

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 493**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2015** E 15175779 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018** EP 3115379

54 Título: **Polipropileno heterofásico con fluidez mejorada en forma de polvo, emisiones reducidas y baja contracción**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WANG, JINGBO;
GAHLEITNER, MARKUS;
FRIEDRICH, KARLHEINZ y
SHUTOV, PAVEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 683 493 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

Polipropileno heterofásico con fluidez mejorada en forma de polvo, emisiones reducidas y baja contracción

La presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásica con elevada fluidez en forma de polvo, emisiones reducidas y baja contracción, de modo que de forma simultánea, debido a la elevada fluidez del polímero en forma de polvo, se consigue una estabilidad mejorada del proceso de polimerización para producir la composición de propileno heterofásico.

Además, la presente invención también va destinada a un artículo preparado a partir de la composición de polipropileno de la invención, en particular una película, un artículo sometido a extrusión, moldeado por soplado o moldeado por inyección. Finalmente, la presente invención también va destinada al uso de la composición de polipropileno de la invención así como a combinaciones de dicha composición con cargas o refuerzos para la producción de películas, artículos sometidos a extrusión, moldeados por soplado o moldeados por inyección, tales como bolsas, tuberías y empalmes, recipientes de envase para transporte así como componentes para el exterior e interior de coches, tal como cuadros de instrumentos, revestimientos para puertas, consolas, parachoques y embellecedores.

15 **Antecedentes**

Los polímeros, tales como polipropileno, se usan cada vez más en diferentes aplicaciones de demanda. Al mismo tiempo, existe una continua búsqueda de polímeros adaptados que cumplan los requisitos de estas aplicaciones. Las demandas pueden resultar desafiantes, ya que muchas de las propiedades del polímero están directa o indirectamente interrelacionadas, es decir, la mejora de una propiedad específica únicamente se puede conseguir a costa de otra propiedad. La rigidez, por ejemplo, se puede mejorar aumentando la cristalinidad y/o la cantidad relativa de homopolímero en la composición. Como consecuencia, el material se vuelve más frágil, lo cual tiene como resultado propiedades de impacto pobres. Se sabe que la resistencia frente a impactos de polipropileno se puede mejorar por medio de dispersión de una fase de caucho en la matriz polimérica, obteniéndose de este modo una composición de polipropileno heterofásica.

Dichos copolímeros de propileno heterofásicos comprenden una matriz que bien es un homopolímero de propileno o bien un copolímero de propileno aleatorio en el que se dispersa una fase amorfa, que contiene un caucho copolimérico de propileno (elastómero). De este modo, la matriz de polipropileno contiene inclusiones dispersadas (de forma fina) que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el elastómero. El término inclusión indica que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico, dichas inclusiones son, por ejemplo, visibles por medio de microscopia de alta resolución, tal como microscopia electrónica o microscopia de fuerza de barrido o microscopia de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico y dinámico (DMTA).

Además, el polipropileno heterofásico puede contener, en cierto modo, un polietileno cristalino, que es un subproducto obtenido por medio de la preparación del copolímero de propileno heterofásico. Dicho polietileno cristalino está presente como inclusión de la fase amorfa debido a motivos termodinámicos.

Una aplicación preferida de dichas composiciones de polipropileno heterofásico es su uso en el campo de aplicaciones para automoción, debido a la tendencia a sustituir partes metálicas por plásticos, es decir, se desea de forma particular la sustitución de partes de automóviles que puedan estar sometidas a temperaturas extremadamente bajas tales como -30 o -40 °C, que todavía están hechas de aleaciones metálicas, por plásticos más ligeros. Además, los materiales heterofásicos de flujo elevado se desean de forma específica en el campo de la automoción.

La fluidez en forma de polvo, es decir, la no adhesividad del polvo tal y como resulta de la polimerización, resulta especialmente importante para el reactor formado por composiciones de polipropileno de alto impacto heterofásico (RTPO), en el que la matriz de homopolímero de polipropileno (homo PP) y el caucho, como fase dispersada, se producen en un proceso de multietapa con varios reactores en serie.

Durante la reacción, el caucho permanece en los poros y cavidades de las partículas, que se forman en la primera etapa de la polimerización de multi-etapa. Cuando los poros y las cavidades de la matriz homo PP se llenan por completo, el caucho extra comienza a migrar hasta la superficie, provocando adhesividad por un lado entre las partículas, lo cual conduce a aglomeración de las partículas, y por otro entre las partículas y la pared del reactor. Esto provoca graves problemas en el proceso.

Actualmente, de forma adicional los procesadores de polímeros desean un material con bajas emisiones que cumpla las demandas sistemáticamente más exigentes de las autoridades normativas así como de los consumidores.

Una desventaja adicional de las resinas de polipropileno es que en la mayoría de los procesos de moldeo están

sometidas a una contracción pos-moldeo significativa. Esto significa que en aplicaciones en las cuales la tolerancia dimensional es importante, el molde se debe adaptar a la composición específica y la operación de moldeo específica para dar lugar a una pieza terminada de la dimensión precisa que se requiere. Este problema de contracción resulta particularmente complicado cuando el fabricante tiene moldes adaptados a una determinada composición y operación de moldeo y, posteriormente, desea sustituir una composición diferente o modificar el proceso para, por ejemplo, aumentar la tasa de enfriamiento. Este problema se mejora debido a que las resinas de polipropileno muestran una diferencia de contracción pos-moldeo en la dirección longitudinal y transversal.

Aunque se ha llevado a cabo una gran cantidad de trabajo de desarrollo en el campo de las composiciones de polipropileno heterofásicas, hasta ahora no ha resultado posible encontrar una composición polimérica bien equilibrada con respecto a la elevada fluidez en forma de polvo, emisiones reducidas y baja contracción.

Por lo tanto, todavía es necesario una composición de polipropileno heterofásica que tenga elevada fluidez en forma de polvo en combinación con bajas emisiones y baja contracción

De este modo, es un objetivo de la presente invención producir dicho material.

