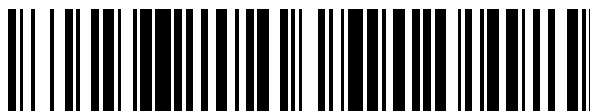


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 731**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2014** **E 14169074 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017** **EP 2947118**

54 Título: **Composición de polipropileno para aplicaciones en interiores de automóviles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
19.03.2018

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

72 Inventor/es:
WANG, JINGBO;
RESCONI, LUIGI;
DOSHEV, PETAR y
GAHLEITNER, MARKUS

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 659 731 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 polipropileno para aplicaciones en interiores de automóviles

La presente invención se dirige a una nueva composición de polipropileno basada en copolímero de propileno heterofásico, así como a artículos fabricados a partir de la misma.

- 5 Las partes interiores de automóviles, como tableros de instrumentos, revestimientos de puertas, molduras, etc., se fabrican comúnmente a partir de polímeros. Especialmente las resinas basadas en propileno se usan ampliamente para estas aplicaciones. Para tales partes, a menudo se intenta mantener la percepción de alta calidad hasta el final de la vida útil del automóvil. Por lo tanto, el polímero debería proporcionar una alta resistencia a los rayones, por ejemplo, de llaves, uñas, anillos, etc.
- 10 El documento WO 2013/010879 describe una composición de poliolefina que comprende (a) un copolímero de propileno heterofásico que comprende un polipropileno (PP) que tiene un índice de flujo fundido MFR₂ (230 °C) de 30 a 350 g/10 min, y un copolímero de propileno elastomérico (E) que tiene una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,5 a 3,0 dl/g y (b) un polietileno que tiene un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) de 15 a 100 g/10 minutos, donde (i) la composición de poliolefina total tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de más de 15 a 200 g/10 min, y (ii) la relación en peso de copolímero de propileno elastomérico con respecto al polietileno está por debajo de 2.0.
- 15

El documento WO 2009/092691 describe una composición que comprende polipropileno y (a) al menos un antioxidante fenólico (A) (b) al menos un estabilizador frente a la luz de amina impedida (B) (c) al menos un agente deslizante (C) que es una amida de ácido graso, (d) una resina epoxi de bisfenol A con un peso molecular promedio (Mw) por debajo de 2000 g/mol (D), y (e) talco (E).

- 20 El documento WO 2010/115878 describe una composición que comprende una matriz de polipropileno (M-PP), al menos un copolímero elastomérico (EP), un polietileno de alta densidad (HDPE) que es bimodal o multimodal, y un material de relleno (F).

- 25 En comparación con los metales, los polímeros tienen una rigidez y dureza superficiales bastante bajas y, por lo tanto, son mucho más propensos a los rayones. Por lo tanto, muy a menudo los aditivos, como los rellenos, se utilizan para superar este inconveniente. Sin embargo, los aditivos tienen el inconveniente de mejorar los valores de emisión de las partes interiores del automóvil, lo que no es deseable.

La combinación del requisito de alta resistencia a los rayones y baja emisión con una buena mecánica es un desafío, especialmente en vista de las expectativas a menudo altas con respecto a la capacidad de procesamiento y la fluidez respectivamente.

- 30 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de polipropileno con alta resistencia al rayado y buenas propiedades mecánicas, como un alto módulo de flexión y alto impacto.

El hallazgo de la presente invención es que un polipropileno heterofásico se debe combinar con un relleno mineral. Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico es rico en comonomero, v.g. rico en etileno

Por tanto, la presente invención se dirige en un primer aspecto a una composición de polipropileno que comprende

- 35 (a) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende
- (a1) una matriz (M) que es un homopolímero de propileno (H-PP) o copolímero de propileno (R-PP) y
- (a2) un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M), y
- (b) un relleno mineral (F),
- donde dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
- 40 (i) una temperatura de fusión determinada por calorimetría de barrido diferencial (DSC) en el intervalo de 140 a 155 °C,
- (ii) un contenido de solubles en xileno frío (XCS) en el intervalo de 20 a 35% en peso,
- (iii) un contenido de comonomero de la fracción de solubles en xileno frío (XCS) en el intervalo de 18 a 95% en peso,

donde además la relación en peso entre el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y el relleno mineral (F) [(HECO)/(F)] está en el intervalo de 2/1 a menos de 4/1.

- 5 Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) según el primer aspecto tiene 2,1 regiodefectos de al menos el 0.2% determinado por espectroscopía RMN ¹³C. Todavía más preferiblemente, la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una tasa de flujo de fusión MFR₂ (230 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 20 a 80 g/10 min.

En un segundo aspecto de la presente invención, la composición de polipropileno comprende

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

(a1) una matriz (M) que es un homopolímero de propileno (H-PP) o copolímero de propileno (R-PP) y

- 10 (a2) un copolímero de propileno elastomérico (EC) disperso en dicha matriz (M), y

(b) un relleno mineral (F),

donde dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

(i) 2,1 regiodefectos de al menos 0,2 % determinado por espectroscopía de RMN ¹³C,

(ii) un contenido de solubles en xileno frío (XCS) en el intervalo de 20 a 35% en peso,

- 15 (iii) un contenido de comonomero de la fracción de solubles en xileno frío (XCS) en el intervalo de 18 a 95% en peso,

(iv) una temperatura de fusión determinada por calorimetría de barrido diferencial (DSC) en el intervalo de 140 a 155 °C,

donde además la relación en peso entre el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y el relleno mineral (F) [(HECO)/(F)] está en el intervalo de 2/1 a menos de 4/1.

- 20 Preferiblemente, la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de la composición de polipropileno según el segundo aspecto tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 20 a 80 g/10 min.

- 25 En una realización preferida de la presente invención, la composición de polipropileno según el primer y segundo aspecto comprende adicionalmente un polietileno de alta densidad (HDPE), preferiblemente la cantidad del polietileno de alta densidad (HDPE), basado en el peso total de la composición de polipropileno es al menos 5.0% en peso.

Adicional o alternativamente al párrafo anterior, la composición de polipropileno comprende adicionalmente un plastómero (P) que es químicamente diferente del copolímero de propileno elastomérico (EC) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), preferiblemente la cantidad del plastómero (P), basado en el peso total de la composición de polipropileno es al menos 5.0% en peso.

- 30 Preferiblemente, la fracción de solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) como se describe en la presente memoria tiene un contenido de comonomero en el intervalo de 60 a 95% en peso.

En una realización preferida, la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es un homopolímero de propileno (H-PP).

- 35 Preferiblemente, la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es al menos 1.0, preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 4.2 dl/g.

Se prefiere especialmente que el contenido de comonomero del copolímero de propileno heterofásico (HECO), basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO) esté en el intervalo de 5.5 a 35% en peso, preferiblemente en el intervalo de 15 a 35% en peso.

- 40 En aún otra realización preferida, el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medida según ISO 1133 de la composición de polipropileno está en el intervalo de 1.0 a 25 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 20 g/10 min, y/o del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 1.0 a 30 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 25 g/10 min.

Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una primera temperatura de transición vítrea Tg (1) y una segunda temperatura de transición vítrea Tg (2), donde dicha primera temperatura de transición vítrea Tg (1) está por encima de la segunda temperatura de transición vítrea Tg (2), más preferiblemente

- 5 (a) la diferencia entre la primera temperatura de transición vítrea Tg (1) y la segunda temperatura de transición vítrea Tg (2) es al menos 30 °C,

y/o

b) la segunda temperatura de transición vítrea Tg (2) está en el intervalo de -60 a -30 °C.

Preferiblemente, el polietileno de alta densidad (HDPE) tiene una densidad de al menos 940 kg/m³ y/o un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) de 0.2 a 15 g/10 min.

- 10 Preferiblemente, el plastómero (P) es un polietileno, más preferiblemente dicho polietileno comprende unidades derivadas de etileno y alfa - olefinas C₃ a C₈, y/o tiene una densidad igual o inferior a 920 kg/m³, y/o un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 0.5 a 30.0 g/10 min.

