsen. Para los ensayos, se cortaron placas de 70x70x4 mm de tamaño de una placa granulada moldeada (parámetros de grano: tamaño de grano promedio = 1 mm, profundidad de grano = 0,12 mm, conicidad = 6°, también conocido como Grano VW K09) de 140x200x3 mm de tamaño. El periodo entre el moldeo por inyección de las muestras y el ensayo de rayado fue de 7 días.

Para los ensayos, las muestras deben sujetarse en un aparato adecuado tal como se describió anteriormente. Se aplicaron rayados 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.

30 Se realizó un mínimo de 20 rayados paralelos entre sí a una carga de 10 N con una distancia de 2 mm. Se repitió la aplicación de los rayados perpendiculares entre sí, de modo que el resultado fue una trama de rayado. La dirección del rayado debe ser unidireccional. La resistencia al rayado se notifica como la diferencia de la luminancia ΔL de las zonas no rayadas de las zonas rayadas. Los valores de ΔL se midieron usando un espectrofotómetro que cumplía los requisitos de la norma DIN 5033. Fuente de luz para la cuantificación de ΔL D65/10°. Los valores medidos de ΔL
35 deben ser inferiores a un máximo de 1,5.

Una descripción de ensayo detallado del método de ensayo (método de cortador de trama cruzada de Erichsen) puede encontrarse 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.

40 El brillo se midió en una muestra granulada moldeada por inyección de acuerdo con la norma DIN 67530 a un ángulo de 60°. El grano para la medición del brillo fue idéntico al grano usado en la evaluación de la resistencia al rayado.

45 Deslizamiento Sensotact: La mayoría de las técnicas para determinar las propiedades hápticas de superficies hacen uso de escalas de referencia hápticas, siendo un ejemplo extendido el "marco de referencia táctil Sensotact" (fabricante: Cemas, Besançon, Francia). Uno de los parámetros que se determina en este método con la ayuda de un panel sensorial que consiste en no menos de 15 personas entrenadas en el marco de referencia, es el descriptor de deslizamiento tangencial. Se define como la facilidad subjetiva de garantizar continuidad en el deslizamiento a lo largo de la superficie. El protocolo para medir este parámetro se define tal como sigue: Realice un movimiento tangencial del dedo índice desplazando el dedo a través de la superficie sometida a ensayo hacia sí mismo a una velocidad baja. El ángulo entre el producto y el dedo ha de ser de 45°. Cuanto más fácil es el movimiento, mayor es
50 la intensidad de deslizamiento, siendo el máximo un valor de 100. En la medición, ha de tenerse cuidado en no tener

en cuenta la fuerza requerida para iniciar el movimiento. Si es posible, se evaluará el carácter de deslizamiento en dos direcciones perpendiculares mediante una rotación de 90° del producto. Para seleccionar y evaluar el panel háptico, se sigue la norma DIN 10963, que es equivalente a la norma ISO 8587 (2007).

2. Ejemplos

5 RAHECO 1, RAHECO 2 y RAHECO 3:

El catalizador usado en el procedimiento de polimerización para los ejemplos 1 y 2 fue el catalizador BCF20P comercial (catalizador de Ti-Ziegler-Natta al 1,9% en peso tal como se describe en el documento EP 591 224) de Borealis AG con trietil-aluminio (TEA) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano como donador. La razón de aluminio con respecto a donador se indica en la tabla 1.

- 10 Se sometieron los polímeros resultantes a reducción de la viscosidad en una prensa extrusora de doble husillo corrotatoria (tipo: Coperion ZSK 57) con cantidades adecuadas de 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101 suministrado por AKZO Nobel, Países Bajos). Como aditivos, se añadieron a los polímeros en la misma etapa estearato de calcio al 0,05% en peso (estearato de calcio SP suministrado por Faci, Italia) e Irganox B 215 al 0,10% en peso (combinación 1:2 de Irganox 1010 (tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxitoluil)propionato de pentaeritrilo) y tris(2,4-di-t-butilfenilfosfato)fosfita) de BASF AG, Alemania.
- 15

HECO 1 es el copolímero de propileno heterofásico comercial SG930MO de Borealis AG

P1 es el producto de copolímero de bloque de estireno-butileno-estireno comercial Kraton G 1657 de Kraton Polymers LLC que tiene un contenido en estireno de aproximadamente el 13,0% en peso y una velocidad de flujo del fundido MFR (230°C / 5 kg) de 22 g/10 min

- 20 P2 es el copolímero de etileno-octeno comercial ENGAGE 8400 de Dow Elastomers con una MFR₂ (190°C) de 30,0 g/10 min y una densidad de 0,87 g/cm³

G es el producto comercial Vetrotex EC 13 P968 de Saint-Gobain Vetrotex International, Alemania, que es una fibra de vidrio cortada corta con 13 µm de diámetro de fibra y 6 mm de longitud que está recubierta en superficie

- 25 C es el propileno funcionalizado con anhídrido maleico comercial Exxelor PO1020 de Exxon Mobil que tiene una densidad 0,9 g/cm³, una MFR (230°C/2,16 kg) de 430 g/10 min y un contenido en MAH del 1,0% en moles

ESA es la erucamida comercial "Finawax-E" de Fine Organics

CB es el lote maestro de negro de carbono comercial Plasblak PE4103 de Cabot con el 30% en peso de negro de carbono y una MFR₂ (190°C) de 8 g/10 min.