Sumario de la invención

La presente invención se basa en el descubrimiento de que los objetivos anteriormente mencionados se pueden lograr por medio de una composición de polipropileno heterofásica particular que comprende:

(A) de un 48 a un 75 % en peso de una matriz homopolimérica de propileno isotáctico cristalino que tiene una concentración de pentada tal y como se determina por medio de espectroscopia de RMN-C¹³ de más de un 96 % en moles y un caudal de flujo de matriz (MFR_M) tal y como se determina a 230 °C y 2,16 kg de carga de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 15 a 200 g/10 min,

(B) de 25 a 52 % en peso de un copolímero de propileno predominantemente amorfo con un 25 a un 48 % de etileno y/o una α-olefina con 4-10 átomos de carbono presentes en la composición en forma de partículas dispersadas, y

(C) de un 0,0 a un 5,0 % en peso de un copolímero de etileno cristalino con una α-olefina con 3-10 átomos de carbono presentes en la composición en forma de inclusiones de las partículas dispersadas de (B) y

(D) de un 0 a un 1,0 % en peso de un agente de nucleación alfa para la fase α y/o del polipropileno isotáctico,

estando dicha composición caracterizada de forma adicional por

(i) un caudal total en masa fundida (MFR_T) tal y como se determina a 230 °C y 2,16 kg de carga de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 2,0 a 50 g/10min,

(ii) una fracción soluble en xileno (XCS) determinada a 25 °C de acuerdo con ISO 16152 dentro del intervalo de un 25 a un 52 % en peso,

(iii) una viscosidad intrínseca de la fracción de XCS tal y como se mide de acuerdo con DIN ISO 1628/1 en decalina a 135 °C dentro del intervalo de 2,5 a 9,0 dl/g y

(iv) un contenido relativo de secuencias de etileno aislado con respecto a en forma de bloques (I(E)) de la fracción XCS que cumple la inecuación (I)

$$I(E) < 78 - 1,97xC + 0,015x(C)^2$$

en la que C es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción XCS y en el que el contenido I(E) se define por medio de la ecuación (II)

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \quad (II)$$

en el que

I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno aislado con respecto a en forma de bloques [en %];

fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;

fPEE es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEE) en la muestra;

fEEE es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra, en la que todas las concentraciones de secuencia están basadas en el análisis estadístico de triadas de los datos de RMN-C¹³.

La suma de las cantidades en porcentaje de los componentes individuales de la composición es igual a un 100 por ciento.

La combinación especial de los Componentes (A) y (B) y sus combinaciones de propiedades dan lugar a una composición que tiene propiedades mejoradas, tales como fluidez elevada en forma de polvo, emisiones reducidas y baja contracción. Además, especialmente, la elevada fluidez en forma de polvo conduce a una estabilidad mejorada del proceso de polimerización para producir la composición de propileno heterofásico.

- 5 En un primer aspecto de la presente invención, la composición de polipropileno heterofásica está libre de ésteres de ácido ftálico así como sus respectivos productos de descomposición; preferentemente la composición de polipropileno heterofásica está libre de compuestos ftálicos así como sus respectivos productos de descomposición. De acuerdo con la presente invención, la expresión "compuestos ftálicos" hace referencia a ácido ftálico (Nº. CAS 88-99-3), su mono- y diésteres con alcoholes alifáticos, alicíclicos y aromáticos así como anhídrido ftálico.
- 10 En un aspecto adicional, la invención está relacionada con el uso de la composición para la producción de películas, artículos sometidos a extrusión, moldeados por soplado o moldeados por inyección, tales como bolsas, tuberías y empalmes, recipientes de envase para transporte así como componentes para el exterior e interior de coches, tal como cuadros de instrumentos, revestimientos para puertas, consolas, parachoques y embellecedores. En este sentido, la composición de la invención también se puede usar en combinaciones con cargas o refuerzos.
- 15 En otro aspecto adicional, la invención va destinada a un artículo formado por la composición de polipropileno de la invención o de las combinaciones de dicha composición con cargas o refuerzos, en particular una película o un artículo sometido a extrusión, moldeado por soplado o moldeado por inyección.

Descripción detallada

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

- 20 La composición de polipropileno heterofásica particular de la presente invención comprende al menos un componente (A) y un componente (B).

Componente Ad (A):

El componente (A) de la composición de polipropileno heterofásico particular es un homopolímero de propileno isotáctico cristalino que forma la matriz de la composición de polipropileno heterofásico.

- 25 El término homopolímero usado en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, de al menos un 97 % en peso, preferentemente al menos 98 % en peso, más preferentemente al menos un 99 % en peso, aún más preferentemente al menos un 99,8 % en peso de unidades de propileno. En una realización preferida, únicamente se detectan las unidades de propileno en el homopolímero de propileno.

- 30 La matriz de homopolímero de propileno es isotáctica que tiene una elevada concentración de pentadas, es decir, mayor de un 96 % en moles, como una concentración de pentadas de al menos 96,3 % en moles. La concentración de pentadas es preferentemente de un 96,5 % en moles hasta un 99,9 % y más preferentemente de un 96,7 % en moles a un 99,8 %.

- 35 La matriz de homopolímero de propileno tiene una caudal en masa fundida MFR_2 (ISO 1133; 230 °C; 2,16kg) dentro del intervalo de 15 a 200 g/10 min, preferentemente dentro del intervalo de 17 a 170 g/10 min y más preferentemente dentro del intervalo de 18 a 150 g/10 min. El MFR_2 de la matriz se denomina caudal en masa fundida de la matriz (MFR_M).

- 40 Además, es preferible que la cantidad de solubles de xileno de la matriz de homopolímero de propileno no sea demasiado elevada. Los solubles de xileno son la parte del polímero soluble en xileno frío determinada por medio de disolución en xileno en ebullición y dejando que la parte insoluble cristalice a partir de la disolución de enfriamiento (determinado a 25 °C de acuerdo con ISO 16152). La fracción de solubles en xileno contiene cadenas poliméricas de baja estereo-regularidad y es un indicativo de la cantidad de áreas no cristalinas. Por consiguiente, es preferible que la fracción de solubles en xileno de la matriz de homopolímero de propileno esté dentro del intervalo de un 0,5 % en peso a un 5,0 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 0,7 % en peso a un 4,5 % en peso. En una realización incluso más preferida, la fracción de solubles en xileno está dentro del intervalo de un 0,8 % en peso a un 4,0 % en peso.
- 45

El homopolímero de propileno tiene una temperatura de fusión T_{m1} y una entalpía de fusión H_{m1} tal y como se determina por medio de DSC de acuerdo con ISO 11357.

- 50 Preferentemente, T_{m1} del homopolímero de propileno está dentro del intervalo de 160°C a 170°C, más preferentemente dentro del intervalo de 161 °C a 169 °C y lo más preferentemente dentro del intervalo de 162 °C a 168 °C.

Preferentemente, H_{m1} del homopolímero de propileno está dentro del intervalo de 70 a 100 J/g, más preferentemente dentro del intervalo de 70 a 95 J/g y lo más preferentemente dentro del intervalo de 70 a 92 J/g.

La matriz de homopolímero de propileno puede ser unimodal o multimodal, tal como bimodal.

Preferentemente, la matriz de homopolímero de propileno es multimodal, especialmente bimodal.

- 5 Con respecto a la definición de unimodal y multimodal, tal como bimodal, se hace referencia a la definición siguiente. Cuando la matriz de homopolímero de propileno comprende dos o más polímeros de propileno diferentes, estos pueden ser polímeros con diferente composición de monómero y/o con diferentes distribuciones de peso molecular. Estos componentes pueden tener composiciones de monómero idénticas o diferentes y tacticidades.