La invención se refiere además a un artículo, preferiblemente el artículo es un artículo de interior de automóvil, que comprende una composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención.

- 15 A continuación, la invención se describe con más detalle.

Composición

Los componentes esenciales de la composición de polipropileno son el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y el relleno mineral (F). En realizaciones preferidas, la composición de polipropileno comprende adicionalmente un polietileno de alta densidad (HDPE) y/o un plastómero (P).

- 20 Preferiblemente, la relación en peso entre el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y el relleno mineral (F) [(HECO)/(F)] está en el intervalo de 2/1 a menos de 4/1, más preferiblemente en el intervalo de 2/1 a 7/2, aún más preferiblemente en el intervalo de 5/2 a 7/2.

- 25 Preferiblemente, la composición de polipropileno comprende como componentes poliméricos solo el copolímero de propileno heterofásico (HECO), el polietileno de alta densidad (HDPE) y el plastómero (P). En otras palabras, la composición de polipropileno comprende no más de 8% en peso, más preferiblemente no más de 5% en peso, aún más preferiblemente no más de 2.5% en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de polímeros distintos del copolímero de propileno heterofásico (HECO), el polietileno de alta densidad (HDPE) y el plastómero (P).

En una realización preferida, la composición de polipropileno comprende

- 30 (a) de 40 a menos de 80% en peso, más preferiblemente de 50 a 70% en peso, aún más preferiblemente de 55 a 65% en peso, basado en el peso total de la composición, del copolímero de propileno heterofásico (HECO);

(b) 5 a 30% en peso, más preferiblemente 10 a 25% en peso, aún más preferiblemente 15 a 25% en peso, basado en el peso total de la composición, del relleno mineral (F);

- 35 (c) 0 a 20% en peso, más preferiblemente 5 a 15% en peso, aún más preferiblemente 8 a 12% en peso, basado en el peso total de la composición, del polietileno de alta densidad (HDPE); y

(d) 0 a 20% en peso, más preferiblemente 5 a 15% en peso, aún más preferiblemente 8 a 12% en peso, basado en el peso total de la composición, del plastómero (P).

- 40 Preferiblemente, la composición de polipropileno de acuerdo con esta invención tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 1.0 a 25 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 20 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 18 g/10 min.

En una realización preferida, la composición de polipropileno según esta invención tiene

(a) un módulo de flexión de al menos 1.000 MPa, más preferentemente en el intervalo de 1.000 a 1.600 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 1.100 a 1.500 MPa,

y/o

(b) una resistencia al impacto entallado Charpy a + 23°C de $\geq 35 \text{ kJ/m}^2$, preferiblemente en el intervalo de 35 a 85 kJ/m^2 , aún más preferiblemente en el intervalo de 40 a 80 kJ/m^2 ,

y/o

- 5 (c) una resistencia al impacto con entallado Charpy a -20°C de $\geq 4 \text{ kJ/m}^2$, preferiblemente en el intervalo de 4 a 12 kJ/m^2 , aún más preferiblemente en el intervalo de 4.5 a 10.0 kJ/m^2 .

10 La composición de polipropileno como se define en la presente invención puede contener hasta 5.0% en peso, basado en el peso total de la composición, aditivos, como agentes nucleantes y antioxidantes, así como agentes deslizantes y agentes antibloqueo. Preferiblemente, el contenido de aditivo está por debajo de 2.5% en peso, como por debajo de 1.0% en peso, basado en el peso total de la composición.

15 La composición de polipropileno de la presente invención se puede preparar mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica, tal como mezclando el copolímero de propileno heterofásico (HECO) con los otros componentes directamente, por ejemplo, en una extrusora, de modo que se use la misma extrusora para hacer el producto terminado, o por mezcla previa al fundido en un mezclador o extrusor separado. Para mezclar, un aparato de combinación o mezcla convencional, por ejemplo, se puede usar un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una amasadora Buss-co-kneader o una extrusora de doble tornillo.

A continuación, los componentes individuales se describen con más detalle.

Copolímero de Propileno Heterofásico (HECO)

20 La presente invención está dirigida a un copolímero de propileno heterofásico (HECO). Más precisamente, la presente invención se dirige a un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende una matriz (M) que es un homopolímero de propileno (H-PP) o un copolímero de propileno (R-PP) y dispersa en él un copolímero de propileno elastomérico (EC). Por lo tanto, la matriz (M) contiene inclusiones (finamente) dispersas que no son parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (EC). El término "inclusión" de acuerdo con esta invención indicará preferiblemente que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (HECO), dichas inclusiones son visibles por ejemplo mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en DMTA, la presencia de una estructura multifásica se puede identificar por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

30 Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención comprende como componentes poliméricos solo la matriz de polímero (M), es decir, el homopolímero de propileno (H-PP) o el copolímero de propileno (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EC). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede contener otros aditivos, pero ningún otro polímero en una cantidad que exceda del 5.0% en peso, más preferiblemente superior al 3.0% en peso, como superior al 1.0% en peso, basado en copolímero de propileno heterofásico total (HECO). Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno que es un producto de reacción obtenido mediante la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Por consiguiente, se aprecia en particular que el presente copolímero de propileno heterofásico (HECO) contiene solo la matriz de polímero (M), es decir, el homopolímero de propileno (H-PP) o el copolímero de propileno (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (EC) y opcionalmente polietileno en las cantidades mencionadas en este párrafo.

40 El copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención se caracteriza por un índice de fluidez moderado. Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) en el intervalo de 1.0 a 30.0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 25.0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 21.0 g/10 min.

45 Preferiblemente, se desea que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea termomecánicamente estable. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga una temperatura de fusión de al menos 140 °C, más preferiblemente en el intervalo de 140 a 155 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 145 a 152 °C.

50 Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una temperatura de cristalización T_c (si no α -nucleado) de como máximo 120 °C, más preferiblemente en el intervalo de 105 a 120 °C, como en el intervalo de 108 a 118 °C.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende además de propileno también comonómeros. Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende aparte de propileno etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈. Por consiguiente, el término "copolímero de propileno" de acuerdo con esta invención se entiende como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste en unidades derivables de

5 (a) propileno

y

(b) etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈.

10 Por lo tanto, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) así como sus componentes poliméricos individuales, es decir, el copolímero de propileno (R-PP) (si está presente), así como el copolímero de propileno elastomérico (EC), comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) 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 heterofásico (HECO) de esta invención comprende, aparte de unidades de propileno derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) según esta invención comprende unidades derivables solo de etileno y propileno. Aún más preferiblemente, el copolímero de propileno (R-PP) (si está presente) así como el copolímero de propileno elastomérico (EC) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) contiene los mismos comonómeros, como etileno.

20 Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) es preferiblemente un caucho de etileno propileno (EPR) mientras que el copolímero de propileno (R-PP) es un copolímero de propileno etileno (R-PP), es decir, consta únicamente de unidades derivadas de propileno y etileno. Por consiguiente, en una realización específica, el comonómero en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es solo etileno. En un caso especialmente preferido, la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es un homopolímero de propileno (H-PP), mientras que el copolímero de propileno elastomérico (EC) es un caucho de etileno propileno (EPR).

25 Además, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga un contenido de comonómero, como contenido de etileno, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), en el intervalo de 5.5 a 35% en peso, como 5.9 a 35% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 35% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 17 a 35% en peso.

30 La fracción de solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 20 a igual o inferior a 35% en peso, preferiblemente en el intervalo de 22 a 32% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 24 a 31% en peso.

35 Además, se aprecia que la fracción de solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) se especifica por su viscosidad intrínseca. Un valor de viscosidad intrínseca (IV) bajo refleja un peso molecular promedio bajo en peso. Para la presente invención, se prefiere que la fracción de solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga una viscosidad intrínseca (IV) de al menos 1.0 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 4.2 dl/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 1.1 a 4.0 dl/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 1.1 a 3.7 dl/g.