Tabla 1: Condiciones del procedimiento

		RAHECO 1	RAHECO 2	RAHECO 3
Razón de Al/donador	[mol/mol]	10	13,9	10
Bucle				
Razón H2/C3	[mol/mol]	0,98	1,46	
Razón C2/C3	[mol/mol]	4,4	8,9	
MFR ₂	[g/10 min]	1,25	1,3	8,0
XCS	[% en peso]	4,1	8,2	n.d.
C2	[% en peso]	2,1	4,5	2,5
GPR1				
Razón H2/C3	[mol/mol]	14,1	22	
MFR ₂ de GPR 1	[g/10 min]	1,5	2,1	8,0
MFR ₂ total	MFR ₂	1,3	1,75	8,0
XCS de GPR1	[% en peso]	41,4	45,4	
XCS	[% en peso]	26,5	27,9	
C2 de GPR1	[% en peso]	10,5	9,8	5,0
C2 total	[% en peso]	7,1	7,3	4,0
GPR 2				
Razón C2/C3	[mol/mol]	467	439	
Razón H2/C2	[mol/mol]	250	250	
MFR ₂ de GPR 2	[g/10 min]	1,3	1,2	3,3
MFR ₂	[g/10 min]	1,3	1,6	7

ES 2 659 649 T3

XCS de GPR 2	[% en peso]	100	100	n.d.
XCS	[% en peso]	41,7	42,1	
C2 de XCS	[% en peso]	21,6	24,5	
IV de XCS	[dl/g]	1,9	1,6	
C2 de GPR 2	[% en peso]	32,1	35,4	30,7
Contenido en C2	[% en peso]	12,1	12,9	8,0
Bucle de división/GPR 1 /GPR 2	[% en peso]	32/48/20	38/43/20	34/51/15

Tabla 2: Propiedades finales

		RAHECO 1*	RAHECO 2*	RAHECO 3	HECO 1
MFR ₂	[g/10 min]	7,4	9,7	7,5	25
T _m	[°C]	142	133	139	164
T _c	[°C]	102	94	98,9	115
C2 tot	[% en peso]	11,7	11,8	8,5	24
XCS	[% en peso]	39,7	37,0	20,9	16
IV de XCS	[dl/g]	1,64	1,07	1,5	1,4
C2 de XCS	[% en peso]	23,4	25,7	28,3	30

*reducción de la viscosidad

Tabla 3 (a): Composiciones (comparativa)

		CE 1*	CE 2*	CE 3*	CE 4*	CE 5*	CE 6*
RAHECO 3	[% en peso]	55,6	55,6	0	0	0	0
HECO 1	[% en peso]	0	0	35,6	45,6	35,6	45,6
P1	[% en peso]	20,0	0	40,0	30,0	0	0
P2	[% en peso]	0	20,0	0	0	40,0	30,0
G	[% en peso]	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
C	[% en peso]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
CB	[% en peso]	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
ESA	[% en peso]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

* la parte restante hasta el 100% en peso son antioxidantes

Tabla 3 (B): Propiedades de las composiciones (comparativa)

		CE 1	CE 2	CE 3	CE 4	CE 5	CE 6
MFR ₂	[g/10 min]	4,6	6,4	7,8	8,7	16,5	13,9
D	[kg/m ³]	1014	1008	1034	1036	1030	1020
TM	[MPa]	1137	1231	625	1502	1048	1424
TS	[MPa]	5,2	5,7	15,2	22,8	7,5	11,2
C (+23)	[kJ/m ²]	41,2	40,2	47,3	43,6	29,1	29,9
SR	[ΔL]	0,2	0,3	0,7	0,5	1,0	0,8
G	[%]	2,5	2,4	2,8	2,6	2,5	2,5
SS	[-]	85	90	65	70	65	70

D Densidad
 TM Módulo de tracción
 TS Esfuerzo de tracción a la rotura
 C (+23) Impacto de Charpy a +23°C
 C (-20) Impacto de Charpy a -20°C
 SR Resistencia al rayado
 G Brillo
 SS Deslizamiento Sensotact