- 10 Cuando la matriz de homopolímero de propileno es unimodal con respecto a la distribución de peso molecular, se puede preparar en un proceso de etapa individual, por ejemplo, un proceso de fase gas o en suspensión en un reactor de fase gas o de suspensión. Preferentemente, se polimeriza una fase de matriz unimodal como polimerización en suspensión. Como alternativa, se puede producir la matriz unimodal en un proceso de multi-etapa usando en cada etapa condiciones de proceso que tengan como resultado propiedades poliméricas similares.

- 15 La matriz de homopolímero de propileno, si es de carácter bimodal o multimodal, se puede producir por medio de mezcla de diferentes tipos de polímeros, es decir, de peso molecular y/o contenido comonomérico diferente. No obstante, en tal caso, es preferible que los componentes poliméricos de la matriz de polipropileno se produzcan en un proceso de etapas secuenciales, usando reactores en una configuración en serie y operando en condiciones de reacción diferentes. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tiene su propia distribución de peso molecular y/o distribución de contenido de comonomero.

- 20 Cuando las curvas de distribución (peso molecular o contenido de comonomero) de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de peso molecular o la curva de distribución de contenido de comonomero del polímero final, estas curvas pueden mostrar dos o más máximos o al menos pueden presentar ensanchamiento de forma distinta cuando se comparan con las curvas de las fracciones individuales. Dicho polímero, producido en dos o más etapas en serie, se denomina bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

25 **Componente Ad (B):**

El Componente (B) de la composición de polipropileno heterofásico particular es un copolímero de propileno predominantemente amorfo que está presente en la composición en forma de partículas dispersadas. (es decir, fase dispersada)

- 30 Los comonomeros apropiados para el copolímero de propileno son etileno y/o α -olefinas con 4-10 átomos de carbono.

Las α -olefinas $C_4 - C_{10}$ apropiadas son 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Preferentemente, el componente (B) es un copolímero de propileno y etileno.

- 35 La cantidad de etileno en el componente (B) está dentro del intervalo de un 25 a un 48 % en peso, preferentemente dentro del intervalo de un 26 a un 46 % en peso, y más preferentemente dentro del intervalo de un 27 a un 45 % en peso.

Como la matriz de homopolímero de propileno, la fase dispersada puede ser unimodal o multimodal, tal como bimodal.

- 40 En una realización, la fase dispersada es unimodal. Más en particular, la fase dispersada es preferentemente unimodal a la vista de la viscosidad intrínseca y/o la distribución de comonomero. Con respecto a la definición de unimodal y multimodal, tal como bimodal, se hace referencia a la definición anterior.

Componente Ad (C)

Como componente (C), está presente de forma opcional un copolímero de etileno cristalino con una α -olefina con 3-10 átomos de carbono. Las α -olefinas con 3-10 átomos de carbono son, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

- 45 El copolímero de etileno cristalino es un subproducto de reacción obtenido por medio de la preparación de la composición de polipropileno heterofásico. Dicho copolímero de etileno cristalino está presente en forma de inclusión en la fase amorfa debido a motivos termodinámicos.

El copolímero de propileno tiene una temperatura de fusión T_{m2} y una entalpía de fusión H_{m2} tal y como se determina por medio de DSC de acuerdo con ISO 11357.

- 50 Preferentemente, T_{m2} del copolímero de etileno cristalino está dentro del intervalo de 105°C a 130°C, más preferentemente dentro del intervalo de 110 °C a 127 °C y lo más preferentemente dentro del intervalo de 112 °C a

124 °C

Preferentemente, H_{m2} del copolímero de etileno cristalino es menor de 7 J/g, más preferentemente menor de 6 J/g y lo más preferentemente menor de 5 J/g.

Componente Ad (D)

5 Como componente (D) está presente, de forma opcional, un agente de nucleación alfa para la fase α y/o γ del polipropileno isotáctico.

Se sabe bien que los tipos diferentes de agentes de nucleación cristalinos afectan a la estructura de cristal del polímero de forma diferente, mejorando la presencia y las cantidades relativas de las modificaciones de cristal específicas del polipropileno isotáctico, como la modificación- α monoclinica, la modificación β pseudo hexagonal y la

10 modificación γ ortorrómbica.

Aunque la estructura del polímero afecta al grado de expresión de una nucleación específica, el tipo de cristal formado se determina por medio del agente de nucleación.

15 El agente de nucleación alfa (D), si está presente, normalmente se añade en cantidades pequeñas de un 0,0001 a un 1,0 % en peso, preferentemente de un 0,0005 a un 0,8 % en peso, y más preferentemente de un 0,001 a un 0,5 % en peso.

El agente de nucleación α (D) puede ser cualquier compuesto que actúe como agente de nucleación para la modificación α monoclinica y/o la modificación γ ortorrómbica de polipropileno.

Hablando de manera general, se pueden distinguir dos clases de agentes de nucleación α , concretamente los agentes de nucleación en forma de partículas y los agentes de nucleación solubles.

20 Los agentes de nucleación en forma de partículas muestran un mecanismo de dispersión convencional para el cual el tamaño de partícula y la diferencia de polaridad con respecto al polímero son decisivos. Ejemplos de esta clase son agentes de nucleación inorgánicos tales como talco, pero también agentes de nucleación orgánicos tales como benzoato de sodio, organofosfatos y sales de ácido p-terc-butil benzoico, así como también agentes de nucleación poliméricos como compuestos vinílicos polimerizados tales como polivinilciclohexano o politetrafluoroetileno. Se

25 pueden encontrar detalles adicionales sobre estos agentes de nucleación, por ejemplo, en el documento WO 99/24479 y el documento WO 99/24501.

30 Los agentes de nucleación solubles son aquellos con una secuencia de disolución tras calentamiento y recristalización tras enfriamiento que define el grado de dispersión. En este último caso, la solubilidad y la forma del cristal resultante son decisivos para la eficiencia. Los ejemplos de esta clase son agentes de nucleación tales como derivados de sorbitol, por ejemplo, di(alquilbenciliden)sorbitoles como 1,3:2,4-25 dibenciliden sorbitol, 1,3:2,4-di(4-metilbenciliden) sorbitol, 1,3:2,4-di(4-etilbenciliden) sorbitol y 1,3:2,4-Bis(3,4-dimetilbenciliden) sorbitol, así como derivados de nonitol, por ejemplo 1,2,3-tridesoxi-4,6;5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen] nonitol, y benceno-trisamidas tales como 1,3,5-bencenotrisamidas sustituidas como N,N',N"-tris-terc-butil-1,3,5-bencenotricarboxamida, N,N',N"-tris-ciclohexil-1,3,5-benceno-tricarboxamida y N-[3,5-bis-(2,2-dimetil-propionilamino)-fenil]-2,2-dimetil-propionamida.