40 Adicionalmente, se prefiere que el contenido de comonómero, es decir, contenido de etileno, de la fracción de solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) esté en el intervalo de 18 a 95% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 95% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 60 a 95% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 70 a 90% en peso, como en el intervalo de 75 a 85% en peso.

Además, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la invención preferiblemente cumple la ecuación (I), más preferiblemente en la ecuación (Ia), aún más preferiblemente en la ecuación (Ib),

$$\frac{C(XCS)}{C(total)} > 2.1 \quad (I);$$

45 $15.0 \geq \frac{C(XCS)}{C(total)} > 2.4 \quad (Ia);$

$$10.0 \geq \frac{C(XCS)}{C(total)} \geq 2.8 \quad (Ib);$$

donde

C (XCS) es el contenido de comonómero, como contenido de etileno, [en % en peso] de la fracción de solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO);

5 C (total) es el contenido de comonómero, como contenido de etileno, [en % en peso] del copolímero de propileno heterofásico total (HECO).

Adicional o alternativamente a la ecuación (I), se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la invención cumpla preferiblemente en la ecuación (II), más preferiblemente en la ecuación (IIa), aún más preferiblemente en la ecuación (IIb),

$$\frac{C (total)}{XCS} > 0.18 \quad (II);$$

10 $1.0 \geq \frac{C (total)}{XCS} > 0.18 \quad (IIa);$

$$1.0 \geq \frac{C (total)}{XCS} > 0.45 \quad (IIb);$$

donde

C (XCS) es el contenido de comonómero, como contenido de etileno, [en % en peso] del copolímero de propileno heterofásico total (HECO);

15 XCS es el contenido [en % en peso] de la fracción de solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

20 Como se menciona anteriormente, la estructura multifásica del copolímero de propileno heterofásico (HECO) (copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en la matriz (M)) puede identificarse por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas. La primera temperatura de transición vítrea (Tg (1)) más alta representa la matriz (M) mientras que la segunda temperatura de transición vítrea inferior (Tg (2)) refleja el copolímero de propileno elastomérico (EC) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Por consiguiente, se prefiere que la segunda temperatura de transición vítrea Tg (2) esté por debajo de -25 °C, igual o por debajo de -30 °C, más preferiblemente esté en el intervalo de -60 a -30 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de -58 a -32 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de -55 a -33 °C.

25 Se aprecia además que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención tiene adicionalmente una primera temperatura de transición vítrea Tg (1) (que representa la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (HECO)) en el intervalo de -8 a +5 °C, más preferiblemente en el intervalo de -5 a +4 °C, como en el intervalo de 0 a +5 °C.

30 En consecuencia, la primera temperatura de transición vítrea Tg (1) está preferiblemente por encima de la segunda temperatura de transición vítrea Tg (2). Aún más preferiblemente, la diferencia entre la primera temperatura de transición vítrea Tg (1) y la segunda temperatura de transición vítrea Tg (2) es al menos 30 °C, más preferiblemente al menos 34 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 34 a 55 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 35 a 52 °C.

35 Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención se ha producido en presencia de un catalizador de metaloceno. El catalizador influye en particular en la microestructura del polímero. En particular, los polipropilenos preparados usando un catalizador de metaloceno proporcionan una microestructura diferente en comparación con los polipropilenos preparados usando catalizadores de Ziegler-Natta (ZN). La diferencia más significativa es la presencia de regiodefectos en polipropilenos fabricados con metaloceno. Estos regiodefectos pueden ser de tres tipos diferentes, a saber, 2,1-eritro (2,1e), 2,1-treo (2,1t) y 3,1 defectos. Puede encontrarse una descripción detallada de la estructura y el mecanismo de formación de regiodefectos en polipropileno en Chemical Reviews 2000, 100 (4), páginas 1316-1327. Al introducir defectos en la cadena del polímero, tales como comonómeros, estereo-errores o regiodefectos, las propiedades físicas del polipropileno pueden modificarse. En particular, al aumentar la cantidad de defectos de la cadena, se puede reducir la cristalinidad y el punto de fusión del polipropileno.

45 El término "2,1 regiodefectos" como se usa en la presente invención define la suma de 2,1 eritro regiodefectos y 2,1 treo regiodefectos.

Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención tiene 2,1 regiodefectos, como 2,1 eritro regiodefectos, de al menos 0.1%, más preferiblemente de al menos 0.2%, aún más preferiblemente en el intervalo de 0.2 a 4.0%, determinado por espectroscopía RMN ¹³C. Por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de la presente invención tiene 2,1 regiodefectos, como 2,1 eritro regiodefectos, de 0.4 a 2.0%, determinados por espectroscopía de RMN ¹³C.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) como se define en la presente invención puede contener hasta 5.0% en peso de aditivos, como agentes nucleantes y antioxidantes, así como agentes deslizantes y agentes antibloqueo. Preferiblemente, el contenido de aditivo está por debajo de 3.0% en peso, como por debajo de 1.0% en peso.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede definirse adicionalmente por sus componentes individuales, es decir, la matriz de polímero (M) y el copolímero de propileno elastomérico (EC).

La matriz polimérica (M) puede ser un copolímero de propileno (R-PP) o un homopolímero de propileno (H-PP), el último es especialmente preferido.

La expresión "homopolímero de propileno" como se usa en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, igual o superior al 99.0% en peso, más preferiblemente igual o superior al 99.5% en peso, igual o superior al 99.8% en peso de unidades de propileno. En una realización preferida, solo unidades de propileno en el homopolímero de propileno son detectables.

En el caso de que la matriz polimérica sea un copolímero de propileno (R-PP), dicho copolímero de propileno (R-PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₆, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno (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 (R-PP) de esta invención comprende, aparte de unidades de propileno derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno (R-PP) comprende unidades derivables solo de etileno y propileno.

Preferiblemente, el contenido de comonómero del copolímero de propileno (R-PP) está en el intervalo de más de 1.0 a 10.0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 8.0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 5.0% en peso.

Como se mencionó anteriormente, la matriz de polímero (M) es preferiblemente un homopolímero de propileno (H-PP).

La matriz de polímero (M) puede consistir en un único polímero, como un homopolímero de propileno, pero también puede comprender una mezcla de (dos) polímeros de propileno diferentes, como diferentes homopolímeros de propileno. Idealmente, sin embargo, está presente un único polímero, como un único homopolímero de propileno (H-PP).

Preferiblemente, la matriz de polímero (M), por ejemplo, el homopolímero de propileno (H-PP) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 20 a 80 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 20 a 60 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 25 a 50 g/10 min.

Preferiblemente, la relación en peso entre la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (H-PP) o el copolímero de propileno (R-PP), y el copolímero de propileno elastomérico (EC) está en el intervalo de 3/2 a 5/1, más preferiblemente en el intervalo de 2/1 a 9/2, aún más preferiblemente en el intervalo de 2/1 a 4/1.

Por consiguiente, en una realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende preferiblemente de 55 a 95% en peso, más preferiblemente de 60 a 90% en peso, aún más preferiblemente de 65.0 a 85.0% en peso de la matriz de polímero (M) basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Adicionalmente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende preferiblemente de 5 a 45% en peso, más preferiblemente de 10 a 40% en peso, aún más preferiblemente de 15 a 35% en peso del copolímero de propileno elastomérico (EC), basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Por consiguiente, un componente adicional del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en la matriz (M). Con respecto a los comonómeros usados en el copolímero de propileno elastomérico (EC) se hace referencia a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (HECO). De acuerdo con esto, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈ en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo. 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno

elastomérico (EC) 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 (EC) comprende, aparte de las unidades de propileno derivables de etileno y/o 1-buteno. Por lo tanto, en una realización especialmente preferida, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende unidades derivables solo de etileno y propileno.