Tabla 4 (A): Composiciones (inventivas)

		E 1	E 2
RAHECO 1	[% en peso]	75,6	0
RAHECO 2	[% en peso]	0	75,6
G	[% en peso]	20,0	20,0
C	[% en peso]	1,0	1,0
CB	[% en peso]	3,0	3,0
ESA	[% en peso]	0,3	0,3

ES 2 659 649 T3

* la parte restante hasta el 100% en peso son antioxidantes

Tabla 4 (B): Propiedades de las composiciones (inventivas)

		E 1	E 2
MFR ₂	[g/10 min]	4,5	3,9
D	[kg/m ³]	1028	1029
TM	[MPa]	1767	1905
TS	[MPa]	27,6	30,9
C (+23)	[kJ/m ²]	31,8	31,6
SR	[ΔL]	0,2	0,1
G	[%]	2,2	2,2
SS	[-]	85	85

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliolefina que comprende
- 5 (a) al menos el 50% en peso basado en la composición de poliolefina de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en dicha matriz (M),
- en la que dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene
- (a1) una fracción soluble en xileno frío (XCS) determinada de acuerdo con la norma ISO 16152 (25°C) en el rango del 25 al 50% en peso basado en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y
- 10 (a2) un contenido en comonomero en el rango del 10,0 al 15,0% en peso basado en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),
- en la que además la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene
- (a3) un contenido en comonomero en el rango del 20 al 30% en peso basado en la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),
- en la que además el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende
- 15 (a4) al menos dos fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (R-PP2), en donde la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 2,0 a 6,0% en peso, y
- (b) al menos el 5% en peso basado en la composición de poliolefina de una carga (F) que es un material de vidrio (GM),
- 20 en la que la composición de poliolefina tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 de 2,0 a 15,0 g/10 min.
2. Composición de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición de poliolefina tiene
- (a) una densidad medida de acuerdo con la norma ISO 1183-1 de no más de 1100 kg/m³, y/o
- (b) módulo de tracción medido de acuerdo con la norma ISO 527-2 de al menos 1.000 MPa, y/o
- (c) un brillo a un ángulo de 60° inferior al 2,5%.
- 25 3. Composición de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que la composición de poliolefina no comprende
- (a) un plastómero adicional,
- y/o
- 30 (b) un polímero diferente del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) en una cantidad que supera el 4% en peso basado en los polímeros presentes en la composición de poliolefina.
4. Composición de poliolefina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene
- (a) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 en el rango de 2,0 a 15,0 g/10 min, y/o
- 35 (b) una temperatura de fusión T_m determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el rango de 130 a 150°C.
5. Composición de poliolefina de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el contenido soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con DIN ISO 1628/1 (en Decalin a 135 °C) en el rango de 0,8 a inferior a 2,0 dl/g.

6. Composición de poliolefina de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que

(a) la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tiene un contenido de comonomero mayor que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1)

y/o

5 (b)

$$[R-PP] - [R-PP1] \geq 2.5$$

en la que

[R-PP] el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), y

[R-PP1] el contenido de comonomero [% en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

10 y/o

(c) la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tiene un contenido de comonomero en el rango de 8,0 a 12,0% en peso.

7. Composición de poliolefina de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que los comonomeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (RPP2) son etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂.

8. Composición de poliolefina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el material de vidrio (GM) son fibras de vidrio (GF), que tienen preferiblemente una longitud de desde 1 hasta 50 mm.

9. Composición de poliolefina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliolefina comprende adicionalmente un compatibilizador (C) preferiblemente en una cantidad del 0,5 al 4% en peso basado en la composición de poliolefina.

10. Composición de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el compatibilizador (C) es un propileno funcionalizado con anhídrido maleico.

11. Composición de poliolefina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliolefina comprende adicionalmente un agente de deslizamiento (SA), preferiblemente en una cantidad del 0,01 al 2% en peso basado en la composición de poliolefina.

12. Composición de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el agente de deslizamiento (SA) es una amida de ácido graso.

13. Composición de poliolefina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliolefina comprende adicionalmente negro de carbono (CB), preferiblemente en una cantidad del 0,5 al 5% en peso basado en la composición de poliolefina.

14. Artículo moldeado por inyección que comprende una composición de poliolefina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.

15. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el artículo es un artículo interior de vehículo.

16. Procedimiento para la fabricación de una composición de poliolefina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 13, en el que

(a) el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),

(b) la carga (F)

(c) opcionalmente el compatibilizador (C),

(d) opcionalmente el agente de deslizamiento (SA), y

(e) opcionalmente el negro de carbono (CB)

se añaden a una prensa extrusora y se extruyen obteniendo de ese modo la composición de poliolefina.