35 Sin embargo, en el caso de que la composición de polipropileno heterofásico comprenda un agente de nucleación α , la composición de polipropileno heterofásico preferentemente tiene una temperatura de cristalización que está por encima de la temperatura de cristalización de la composición de polipropileno heterofásico no nucleado, de modo que la temperatura de cristalización de la composición de polipropileno heterofásico nucleado sea de más de 120 °C, determinada por medio de análisis DSC de acuerdo con ISO 11357.

40 Composición heterofásica Ad

La composición de polipropileno heterofásica de la presente invención se caracteriza además por un caudal total en masa fundida (MFR_T) (ISO 1133; 230 °C; 2,16kg) dentro del intervalo de 2,0 a 50 g/10 minutos, preferentemente dentro del intervalo de 2,5 a 45 g/10 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 3,0 a 40 g/10 minutos e incluso más preferentemente dentro del intervalo de 3,5 a 35 g/10 minutos.

45 La fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) de la composición de polipropileno heterofásico está dentro del intervalo de 25,0 a 52,0 % en peso, preferentemente dentro del intervalo de un 27,0 a un 50,0 % en peso, y más preferentemente dentro del intervalo de un 29,0 a un 45,0 % en peso.

Además, se aprecia que la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico viene especificada por su viscosidad intrínseca.

50 Para la presente invención, se aprecia que la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico tiene una viscosidad intrínseca (iV) medida de acuerdo con ISO 1628/1 (a 135 °C en decalina) dentro

del intervalo de 2,5 a 9,0 dl/g, preferentemente dentro del intervalo de 2,6 a 8,0 dl/g y más preferentemente dentro del intervalo de 2,7 a menos de 7,0 dl/g.

Un requisito adicional para la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico es un contenido específico de secuencias de etileno aislado con respecto a en forma de bloques (I(E)).

5 El contenido de I(E) viene definido por medio de la ecuación (II)

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \quad (II)$$

en el que

10 I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno aislado con respecto a en forma de bloques [en %];
 fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;
 fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;
 fEEE es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra, en la que todas las concentraciones de secuencia están basadas en el análisis estadístico de triadas de los datos de RMN-C¹³.

El contenido de I(E), que también se puede denominar valor PEP normalizado (nPEP), tiene que cumplir la inecuación (I):

15
$$I(E) < 78 - 1,97xC + 0,015x(C)^2$$

en la que C es el contenido de comonomero, preferentemente el contenido de etileno, [% en peso] de la fracción XCS.

20 Adicionalmente, se prefiere que el contenido de comonomero, preferentemente el contenido de etileno, de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico esté dentro del intervalo de un 26,0 a un 50,0 % en peso, preferentemente dentro del intervalo de un 30,0 a un 48,0 % en peso, y más preferentemente dentro del intervalo de un 35,0 a un 47,0 % en peso.

Los comonomeros presentes en la fracción soluble en xileno frío (XCS) son los definidos anteriormente para el copolímero de propileno (componente B). En una realización preferida el comonomero es únicamente etileno.

25 También se aprecia que el contenido total de los comonomeros, es decir, la suma del contenido de etileno y α -olefinas con 4 a 10 átomos de C, en la composición de polipropileno heterofásico es bastante moderado.

Por consiguiente, es preferible que la composición de polipropileno heterofásico tenga un contenido total de comonomero, preferentemente el contenido de etileno, dentro del intervalo de 6,0 nm a 26,0 % en peso, preferentemente dentro del intervalo de un 6,5 a un 25,0 % en peso, y más preferentemente dentro del intervalo de un 7,0 a un 24,0 % en peso.

30 Además, la composición de polipropileno heterofásico de la invención tiene al menos una primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ y una segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$, en la que la primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ está por encima de la segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$. La temperatura de transición vítrea T_g viene determinada por medio de análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) de acuerdo con ISO 6721-7.

35 Por consiguiente, la composición de polipropileno heterofásico tiene una primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ dentro del intervalo -4 a +4 °C y/o una segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$ dentro del intervalo de -65 a -35°C.

40 La estructura de multifase de la composición de polipropileno heterofásico (predominantemente copolímero de propileno amorfo dispersado en la matriz) puede identificarse por medio de la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas. La primera temperatura de transición vítrea elevada ($T_g(1)$) representa la matriz, es decir, el homopolímero de polipropileno cristalino, mientras que la segunda temperatura de transición vítrea más baja ($T_g(2)$) refleja el copolímero de propileno predominantemente amorfo de la composición de polipropileno heterofásico.

45 Preferentemente, la primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ está dentro del intervalo de -3 a +3 °C, más preferentemente dentro del intervalo del -2 a +2 °C.

Preferentemente, la primera temperatura de transición vítrea $T_g(2)$ está dentro del intervalo de -58 a -37 °C, más preferentemente dentro del intervalo del -57 a -38 °C.

La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención tiene, ventajosamente, una fluidez elevada en forma de polvo, medida con el ensayo de fluidez en forma de polvo de acuerdo con ISO 6186: 1998, Método A, por

ES 2 683 493 T3

debajo de 20 segundos, preferentemente por debajo de 18 segundos.

Las emisiones totales de volátiles de la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención, medidas de acuerdo con VDA 277:1995 está por debajo de 25 ppm y preferentemente por debajo de 20 ppm.

- 5 Una pieza formada por la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención tiene una contracción baja en la dirección longitudinal. Preferentemente, la contracción en la dirección longitudinal es menor de un 1,2 % y, de forma particular, menor de un 1,1 %.

La contracción se mide como se comenta a continuación en "Descripción de los métodos de medición".

- 10 La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención tiene un módulo de tracción (TM) medido a 23 °C de acuerdo con ISO 527-1 (velocidad de cruceta de 1 mm/minuto) dentro del intervalo de 500 a 1100 MPa, preferentemente dentro del intervalo de 600 a 1050 MPa y más preferentemente dentro del intervalo de 650 a 1020 MPa.

- 15 La resistencia a impactos en probeta entallada de Charpy de la composición de polipropileno heterofásico a 23 °C, tal y como se mide de acuerdo con ISO 179-1 eA es de al menos 10,0 kJ/m², de este modo está preferentemente dentro del de 12,0 a 100 kJ/m², preferentemente dentro del intervalo de 14,0 a 95,0 kJ/m² y más preferentemente dentro del intervalo de 15,0 a 90,0 kJ/m².

La resistencia a impactos en probeta entallada de Charpy de la composición de polipropileno heterofásico a -20 °C, tal y como se mide de acuerdo con ISO 179-1 eA está dentro del intervalo de 4,5 a 35,0 kJ/m², preferentemente dentro del intervalo de 5,0 a 32,0 kJ/m² y más preferentemente dentro del intervalo de 5,5 a 30,0 kJ/m².