Como primera aproximación, la fracción de solubles en xileno frío (XCS) representa el copolímero de propileno elastomérico (EC). En consecuencia, el contenido de comonomero de la fracción de solubles en xileno frío (XCS) y del copolímero de propileno elastomérico (EC) son similares. Por lo tanto, el contenido de comonomero, el contenido de etileno, del copolímero de propileno elastomérico (EC) preferiblemente está preferiblemente en el intervalo de 18 a 95% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 95% en peso, como 40 a 90% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 60 a 95% en peso, como 60 a 90% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 70 a 90% en peso, como en el intervalo de 75 a 85% en peso.

El presente copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce preferiblemente en un proceso de múltiples etapas que comprende al menos dos reactores, preferiblemente al menos tres reactores, conectados en serie.

Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) según esta invención se produce polimerizando:

(I) propileno y opcionalmente una alfa-olefina diferente de propileno, preferiblemente etileno y/o alfa-olefina C₄ a C₈, más preferiblemente etileno, para formar la matriz de polímero (M) que es un homopolímero de propileno (H-PP) o un copolímero de propileno (R-PP), que preferiblemente es un homopolímero de propileno (H-PP); y posteriormente polimerizar

(II) propileno y una alfa-olefina diferente de propileno, preferiblemente etileno, preferiblemente en fase gaseosa, para formar el copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M);

donde preferiblemente las dos etapas (I) y (II) tienen lugar en presencia del mismo catalizador particulado sólido de un solo sitio libre de un portador externo, preferiblemente un catalizador que comprende (i) un complejo de fórmula (I) como se define en detalle a continuación.

Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene mediante un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

(a) polimerizar en un primer reactor propileno y opcionalmente etileno y/o α -olefina C₄ a C₈ obteniendo así una primera fracción de polipropileno, preferiblemente polimerizando en un primer reactor propileno obteniendo así una primera fracción de homopolímero de propileno,

(b) transfiriendo dicha primera fracción de polipropileno, preferiblemente dicha primera fracción de homopolímero de propileno, en un segundo reactor,

(c) polimerizando en dicho segundo reactor en presencia de la primera fracción de polipropileno, preferiblemente en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno, propileno y opcionalmente etileno y/o α -olefina C₄ a C₈ obteniendo una segunda fracción de polipropileno, preferiblemente una segunda fracción de homopolímero de propileno, dicha primera fracción de polipropileno, preferiblemente dicha primera fracción de homopolímero de propileno, y dicha segunda fracción de polipropileno, preferiblemente dicha segunda fracción de homopolímero de propileno forman la matriz de polímero (M), por ejemplo, el homopolímero de propileno (H-PP),

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

(e) polimerizar en dicho tercer reactor en presencia de la matriz polimérica (M) propileno y etileno y/o α -olefina C₄ a C₈ obteniendo un copolímero de propileno elastomérico (EC), dicha matriz de polímero (M) y dicho copolímero de propileno elastomérico (EC) forman el copolímero de propileno heterofásico (HECO),

donde preferiblemente los pasos tienen lugar en presencia del mismo sitio individual catalizador particulado sólido libre de un vehículo externo, preferiblemente un catalizador que comprende (i) un complejo de fórmula (I) como se define en detalle a continuación.

Para realizaciones preferidas del copolímero de propileno heterofásico (HECO), la matriz de polímero, por ejemplo, el homopolímero de propileno (H-PP) y la referencia del copolímero elastomérico (EC) se realizan de acuerdo con las definiciones dadas anteriormente.

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

El primer reactor es preferiblemente un reactor de lechada y puede ser cualquier reactor de tanque discontinuo con agitación continua o simple o reactor de bucle que funcione a granel o en suspensión. A granel significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60% (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión es preferiblemente un reactor de bucle (a granel).

El segundo reactor y el tercer reactor son preferiblemente reactores en fase gaseosa. Tales reactores de fase gaseosa pueden ser cualquier reactor mecánicamente mixto o de lecho fluido. Preferiblemente, los reactores en fase gaseosa comprenden un reactor de lecho fluido mecánicamente agitado con velocidades de gas de al menos 0.2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.

Por lo 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 son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso se utilizan al menos tres, preferiblemente tres reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión, un reactor de bucle similar, 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.

Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de "fase gaseosa de bucle", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la literatura 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 WO 00/68315.

Otro proceso de fase gaseosa en suspensión espesa adecuada es el proceso Spheripol® de Basell.

Preferiblemente, en el presente procedimiento para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO) 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 intervalo de 50 °C a 110 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C, más preferiblemente entre 65 y 95 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar y 70 bar,
- se puede agregar 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 reactor de fase gaseosa, donde las condiciones 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,
- se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

La condición en el tercer reactor es similar al segundo reactor.

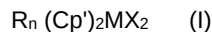
El tiempo de residencia puede variar en los tres reactores.

En una realización del proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO), el tiempo de residencia en el reactor a granel, por ejemplo, el bucle está en el intervalo de 0.1 a 2.5 horas, por ejemplo 0.15 a 1.5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa generalmente será de 0.2 a 6.0 horas, como de 0.3 a 4.0 horas.

Si se desea, la polimerización puede efectuarse de manera conocida bajo 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.

A continuación, el componente de catalizador se define con más detalle. Preferiblemente, el catalizador comprende (i) un complejo de fórmula (I):

(i) un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



5 donde

"M" es zirconio (Zr) o hafnio (Hf),

cada "X" es independientemente un ligando σ aniónico monovalente,

10 cada "Cp" es un ligando orgánico de tipo ciclopentadienilo independientemente seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido o no sustituido, dichos ligandos orgánicos coordinados al metal de transición (M),

"R" es un grupo puente bivalente que une dichos ligandos orgánicos (Cp'),

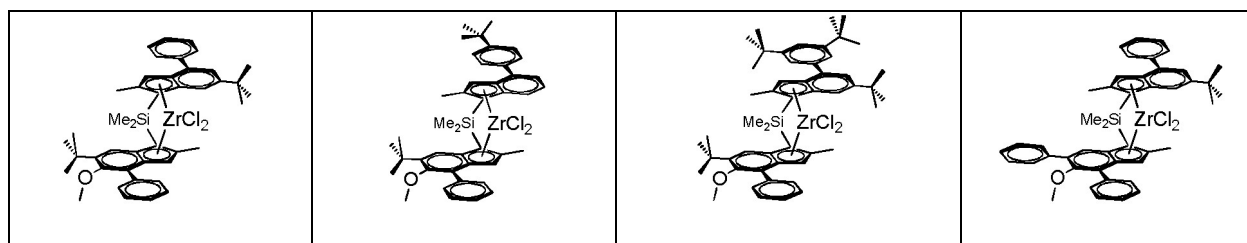
"n" es 1 o 2, preferiblemente 1, y

(ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo, Al o compuesto de boro.

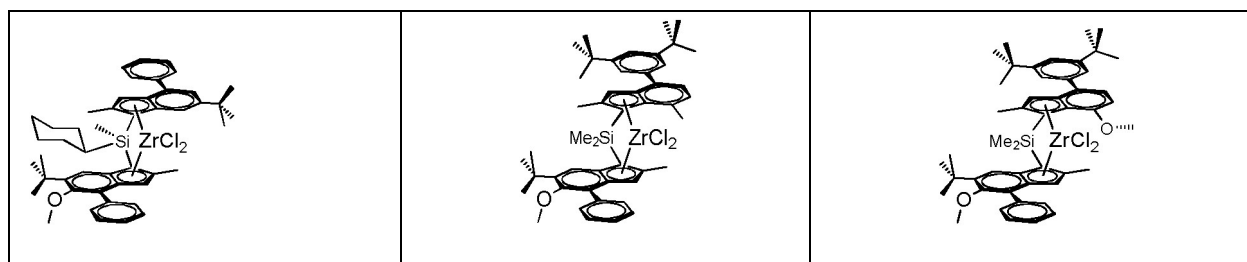
15 Los catalizadores preferidos y su preparación se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2010/052263 A1, EP 2 487 203 así como en WO2013/007650.

En una realización preferida, el compuesto de metal de transición se selecciona del grupo que consiste en: dicloruro de rac-metil (ciclohexil)silanodiil bis (2-metil-4-(4-terc-butilfenil)indenil) zirconio, dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)zirconio y dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butilindenil)zirconio.

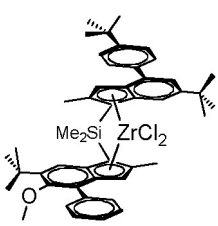
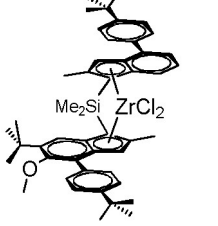
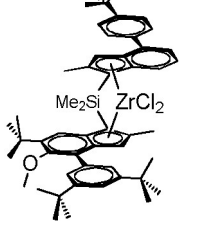
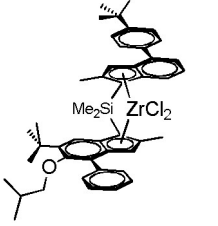
20 En otra realización preferida el compuesto de metal de transición se selecciona de las tablas dadas adelante



rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4Ph-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind) ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(<i>p</i> - <i>t</i> BuPh)-Ind)(2-Me-4Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind) ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5di- <i>t</i> BuPh)-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4Ph-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4,6di-Ph-5-OMe-Ind)ZrCl ₂
---	--	---	--



rac-anti-Me(CyHex)Si(2-Me-4-Ph6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6 <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di <i>t</i> BuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6 <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di <i>t</i> BuPh)7-OMe-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6 <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂
---	---	---

			
rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(<i>p</i> <i>t</i> BuPh)-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(<i>p</i> <i>t</i> BuPh)-Ind)(2-Me-4-(4 <i>t</i> BuPh)-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind) ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(<i>p</i> <i>t</i> BuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5 <i>t</i> Bu2Ph)-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind) ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me4-(<i>p</i> - <i>t</i> BuPh)-Ind)(2-Me4-Ph-5-OiBu-6- <i>t</i> Bu-Ind) ZrCl ₂

Relleno mineral (F)

- 5 Se puede usar cualquier relleno mineral en la presente invención. Sin embargo, se prefiere que el relleno mineral (F) sea un filosilicato, mica o wollastonita. Aún más preferido, el relleno mineral (F) se selecciona del grupo que consiste en mica, wollastonita, caolinita, esmectita, montmorillonita y talco. El más preferido es el relleno inorgánico de talco.

El relleno mineral (F) tiene preferiblemente un tamaño medio de partícula d50 [porcentaje en masa] igual o inferior a 10 µm, más preferiblemente inferior a 5.0 µm, como por debajo de 3.0 µm.

- 10 El relleno mineral (F) tiene preferiblemente un tamaño de partícula de corte d95 [porcentaje en masa] igual o inferior a 20 µm, más preferiblemente inferior a 10.0 µm, como inferior a 8.0 µm.

Típicamente, el relleno mineral (F) tiene un área superficial de menos de 50 m²/g, más preferiblemente de menos de 30 m²/g, aún más preferiblemente de menos de 25 m²/g. Los rellenos minerales (F) que cumplen estos requisitos son preferiblemente rellenos minerales anisotrópicos, como talco, mica y wollastonita.

Polietileno de alta densidad (HDPE)

- 15 La composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención puede comprender además un polietileno de alta densidad (HDPE). Un polietileno de alta densidad (HDPE) en el sentido de la presente invención tiene preferiblemente una densidad de al menos 940 kg/m³, más preferiblemente de al menos 950 kg/m³, aún más preferiblemente en el intervalo de 940 a 975 kg/m³, todavía más preferiblemente en el intervalo de 950 a 970 kg/m³

- 20 Preferiblemente, el polietileno de alta densidad (HDPE) tiene un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) de 0.2 a 15 g/10 min, más preferiblemente de 0.3 a 10.0 g/10 min.

El plastómero (P)

- 25 En una realización preferida, la composición de la presente invención comprende además un plastómero (P). Es decir, puede estar presente un plastómero (P) en la composición de polipropileno de la invención. El plastómero (P) es (químicamente) diferente del copolímero de propileno elastomérico (EC) del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Más precisamente, el plastómero (P) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), un copolímero de bloque estirénico (SBC) y mezclas de estos. En una realización, la composición de la invención comprende como plastómero (P) un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), especialmente un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) como se define a continuación.

El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) tiene preferiblemente una densidad en el intervalo de 820 a 920 kg/m³, más preferiblemente en el intervalo de 850 a 900 kg/m³, aún más preferiblemente en el intervalo de 840 a 880 kg/m³, como en el intervalo de 860 a 885 kg/m³.

5 Preferiblemente, el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) se caracteriza por un índice de fluidez específico, concretamente por un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) medido según ISO 1133 en el intervalo de 0.5 a 100.0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 1.0 a 25.0 g/10 min, como en el intervalo de 1.5 a 12.0 g/10 min.

10 En una realización preferida, el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) es un copolímero que contiene como parte principal unidades derivables de etileno. Por consiguiente, se aprecia que el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) comprende al menos 50.0% en peso de unidades derivables de etileno, más preferiblemente al menos 55.0% en peso de unidades derivadas de etileno. Por lo tanto, se aprecia que el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) comprende de 50.0 a 70.0% en peso, más preferiblemente de 55.0 a 65% en peso, unidades derivables de etileno. Los comonómeros presentes en el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) son α-olefinas C₄ a C₂₀, como 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, siendo especialmente preferido el último. Por consiguiente, en una realización específica, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) es un copolímero de etileno-1-octeno con las cantidades dadas en este párrafo.

Artículo

20 La composición de polipropileno de la presente invención se usa preferiblemente para la producción de artículos, preferiblemente artículos para automóviles, como artículos automotrices moldeados, por ejemplo, artículos moldeados por inyección para automóviles. Aún más preferido es el uso de la composición de polipropileno de la invención para la producción de interiores y exteriores de automóviles, como parachoques, adornos laterales, ayudas de paso, paneles de carrocería, deflectores, paneles de instrumentos, adornos interiores y similares.

25 Según una realización preferida de la presente invención, la composición de la presente invención se usa para la producción de artículos de automóviles, preferiblemente artículos de automóviles interiores, más preferiblemente tableros de instrumentos, paneles de instrumentos, revestimientos de puertas, reposabrazos, palancas de cambio, perillas de palanca de cambio, esteras, revestimientos interiores, revestimientos de baúles o adornos interiores.

30 La presente invención también proporciona artículos (para automóviles), como artículos moldeados por inyección, que comprenden al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, y más preferiblemente consistente de la composición de la invención. Por consiguiente, la presente invención está dirigida especialmente a artículos de automóvil, especialmente a interiores y exteriores de automóviles, como parachoques, adornos laterales, ayudantes de paso, paneles de carrocería, deflectores, paneles de instrumentos, adornos interiores y similares, que comprenden al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, y más preferiblemente consistente en la composición de polipropileno de la invención.

35 Según una realización preferida de la presente invención, el artículo de automóvil es un artículo de automóvil interior, más preferiblemente un tablero de instrumentos, panel de instrumentos, revestimiento de puerta, apoyabrazos, bolsillo de mapa, moldura de columna, perilla de palanca de cambio, revestimiento interior, revestimiento de baúl, o equipamiento interior en general.