- 20 En una realización preferida, la composición de polipropileno heterofásico está preferentemente libre de ésteres de ácido ftálico así como también sus respectivos productos de descomposición, es decir, ésteres de ácido ftálico, típicamente usados como donantes internos de los catalizadores de Ziegler-Natta usados para su producción. Preferentemente, la composición de polipropileno heterofásico está libre de compuestos ftálicos así como sus respectivos productos de descomposición, es decir, compuestos ftálicos típicamente usados como donantes internos de los catalizadores de Ziegler-Natta.

- 25 El término "libre" de ésteres de ácido ftálico, preferentemente compuestos ftálicos, en el significado de la presente invención hace referencia a una composición de polipropileno heterofásico en la que no se detecta ningún éster de ácido ftálico ni tampoco productos de descomposición respectivos, preferentemente tampoco compuestos ftálicos ni productos de descomposición respectivos, que se originan a partir del catalizador de Ziegler-Natta.

- 30 La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención está formada por los componentes (A) y (B) y los componentes opcionales (C) y (D).

El Componente (A) está presente en una cantidad de un 48 a un 75 % en peso, preferentemente de un 46 a un 74 % en peso, y más preferentemente de un 45 a un 73 % en peso

El Componente (B) está presente en una cantidad de un 25 a un 52 % en peso, preferentemente de 26 a un 50 % en peso y más preferentemente de un 27 a un 49 % en peso.

- 35 El Componente (C) está presente en una cantidad de un 0 a un 5,0 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 4,0 % en peso y más preferentemente de un 0,2 a un 3,0 % en peso.

El Componente (D) está presente en una cantidad de un 0 a un 1,0 % en peso, preferentemente de un 0 a un 0,8 % en peso y más preferentemente de un 0 a un 0,5 % en peso.

- 40 La suma de las fracciones (A), (B), (C) y (D) es de un 100 % o menos, dependiendo de la presencia de fracciones adicionales o aditivos. Los intervalos en porcentaje en peso (% en peso) tal y como se usan en la presente memoria definen la cantidad de cada una de las fracciones o componentes basados en la composición total de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención. Todas las fracciones y componentes juntos suman un 100 en peso.

- 45 La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención, aparte de los componentes poliméricos y el agente de nucleación α (D), pueden comprender además componentes no poliméricos adicionales, por ejemplo, aditivos para diferentes fines.

Los siguientes son aditivos opcionales: estabilizadores térmicos y de proceso, pigmentos y otros agentes colorantes que permiten retener transparencia, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, estabilizadores UV, agentes de neutralización de ácidos.

- 50 Dependiendo del tipo de aditivo, estos se pueden añadir en una cantidad de un 0,001 a un 2,0 % en peso, basado

en el peso de la composición de polipropileno heterofásico.

Si la composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención se usa en combinación con cargas o refuerzos, las cargas o refuerzos están presentes en una cantidad de menos de un 30 % en peso, preferentemente menos de un 25 % en peso, más preferentemente menos de un 22 % en peso, basado en la composición total.

5 Las cargas apropiadas para su uso en la composición de polipropileno de la presente invención incluyen, pero in limitarse a talco, carbonato de calcio, tiza, arcilla, caolín, sílice, sílice pirógena, mica, volastonita, feldespato, silicato de aluminio, silicato de calcio, alúmina, alúmina hidratada tal como trihidrato de alúmina, microesferas de vidrio, microesferas cerámicas, harina de madera, polvo de mármol, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de antimonio, óxido de zinc, sulfato de bario y dióxido de titanio. Los ejemplos de refuerzos a usar en la composición de polipropileno de la presente invención incluyen, pero in limitarse a, fibras minerales, fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras orgánicas sintéticas o naturales.

Preparación de la composición de polipropileno heterofásico

15 La composición de polipropileno heterofásico se produce en un proceso de multi-etapa que comprende al menos tres reactores conectados en serie, en el que la matriz (A) de homopolímero de polipropileno se produce en primer lugar y en una etapa posterior se produce el copolímero de propileno (B) en presencia de la matriz (A).

Otra posibilidad para preparar la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención consiste en mezclar una composición de polipropileno heterofásico producida en un proceso de multi-etapa que comprende al menos tres reactores conectados en serie, en el que la matriz (A) de homopolímero de polipropileno se produce en primer lugar y en una etapa posterior se produce el copolímero de propileno (B) en presencia de la matriz (A), con cantidades específicas adicionales de la matriz (A) de homopolímero de polipropileno con el fin de lograr las propiedades deseadas de la fracción XCS.

25 En una realización preferida la matriz (A) de homopolímero de polipropileno se produce en un reactor en suspensión y un reactor posterior en fase gas y posteriormente se produce el copolímero de propileno (B) en al menos un reactor adicional en fase gas.

Por consiguiente, composición de polipropileno heterofásico de la presente invención se puede producir típicamente en una cascada de al menos 3 reactores con un 4^o reactor opcional, en el que el primer reactor es un reactor en bloque de líquidos preferentemente con diseño de bucle y todos los reactores posteriores son reactores en fase gas, preferentemente de diseño de lecho fluidizado.

30 Preferentemente, los componentes producidos en los primeros dos reactores son homopolímeros de propileno cristalizables (obteniéndose la matriz), mientras que el componente producido en el tercer reactor es un copolímero predominantemente amorfo con cantidades elevadas de comonomero. Opcionalmente, se puede producir un componente adicional en el cuarto reactor, que bien es un copolímero predominantemente amorfo o bien un copolímero u homopolímero de etileno cristalino.

35 En el caso de que la composición de polipropileno, es decir, la composición de polipropileno heterofásico, se produzca en tres o cuatro reactores de polimerización (R1), (R2), (R3) y opcional (R4), la matriz (A) de la composición de polipropileno, es decir, el homopolímero de polipropileno, se produce en el reactor de polimerización (R1), como en el reactor en suspensión (SR1), por ejemplo en el reactor de bucle (R1) y el reactor de polimerización (R2), como en el reactor en fase gas (GPR-1), mientras que el copolímero predominantemente amorfo (B) se produce en el reactor de polimerización (R3), por ejemplo en el reactor en fase gas (GPR-2) y en el reactor de polimerización opcional (R4), por ejemplo, en el reactor en fase gas opcional (GPR-3).

Es preferible que

- 45 (a) en un primer reactor se polimerice propileno obteniéndose una primera fracción de homopolímero de propileno,
 (b) transferir dicha primera fracción de homopolímero de propileno a un segundo reactor,
 (c) polimerizar propileno adicional en dicho segundo reactor en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno, obteniéndose una segunda fracción de homopolímero de propileno, dicha primera fracción de homopolímero de propileno y dicha segunda fracción de homopolímero de propileno forman la matriz (A),
 50 (d) transferir dicha matriz (A) a un tercer reactor,
 (e) polimerizar en dicho tercer reactor en presencia de la matriz (A) propileno y etileno y/o una α -olefina C₄ a C₁₀ obteniéndose un copolímero (B) de propileno predominantemente amorfo, dicha matriz (A) y dicho copolímero (B) de propileno predominantemente amorfo forman la composición de polipropileno heterofásico.