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

EJEMPLOS

40 1. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los ejemplos a continuación, a menos que se defina lo contrario. Cálculo del contenido de comonómero del copolímero de propileno elastomérico (EC), respectivamente:

$$45 \quad \frac{C(HECO) - w(PP) \times C(PP)}{w(EC)} = C(EC) \quad (IV)$$

donde

w (PP) es la fracción en peso [en % en peso] de la matriz polimérica (M), es decir, polímero producido en el primer y segundo reactor (R1 + R2),

w (EC) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno elastomérico (EC), es decir, polímero producido en el tercer y opcionalmente cuarto reactor (R3 + R4)

- 5 C (PP) es el contenido de comonomero [en % en moles] del polímero matriz (M), es decir contenido de comonomero [en % en peso] del polímero producido en el primer y segundo reactor (R1 + R2),

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

C (EC) es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] de copolímero de propileno elastomérico (EC), es decir, del polímero producido en el tercer y opcionalmente cuarto reactor (R3 + R4).

10 Cuantificación de microestructura por espectroscopía de RMN

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa se usó para cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros.

- 15 Los espectros de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ cuantitativos se registraron en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funciona a 400.15 y 100.62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Se registraron todos los espectros utilizando un cabezal de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizado con ^{13}C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos. Aproximadamente 200 mg de material se disolvieron en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con cromo (III) -acetilacetato ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente como se describe en G. Singh, A. Kothari, V. Gupta, Polymer Testing 2009, 28 (5), 475.

- 20 Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque de calor, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente para la alta resolución y cuantitativamente necesaria para una cuantificación precisa del contenido de etileno. La excitación estándar de pulso único se empleó sin NOE, utilizando un ángulo de punta optimizado, un retardo de reciclado de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles como se describe en Z. Zhou, R. Kuemmerle, X. Qiu, D. Redwine, R. Cong, A. Taha, D. Baugh, B. Winniford, J. Mag. Reson. 187 (2007) 225 y V. Busico, P. Carbonniere, R. Cipullo, C. Pellecchia, J. Severn, G. Talarico, Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128. Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectros. Se procesaron espectros de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ cuantitativos, propiedades cuantitativas integradas y relevantes determinadas a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo de metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30.00 ppm utilizando el cambio químico del disolvente. Este enfoque permitió una referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente.

- 35 Con señales características correspondientes a 2,1 eritroregio defectos de observados (como se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100 (4), 1253, en Cheng, H.N., Macromolecules 1984, 17, 1950, y en W-J. Wang y S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157) se requirió la corrección por la influencia de los regiodefectos sobre las propiedades determinadas. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos.

Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno (como se describe en Cheng, H.N., Macromolecules 1984, 17, 1950) y se calculó la fracción de comonomero como la fracción de etileno en el polímero con respecto a todo el monómero en el polímero.

- 40 La fracción de comonomero se cuantificó usando el método de W-J. Wang y S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157, a través de la integración de señales múltiples a través de toda la región espectral en el espectro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$. Este método fue elegido por su naturaleza robusta y la capacidad de dar cuenta de la presencia de regiodefectos cuando sea necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenidos de comonomeros encontrados.

- 45 El porcentaje molar de incorporación de comonomero se calculó a partir de la fracción molar.

El porcentaje de incorporación de comonomero en peso se calculó a partir de la fracción molar.

- 50 El contenido de comonomero en polietileno [HDPE, Plastómero (P)] se midió de manera conocida en base a espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RNM ^{13}C , usando el espectrómetro Nicolet Magna 550 IR junto con el software Nicolet Omnic FTIR. Las películas que tenían un espesor de aproximadamente 250 μm se moldearon por compresión a partir de las muestras.

- Se hicieron películas similares a partir de muestras de calibración que tienen un contenido conocido del comonomero. El contenido de comonomero se determinó a partir del espectro del intervalo de número de onda de 1430 a 1100 cm^{-1} . La absorbancia se mide como la altura del pico seleccionando la llamada línea base corta o larga o ambas. La línea de base corta se dibuja en aproximadamente 1410-1320 cm^{-1} a través de los puntos mínimos y la línea de base larga entre aproximadamente 1410 y 1220 cm^{-1} . Las calibraciones deben hacerse específicamente para cada tipo de línea base. Además, el contenido de comonomero de la muestra desconocida debe estar dentro del intervalo de los contenidos de comonomero de las muestras de calibración.
- 5
- MFR₂ (230 °C) se mide de acuerdo con ISO 1133 (230 °C, carga de 2.16 kg).
- MFR₂ (190 °C) se midió de acuerdo con ISO 1133 (190 °C, carga de 2.16 kg).
- 10
- La densidad se midió de acuerdo con ISO 1183-1 método A (2004). La preparación de la muestra se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con ISO 1872-2: 2007.
- La viscosidad intrínseca se mide según DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalin a 135° C).
- Los solubles en xileno (XCS, % en peso): contenido de solubles en xileno frío (XCS) se determina a 25 °C según ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.
- 15
- La Temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y el calor de cristalización (H_c): medido con calorimetría de barrido diferencial (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. El DSC se ejecuta según ISO 11357-3: 1999 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210 °C. Temperatura de cristalización y calor de cristalización (H_c) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir de la
- 20
- segunda etapa de calentamiento.
- La temperatura de transición vítrea T_g se determina por análisis mecánico dinámico según ISO 6721-7. Las mediciones se realizan en modo de torsión en muestras moldeadas por compresión ($40 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) entre -100 °C y +150 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.
- Módulo de flexión: El módulo de flexión se determinó en 3 puntos de flexión de acuerdo con ISO 178 en $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ barras de prueba moldeadas por inyección a 23°C en línea con EN ISO 1873-2.
- 25
- La resistencia al impacto entallada Charpy se determina de acuerdo con ISO 179 1eA a 23°, y a -20 °C utilizando barras de prueba de $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ moldeadas por inyección conforme a EN ISO 1873-2.
- El tamaño de partícula de corte d50 y 95 (Sedimentación) se calcula a partir de la distribución del tamaño de partícula [porcentaje en masa] según lo determinado por la sedimentación de líquido gravitacional de acuerdo con ISO 13317-3 (Sedigraph).
- 30
- Área superficial: BET con gas N₂ según DIN 66131/2, aparato Micromeritics Tristar 3000: preparación de muestra a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.
- Visibilidad de rayones
- Para determinar la visibilidad del rayado, se usó un cortador Cross Hatch Model 420P, fabricado por Erichsen. Para las pruebas, se cortaron placas de 70×70×4 mm de tamaño de grano moldeado (parámetros de grano: tamaño medio de grano = 1 mm, profundidad de grano = 0.12 mm, conicidad = 6°) placa de tamaño 140×200×4 mm. El período entre el moldeo por inyección de los especímenes y el ensayo de rayado fue de 7 días.
- 35
- Para la prueba, los especímenes deben sujetarse con abrazaderas en un aparato adecuado como se describió anteriormente. Los rayones se aplicaron a una fuerza de 10 N utilizando un bolígrafo metálico cilíndrico con un extremo en forma de bola (radio = 0.5 mm ± 0.01). Se usó una velocidad de corte de 1000 mm/min.
- 40
- Un mínimo de 20 rayones paralelos entre sí se llevaron hasta una carga de 10 N con una distancia de 2 mm. La aplicación de los rayones se repitió perpendicularmente entre sí, de modo que el resultado fue una pantalla de rayado. La dirección de rayado debe ser unidireccional.
- La visibilidad del rayado se informa como la diferencia de la luminancia ΔL de las áreas sin rayar de las áreas rayadas. Los valores ΔL se midieron usando un espectrofotómetro que cumple con los requisitos de DIN 5033. Fuente de luz para la cuantificación de ΔL D65/10°.
- 45

Una descripción detallada de la prueba del método de prueba (método de corte cruzado Erichsen) se puede encontrar en el artículo "Evaluation of scratch resistance in multiphase PP blends" por Thomas Koch y Doris Machl, publicado en POLYMER TESTING 26 (2007), p. 927-936.

2. Ejemplos

- 5 El catalizador Cat1 utilizado en los procesos de polimerización para el copolímero de propileno heterofásico (HECO 1 y HECO 3) se preparó de la siguiente manera:

El catalizador utilizado se preparó siguiendo los procedimientos generales descritos en el documento WO2013/007650 para preparar el catalizador E2P, usando el mismo complejo de metaloceno (E2 en WO2013/007650) dicloruro de rac-anti-dimetilsilanodiil (2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)inden-1-il) (2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butilinden-1-il) zirconio. Su composición se indica en la tabla 1 a continuación:

TABLA 1:

Catalizador	Al/Zr en catalizador no preparado	Grado de preparación
	(proporción molar)	(g(PP)/g(cat))
Cat1	300	3.5
Cat2	440	3.5

Síntesis del Catalizador:

- 15 Dentro de la guantera, se mezclaron 80.0 µl de tensioactivo seco y desgasificado con 2 ml de MAO en una botella de septo y se dejó reaccionar durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 58.7 mg del metaloceno (0.076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella de septo y se dejó agitar dentro de la guantera.

- Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de la solución de tensioactivo y 4 ml de la solución de metaloceno MAO en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) a -10 °C y se equipó con un agitador superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Se formó una emulsión roja inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a -10 °C/600 rpm. A continuación, la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, luego la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se apagó. El catalizador se dejó sedimentar encima del PFC y después de 35 minutos, el disolvente se extrajo por sifón. El catalizador restante se secó durante 2 horas a 50°C bajo un flujo de argón. Se obtuvo 0.81 g de un catalizador sólido rojo.

- Prepolimerización fuera de línea del catalizador (preparación): el catalizador anterior se prepolimerizó de acuerdo con el siguiente procedimiento: Se realizó un experimento de prepolimerización fuera de línea en un reactor a presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador superior. La PFC seca y desgasificada (15 cm³) y 801.7 mg del catalizador a prepolimerizar se cargaron en el reactor dentro de una guantera y el reactor se selló. El reactor se sacó después de la guantera y se colocó dentro de un baño enfriado con agua mantenido a 25 °C. El agitador superior y las líneas de alimentación se conectaron y la velocidad de agitación se ajustó a 450 rpm. El experimento se inició abriendo la alimentación de propileno en el reactor. La alimentación de propileno se dejó abierta y el consumo de monómero se compensó manteniendo constante la presión total en el reactor (aproximadamente 5 barg). El experimento se continuó hasta un tiempo de polimerización (17 minutos) suficiente para proporcionar el grado deseado de polimerización (DP = 3.5). La reacción se detuvo mediante el parpadeo de los componentes volátiles. Dentro de la guantera, el reactor se abrió y el contenido se vertió en un recipiente de vidrio. El PFC se evaporó hasta que se obtuvo un peso constante para producir 3.59 g del catalizador prepolimerizado.

- El catalizador Cat2 usado en los procedimientos de polimerización para el copolímero de propileno heterofásico (HECO2) se describe en el ejemplo 10 del documento WO 2010/052263 A1 y su composición también se informa en la Tabla 1.

Procedimiento de polimerización:

Paso 1: Homopolimerización a granel.

Un autoclave agitado, equipado con un agitador de doble hélice, con un volumen de 21.2 dm³ que contiene 0.2 bar-g de propileno se llenó con 3.97 kg adicionales de propileno. Después de añadir 0.73 mmol de trietilaluminio (Aldrich, solución 1 molar en n-hexano) usando una corriente de 250 g de propileno, la solución se agitó a 20 °C y a 250 rpm durante 20 minutos, luego el reactor se llevó a la temperatura de la prepolimerización establecida y el catalizador se inyectó como se describe a continuación. El catalizador sólido, prepolimerizado (tipo, cantidad y grado de polimerización como se enumera en la tabla 2) se cargó en un frasco de acero inoxidable de 5 ml dentro de la guantera, el frasco se conectó al autoclave, luego un segundo frasco de 5 ml que contenía 4 ml de n-hexano y presurizado con 10 bares de N₂ se añadió, la válvula entre los dos frascos se abrió y el catalizador sólido se puso en contacto con hexano bajo presión de N₂ durante 2 s, luego se enjuagó en el reactor con 250 g de propileno. Se aumentó la velocidad de agitación a 250 rpm y se realizó la prepolimerización durante el tiempo establecido. Al final de la etapa de prepolimerización, la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura se elevó a 80 °C. Cuando la temperatura del reactor interno alcanzó 71 °C, se añadió la cantidad de H₂ deseada con un caudal definido mediante un controlador de flujo de masa térmica. La temperatura del reactor se mantuvo constante durante toda la polimerización. El tiempo de polimerización se midió comenzando cuando la temperatura del reactor interno alcanzó 2 °C por debajo de la temperatura de polimerización establecida.

Paso 2: Primera homopolimerización en fase gaseosa (GP1)

Después de que se completó la etapa de volumen, la velocidad del agitador se redujo a 50 rpm y la presión del reactor se redujo a 1 bar por debajo de la presión de la fase gaseosa objetivo mediante la ventilación del monómero.

Posteriormente, la velocidad del agitador se ajustó a 250 rpm, la temperatura del reactor a 80 °C y se añadió H₂ adicional a través del controlador de flujo. Cuando la presión del reactor alcanzó la presión objetivo y T = 79 °C, tanto P como T se han mantenido constantes a través del controlador de flujo másico y el termostato a una presión establecida y a 80 °C durante un tiempo definido (máximo 2 horas) o hasta que la cantidad de propileno requerida para alcanzar la división deseada haya sido alimentada.

Paso 3: Paso de la segunda fase gaseosa, Copolimerización C2/C3 (GP2)

Después de que se completó el primer paso de fase gaseosa (GP1), la velocidad del agitador se redujo a 50 rpm, la presión del reactor se redujo a 0.3 bar ventilando propileno y el dispositivo de control de temperatura se ajustó a 70 °C. El reactor se llenó con 200 g de propileno a un flujo de 70 g/min, y luego el reactor se purgó de nuevo a 0.3 barg, con el fin de minimizar la cantidad de hidrógeno que queda en el reactor.

A continuación, la velocidad del agitador se ajustó a 250 rpm y el termostato al valor objetivo y el reactor se llenó con una mezcla de propileno y etileno en una relación C3/C2 definida (transición entre GP1 y GP2). Esta relación depende de la relación de reactividad relativa (R) medida de etileno y propileno para el catalizador dado. La velocidad de llenado del reactor durante la transición estuvo limitada por el máximo flujo de los controladores de flujo de gas. Cuando la temperatura del reactor había alcanzado 1 °C por debajo de la temperatura objetivo (70 °C) y la presión estaba en el valor deseado, la composición de la mezcla de C3/C2 alimentada se cambió a la composición de polímero deseada, y la temperatura y los parámetros de presión se mantuvieron constantes hasta que se consumió una cantidad definida de C3 y C2 para alcanzar la división objetivo del caucho en el homopolímero. La reacción se detuvo bajando la velocidad del agitador a 20 rpm, enfriando el reactor a 30 °C y destellando los componentes volátiles.

Después de purgar el reactor dos veces con N₂ y un ciclo de vacío/N₂, el producto se extrajo y se secó durante una noche en una campana y adicionalmente 2 horas en un horno de secado al vacío a 60 °C. Después del pesaje, el polímero se adicionó con 0.2% en peso de Ionol y 0.1% en peso de PEPQ.

Los resultados se enumeran en la tabla 2.