55 En un modo preferido adicional, se usa un tercer reactor en fase gas, de forma que el proceso además comprende etapas

(f) transferir la composición obtenida en la etapa (e) a un cuarto reactor y

(g) polimerizar en dicho cuarto reactor en presencia de la composición de polipropileno heterofásico obtenido en la cuartar fracción de reactor, propileno y etileno y/o una α -olefina C₄ a C₁₀ obteniéndose un copolímero (B) de propileno predominantemente amorfo, dicho copolímero (B) de propileno predominantemente amorfo junto con la composición de polipropileno heterofásico de la etapa (e) forman la composición de polipropileno heterofásico final.

5

Mediante el uso - como se ha comentado anteriormente - un reactor de bucle y al menos un reactor en fase gas en una configuración en serie y trabajar en diferentes condiciones, se puede obtener una matriz (A) de homopolímero de propileno multimodal (por ejemplo, bimodal).

10 Preferentemente, el primer reactor es un reactor de suspensión y puede ser cualquier reactor de tanque discontinuo agitados simple o continuo o un reactor de bucle que opera en bloque o en suspensión. En bloque significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60 % de monómero (peso/peso). De acuerdo con la presente invención, el reactor en suspensión es preferentemente un reactor de bucle (bloque).

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

20 De este modo, en una realización preferida, el primer reactor es un reactor en suspensión, tal como un reactor de bucle, mientras que el segundo reactor y el tercer reactor son reactores en fase gas. Por consiguiente, para el presente proceso se usan al menos tres, preferentemente tres, reactores de polimerización, concretamente un reactor de suspensión, tal como un reactor de bucle, un primer reactor en fase gas y un segundo reactor en fase gas que están conectados en serie. Si es necesario, antes del reactor en suspensión, se coloca un reactor de prepolimerización.

25 Un proceso de multi-etapa preferido es un proceso de "bucle-fase gas", tal como el desarrollado por Borealis (conocido como tecnología BORSTAR®) que se describe 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 WO 00/68315.

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

30 Preferentemente, en el presente proceso para la producción de la composición de polipropileno heterofásico, tal como se ha definido anteriormente, las condiciones del primer reactor, es decir el reactor en suspensión, tal como un reactor de bucle, pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 110°C, preferentemente entre 60°C y 100°C, más preferentemente entre 62 y 85°C,
- 35 - la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferentemente entre 40 bar y 70 bar,
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de forma conocida de por sí.

Posteriormente, la mezcla de reacción del primer reactor se transfiere al segundo reactor, es decir, un reactor de fase gaseosa, en el que las condiciones son preferentemente las siguientes:

- 40 - la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 130°C, preferentemente entre 60°C y 100°C, más preferentemente entre 75 y 95°C,
- la presión está dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, preferentemente entre 15 bar y 35 bar,
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de forma conocida de por sí.

Las condiciones en el tercer y cuarto reactores son similares a las del segundo reactor. El tiempo de residencia puede variar en las tres zonas del reactor.

45 En una realización del proceso para producir la composición de polipropileno heterofásico, el tiempo de residencia en el reactor en bloque, por ejemplo, el bucle está dentro del intervalo de 0,1 a 3,5 horas, por ejemplo, de 0,15 a 3,0 horas y el tiempo de residencia en el reactor en fase gas generalmente es de 0,2 a 6,0 horas, tal como de 0,5 a 5,0 horas.

50 Si se desea, la polimerización se puede llevar a cabo de forma conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor, es decir el reactor en suspensión, tal como en el reactor de bucle, y/o en modo condensado en los reactores en fase gas.

Preferentemente, el proceso comprende también una etapa de prepolimerización con el sistema de catalizador,

como se describe con detalle a continuación, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donante externo y opcionalmente un cocatalizador.

En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo en forma de polimerización en suspensión en bloque en propileno líquido, es decir, la fase líquida principalmente comprende propileno, con una cantidad menor de

5 otros reaccionantes y opcionalmente componentes inertes disueltos en la misma.

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

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

10 bar.

Los componentes de catalizador se introducen todos preferentemente en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se pueden alimentar por separado, es posible que únicamente una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de prepolimerización y la parte restante en las etapas de polimerización posteriores. También en dichos casos, es necesario introducir mucho cocatalizador en la etapa de prepolimerización de forma que se obtenga una reacción de polimerización suficiente en la misma.

15

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

20

El control preciso de las condiciones de polimerización y los parámetros de reacción se encuentra dentro de la experiencia en la técnica.

De acuerdo con la invención, la composición de polipropileno heterofásico se obtiene por medio de un proceso de polimerización de multi-etapa, como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador.

25 Como se ha comentado anteriormente, en el proceso específico para la preparación de la composición de polipropileno heterofásico como se ha definido anteriormente, se debe usar un catalizador específico Ziegler-Natta.

Por consiguiente, ahora se describe el catalizador de Ziegler-Natta con más detalle.

El catalizador usado en la presente invención es un catalizador de Ziegler-Natta sólido, que comprende compuestos de metal de transición del Grupo 4 a 6 de la IUPAC, tal como titanio, un compuesto metálico del Grupo 2, tal como magnesio, un donante interno que preferentemente es un compuesto no ftálico, más preferentemente un éster de ácido no ftálico, aún más preferentemente un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálico como se describe con más detalle a continuación. De este modo, el catalizador se encuentra libre de compuestos ftálicos no deseados. Además, el catalizador sólido se encuentra libre de cualquier material de soporte externo, tal como sílice o $MgCl_2$, pero el catalizador se soporta a sí mismo.

30

35 El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse de forma adicional por el modo en el que se obtiene.

Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferentemente por medio de un proceso que comprende las etapas de

a)

40 a₁) proporcionar una disolución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) que comprende, además del resto hidroxilo, al menos un resto de éter opcionalmente en un medio de reacción de líquido orgánico; o

45 a₂) una disolución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax') que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y una mezcla de alcoholes del alcohol monohídrico (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₃) proporcionar una disolución de una mezcla del compuesto alcoxi del Grupo 2 (Ax) y un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

50 a₄) proporcionar una disolución de alcóxido del Grupo 2 de fórmula $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ o una mezcla de alcóxidos del Grupo 2 $M(OR_1)_nX_{2-n}$ y $M(OR_2)_mX_{2-m}$, en la que M es un metal del Grupo 2, X es halógeno, R₁ y R₂ son grupos alquilo diferentes de C₂ a C₁₆ átomos de carbono, y $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ y $n+m+(2-n-m) = 2$, con la condición de que tanto n como m $\neq 0$, $0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$; y

b) añadir dicha disolución de la etapa a) a al menos un compuesto de un metal de transición del Grupo 4 a 6 y

c) obtener partículas de componente de catalizador sólido,

55 y añadir un donante de electrones interno, preferentemente un donante interno no ftálico, en cualquier etapa antes

de la etapa c).