TABLA 2: Condiciones de polimerización

		HECO 1	HECO 2	HECO 3
		091	079	090
catalizador	[tipo]	Cat1	Cat2	Cat1
	[mg]	203	350	189
Bucle				

ES 2 659 731 T3

Temperatura	[°C]	80	80	80
tiempo	min	20	30	20
División	[%]	38	45	41
H2	NL	3.5	1.8	3.5
GPR 1				
Temperatura	[°C]	80	80	80
Presión	bar-g	34	30	25
tiempo	min	20.5	44	47.8
H2	NL	1.1	0.32	1.1
Alimentación C3	g	510	700	414
División	[%]	32	27	30
GPR 2				
Temperatura	[°C]	70	70	70
presión	bar-g	20	20	20
tiempo	min	87	130	171
División	[%]	31	28	29
C2/C3	[g/g]	12.67	7.57	0.82
C2/C3 ²	[g/g]	3.96	2.90	0.25
¹ proporción durante la transición ² proporción durante la polimerización a T, P constante				

TABLA 3: Propiedades

		HECO 1	HECO 2	HECO 3	HECO 4
		091	079	090	EF015AE
MFR ₂ (Matriz)	[g/10min]	35	35	35	85

MFR ₂ (total)	[g/10min]	2.8	14.0	19.6	18
T _m	[°C]	149	150	148	164
T _c	[°C]	110	112	113	112
T _g (1) de M	[°C]	1.6	2.8	0.7	2.0
T _g (2) de E	[°C]	-35.4	-46.5	-41.4	-54.1
C2 total	[% en peso]	33.3	22.0	7.4	20
XCS	[% en peso]	29.2	27.1	27.7	29
IV de XCS	[dl/g]	3.5	1.2	1.8	2.8
C2 de XCS	[mol-%]	79.3	74.4	21.6	69
2,1 en polímero total	[%]	0.9	nm	nm	0
2,1 en fracción XCS	[%]	nm	0	nm	0
nm no medido					

Las composiciones de polipropileno se prepararon mezclando en estado fundido los componentes en un extrusor de doble husillo corotativo tipo Coperion ZSK 40 (diámetro del tornillo 40 mm, relación L/D 38) a temperaturas en el intervalo de 170-190 °C, usando una alta configuración del tornillo de mezcla de intensidad con dos juegos de bloques de amasado.

5

TABLA 4: Composiciones

		IE1	IE2	IE3	CE1	CE2	IE4
HECO1	[% en peso]	-	-	60	-	-	-
HECO2	[%] en peso	60	-	-	-	-	80
HECO3	[% en peso]	-	60	-	-	-	-
HECO 4	[% en peso]	-	-	-	60	-	-
H-P	[% en peso]	-	-	-	-	40	-
HDPE	[% en peso]	10	10	10	10	10	-
Plastómero	[% en peso]	10	10	10	10	30	-
Talco	[% en peso]	20	20	20	20	20	20

ES 2 659 731 T3

MFR Total	[g/10min]	11	15	2	14	20	10
Módulo de Flex.	[MPa]	1315	1152	1312	1308	1032	1671
NIS @23°C	[kJ/m ²]	44	70	78	58	70	8.7
NIS @-20°C	[kJ/m ²]	4.6	6.2	9.1	7.1	8.6	2.5
rayado ΔL/10N	[-]	1.8	2.7	2.0	3.3	3.5	2.6

H-P es un homopolímero de propileno que tiene un MFR₂ (230 °C) de 30 g/10 min

HDPE es el polietileno comercial de alta densidad (HDPE) "MG9641" de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) de 8 g/10 min y una densidad de 964 kg/m³.

El talco es el producto comercial "HM2" de IMI-Fabi (Italia) que tiene un tamaño medio de partícula d₅₀ de 2.4 μm, un tamaño de partícula de corte d₉₅ de 7.7 μm y una superficie específica de 21 m²/g.

Plastomero es el producto comercial Engage 8200 de Dow Elastomers que es un copolímero de etileno-octeno que tiene un MFR₂ (190 °C) de 5.0 g/10 min a una densidad de 870 kg/m³, y contenido de 1-octeno determinado por FTIR calibrado con RMN ¹³C - de 38% en peso.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno que comprende

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

(a1) una matriz (M) que es un homopolímero de propileno (H-PP) o copolímero de propileno (R-PP) y

5 (a2) un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M),

y

(b) un relleno mineral (F),

en donde dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

10 (i) una temperatura de fusión determinada por calorimetría de barrido diferencial (DSC) en el intervalo de 140 a 155 °C, (ii) un contenido de solubles en xileno frío (XCS) en el intervalo de 20 a 35% en peso,

(iii) un contenido de comonomero de la fracción de solubles en xileno frío (XCS) en el intervalo de 18 a 95% en peso,

en donde además la relación en peso entre el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y el relleno mineral (F) [(HECO)/(F)] está en el intervalo de 2/1 a menos de 4/1.

2. Composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

15 (a) la matriz (M) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 20 a 80 g/10 min, y/o

(b) el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene 2,1 regiodefectos de al menos 0.2% determinado por espectroscopia RMN ¹³C.

3. Composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende

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

(a1) una matriz (M) que es un homopolímero de propileno (H-PP) o copolímero de propileno (R-PP) y

(a2) un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M),

y

(b) un relleno mineral (F),

25 en donde dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

(i) 2,1 regiodefectos de al menos 0.2% determinados por espectroscopia RMN ¹³C,

(ii) un contenido de solubles en xileno frío (XCS) en el intervalo de 20 a 35% en peso,

(iii) un contenido de comonomero de la fracción de solubles en xileno frío (XCS) en el intervalo de 18 a 95% en peso,

30 donde además la relación en peso entre el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y el relleno mineral (F) [(HECO)/(F)] está en el intervalo de 2/1 a menos de 4/1.

4. Composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la matriz (M) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 20 a 80 g/10 min.

5. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la composición de polipropileno comprende adicionalmente un polietileno de alta densidad (HDPE), preferiblemente la cantidad de polietileno de alta densidad (HDPE), basado en el peso total de la composición de polipropileno, es al menos 5.0% en peso.
- 5 6. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polipropileno comprende adicionalmente un plastómero (P) que es químicamente diferente del copolímero de propileno elastomérico (EC) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), preferiblemente la cantidad del plastómero (P), basado en el peso total de la composición de polipropileno, es al menos 5.0% en peso.
- 10 7. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de comonomero de la fracción de solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 60 a 95% en peso.
8. Composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que
- (a) la matriz (M) es un homopolímero de propileno (H-PP),
- y/o
- 15 (b) la viscosidad intrínseca de la fracción de solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es al menos 1.0, preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 4.2 dl/g,
- y/o
- (c) el contenido de comonomero del copolímero de propileno heterofásico (HECO), basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 5.5 a 35% en peso, preferiblemente en el intervalo de 15 a 35% en peso.
- 20 9. Composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133
- (a) de la composición de polipropileno está en el intervalo de 1.0 a 25 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 20g/10min,
- 25 y/o
- (b) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 1.0 a 30 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 25 g/10 min.
10. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una primera temperatura de transición vítrea Tg (1) y una segunda temperatura de transición vítrea Tg (2), donde dicha primera temperatura de transición vítrea Tg (1) está por encima de la segunda temperatura de transición vítrea Tg (2), preferiblemente
- 30 (a) la diferencia entre la primera temperatura de transición vítrea Tg (1) y la segunda temperatura de transición vítrea Tg (2) es de al menos 30 °C,
- y/o
- 35 (b) la segunda temperatura de transición vítrea Tg (2) está dentro del intervalo de -60 a -30 °C.
11. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polietileno de alta densidad (HDPE) tiene
- (a) una densidad de al menos 940 kg/m³,
- y/o
- 40 (b) un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) de 0.2 a 15 g/10 min.

12. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el plastómero (P)

(a) es un polietileno, preferiblemente dicho polietileno comprende unidades derivadas de etileno y α -olefinas C₃ a C₈,
y/o

(b) tiene una densidad en el intervalo de 820 a 900 kg/m³,

5 y/o

(c) tiene un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 0.5 a 30.0 g/10 min.

13. Artículo que comprende una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

14. Artículo de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el artículo es un artículo de interior de automóvil.