El donante interno o un precursor del mismo se añaden preferentemente a la disolución de la etapa a).

De acuerdo con el procedimiento anterior, el catalizador de Ziegler-Natta se puede obtener por medio de un método de precipitación o por medio de emulsión (sistema de dos fases líquido/líquido) - método de solidificación
5 dependiendo de las condiciones físicas, especialmente la temperatura usada en las etapas b) y c).

En ambos métodos (precipitación o emulsión-solidificación), la química del catalizador es la misma.

En el método de precipitación, se lleva a cabo la combinación de la disolución de la etapa a) con al menos un compuesto de metal de transición en la etapa b) y se mantiene toda la mezcla de reacción a al menos 50 °C, más preferentemente dentro del intervalo de temperatura de 55 °C a 110 °C, más preferentemente dentro del intervalo de
10 70 °C a 100 °C, para garantizar la precipitación completa del componente de catalizador en forma de partículas sólidas (etapa c).

En el método de emulsión - solidificación en la etapa b), se añade típicamente la disolución de la etapa a) a al menos un compuesto de metal de transición a baja temperatura, tal como de -10 a menos de 50 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Durante la agitación de la emulsión, típicamente se mantiene la temperatura en -10 a menos de 40 °C,
15 preferentemente de -5 a 30 °C. Las gotas de la fase dispersada de la emulsión forman la composición de catalizador activo. De manera apropiada, la solidificación (etapa c) de las gotas se lleva a cabo mediante calentamiento de la emulsión a una temperatura de 70 a 150 °C, preferentemente de 80 a 110 °C.

El catalizador preparado por medio del método de emulsión - solidificación se usa preferentemente en la presente invención.

20 En una realización preferida de la etapa a), se usan la disolución de a₂) o a₃), es decir, una disolución de (Ax') o una disolución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

Preferentemente, el metal del Grupo 2 es magnesio.

Los compuestos alcoxi de magnesio (Ax), (Ax') y (Bx) se pueden preparar *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación de catalizador, etapa a), haciendo reaccionar el compuesto de magnesio con el(los) alcohol(es) como
25 se ha descrito anteriormente, o dichos compuestos alcoxi de magnesio pueden ser compuestos alcoxi de magnesio preparados por separado o incluso se pueden encontrar comercialmente disponibles en forma de compuestos alcoxi de magnesio sencillos y se usan como tales en el proceso de preparación del catalizador de la invención.

Los ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) con monoéteres de alcoholes dihidricos (monoéteres de glicol). Los alcoholes preferidos (A) son monoéteres de glicol de C₂ a C₄, en los que los restos de éter comprenden de 2 a 18
30 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y éter 1,3-propilenglicol-monobutílico, 3-amino-2-propanol, siendo 2-(2-etilhexiloxi)etanol y éter 1,3-propilenglicolmonobutílico, 3-butoxi-2-propanol particularmente preferidos.

Los alcoholes monohídricos ilustrativos (B) son de fórmula ROH, siendo R un residuo alquilo C₆-C₁₀ de cadena lineal o ramificada. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

35 Preferentemente, se usa y emplea una mezcla de compuestos alcoxi (Ax) y (Bx) o una mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, en una relación molar de Bx:Ax o B:A de 8:1 a 2:1, más preferentemente de 5:1 a 3:1.

El compuesto alcoxi de magnesio puede ser un producto de reacción de alcohol(es), como se ha definido anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado entre dialquil magnesios, alcóxidos de alquil magnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoxi magnesio y haluros de alquil magnesio. Los grupos alquilo pueden ser un
40 alquilo C₁-C₂₀ similar o diferente, preferentemente alquilo C₂-C₁₀. Los compuestos de alquil-alcoxi magnesio típicos, cuando se usan, son butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octóxido de octil magnesio. Preferentemente, se usan dialquil magnesios. Los dialquil magnesios más preferidos son butil octil magnesio o butil etil magnesio.

También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar además del alcohol (A) y el alcohol (B) con un poli(alcohol hídrico) (C) de fórmula R''(OH)_m para obtener dichos compuestos de alcóxido de magnesio. Los poli(alcoholes hídricos) preferidos, si se utilizan, son alcoholes, en los que R'' es un residuo de hidrocarburo C₂ a C₁₀
45 cíclico o ramificado de cadena lineal, y m es un número entero de 2 a 6.

Los compuestos alcoxi de magnesio de la etapa a), de este modo, están seleccionados entre el grupo que consiste

en dialcóxidos de magnesio, diariloxi magnesios, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de alriloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio. Además se puede usar una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

5 Los disolventes a emplear para la preparación del presente catalizador pueden estar seleccionados entre hidrocarburos ramificados y cíclicos, de cadena lineal alifáticos y aromáticos, con 5 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 5 a 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. En particular, se prefieren hexanos y pentanos.

10 Típicamente, el compuesto de Mg se proporciona en forma de disolución de un 10 a un 50 % en peso en un disolvente como se ha indicado con anterioridad. De forma típicamente comercial el compuesto de Mg disponible, especialmente las disoluciones de magnesio dialquilo son disoluciones de un 20 - 40 % en peso en tolueno o heptanos.

15 La reacción para la preparación del compuesto de alcóxido de magnesio puede llevarse a cabo a una temperatura de 40 °C a 70 °C. La temperatura más apropiada está seleccionada dependiendo del compuesto de Mg y el(los) alcohol(es) usado(s).

El compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 es preferentemente un compuesto de titanio, lo más preferentemente un haluro de titanio, como $TiCl_4$.

20 El donante de electrones no ftálico usado en la preparación del catalizador usado en la presente invención está seleccionado preferentemente entre (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados de los mismos y mezclas de los mismos. Los donantes especialmente preferidos son diésteres de ácidos dicarboxílicos mono-insaturados, en particular ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citaconatos, glutaratos, ciclohexen-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualesquiera derivados y/o mezclas de los mismos. Los ejemplos preferidos son por ejemplo maleatos y citraconatos sustituidos, lo más preferentemente citraconatos.

25 En el método de emulsión, el sistema de líquido-líquido de dos fases se puede formar por medio de agitación simple y, opcionalmente, adición (además) de disolvente(s) y aditivos, tales como un agente de minimización de turbulencias (TMA) y/o agentes emulsionantes y/o estabilizadores de emulsión, tales como tensioactivos, que se usan de manera conocida en la técnica para facilitar la formación de y/o estabilizar la emulsión. Preferentemente, los tensioactivos son polímeros metacrílicos o acrílicos. De forma particularmente preferida son (met)acrilatos C_{12} a C_{20}
30 no ramificados tales como poli(hexadecilo)-metacrilato y poli(octadecilo)-metacrilatos y mezclas de los mismos. El agente de minimización de turbulencias (TMA), si se utiliza, está preferentemente seleccionado entre polímeros de α -olefina de monómeros de α -olefina con 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dodeceno o mezclas de los mismos. Lo más preferido es polideceno.

35 El producto en forma de partículas sólidas obtenido por medio de un método de precipitación o emulsión - solidificación se puede lavar al menos una vez, preferentemente al menos dos veces, lo más preferentemente al menos tres veces con hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, preferentemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador se puede secar de forma adicional, tal como por medio de evaporación o evaporación instantánea con nitrógeno, o se puede formar una suspensión en un líquido oleoso sin etapa de secado alguna.

40 El catalizador de Ziegler-Natta obtenido final, de manera deseable, está en forma de partículas que generalmente tiene un intervalo de tamaño medio de partícula de 5 a 200 μm , preferentemente de 10 a 100. Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área superficial por debajo de 20 g/m^2 , más preferentemente por debajo de 10 g/m^2 . Típicamente, la cantidad de Ti es de un 1 a un 6 % en peso, Mg de un 10 a un 20 % en peso y donante de un 10 a un 40 % en peso de la composición de catalizador.

45 La descripción detallada de la preparación de catalizadores se divulga en el documento WO 2012/007430, documento EP 2610271, documento EP 261027 y documento EP 2610272 que se incorporan por referencia en la presente memoria.

El catalizador de Ziegler-Natta se usa preferentemente en asociación con un cocatalizador de alquil aluminio y opcionalmente con donantes externos.

50 Como componente adicional en el proceso de polimerización instantáneo está presente, preferentemente, un donante externo. Los donantes externos apropiados incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. De forma especial, se prefiere el uso de un silano. De la forma más preferida, se usan silanos de fórmula general



- 5 en la que R^a , R^b y R^c indican un radical de hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en el que p y q son números que varían de 0 a 3 siendo la suma de $p + q$ igual o menor de 3. R^a , R^b y R^c se pueden escoger de forma independiente uno de otro y pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos específicos de dichos silanos son (terc-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂, o de fórmula general



en la que R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes, a representa un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

- 10 R^3 y R^4 están seleccionados de forma independiente entre el grupo que consiste en un grupo de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. En particular, es preferible que R^3 y R^4 estén seleccionados de forma independiente entre el grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

- 15 Más preferentemente, tanto R^1 como R^2 son iguales, aún más preferentemente tanto R^3 como R^4 son un grupo etilo.

De forma especialmente preferida, los donantes externos son un donante de dicitopentil dimetoxi silano (donante D) o el donante de ciclohexilmetil dimetoxi silano (Donante C).

- 20 Además del catalizador Ziegler Natta y el donante externo opcional, se puede usar un co-catalizador. Preferentemente, el cocatalizador es un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, organo aluminio, tal como un compuesto de aluminio, como alquilo aluminio, haluro de aluminio o un compuesto de haluro de alquilo aluminio. Por consiguiente, en una realización específica el co-catalizador es trialkilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquil aluminio o dicloruro de alquil aluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica el co-catalizador es trietilaluminio (TEAL).

- 25 Preferentemente, la relación entre el co-catalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] y/o la relación entre el co-catalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] debería escogerse con precaución.

Por consiguiente,

- 30 (a) la relación en moles de co-catalizador (Co) con respecto a donante externo (ED) [Co/ED] debe estar dentro del intervalo de 5 a 45, preferentemente está dentro del intervalo de 5 a 35, más preferentemente en el intervalo de 5 a 25; y de manera opcional
(b) la relación en moles de co-catalizador (Co) con respecto a compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar dentro del intervalo anterior de 80 a 500, preferentemente está dentro del intervalo de 100 a 350, aún más preferentemente en el intervalo de 120 a 300.

La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención se produce preferentemente en presencia de

- 35 (a) un catalizador Ziegler-Natta que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 y un donante interno, en el que dicho donante interno es un compuesto no ftálico, preferentemente es un éster de ácido no ftálico y aún más preferentemente es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos;
40 (b) opcionalmente un co-catalizador (Co), y
(c) opcionalmente un donante externo (ED).

Es preferible que el donante interno (ID) esté seleccionado entre malonatos opcionalmente sustituidos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y derivados o mezclas de los mismos, preferentemente el donante interno (ID) es citraconato. De forma adicional o alternativa, la relación en moles de co-catalizador (Co) con respecto a donante externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.

- 45 Si la composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención comprende también el componente (D), un agente de nucleación alfa, la composición de polipropileno heterofásico posteriormente se somete a nucleación alfa.

El agente de nucleación α y opcionalmente derivados adicionales se añaden a la composición de polipropileno

heterofásico, que se recoge a partir del reactor final de la serie de reactores. En caso de que la composición de polipropileno heterofásico se prepare por medio de formación de compuestos de las fracciones definidas anteriormente, se pueden añadir cualesquiera aditivos junto con o después de dicha etapa de formación de compuestos.

- 5 Preferentemente, estos aditivos se mezclan en la composición antes o durante el proceso de extrusión en un proceso de formación de compuestos de una etapa. Como alternativa, se puede formular un lote maestro, en el que la composición de polipropileno heterofásico se mezcla en primer lugar únicamente con ciertos aditivos.

Para la mezcla, se puede usar un aparato de mezcla o formación de compuestos convencional, por ejemplo, un mezclador de Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, un co-amasador de Buss o un extrusor de husillo gemelar.

- 10 El extrusor de husillo gemelar puede estar en co-rotación o en contra-rotación, preferentemente en co-rotación. Preferentemente, la composición se puede preparar por medio de mezcla de los aditivos junto con el material polimérico a una temperatura, que sea suficientemente elevada para ablandar y plastificar el polímero. Las temperaturas y presiones usadas en la operación del extrusor se conocen en la técnica. Típicamente, la temperatura puede estar seleccionada entre el intervalo de 150 a 350 °C. La presión usada para la extrusión, preferentemente es de 50 a 500 bar. Los materiales poliméricos recuperados a partir del extrusor están normalmente en forma de microgránulos. Estos microgránulos se procesan posteriormente de forma preferida, por ejemplo por medio de moldeo por inyección para generar artículos y productos de las composiciones de la invención.

La mezcla opcional anteriormente mencionada de una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la invención con un material de matriz homopolímero de polipropileno adicional (A) se lleva a cabo preferentemente antes de o en combinación con la adición de agentes de nucleación y otros lotes maestros o aditivos.

- 20 De este modo, en una realización adicional, se mezcla una composición de polipropileno heterofásico, preparada como se ha descrito anteriormente, con un material de matriz de homopolímero de polipropileno adicional (A). En esta realización, la composición de polipropileno heterofásica, preparada como se ha descrito anteriormente, se denomina la "composición de polipropileno heterofásico de base".

- 25 Un material de matriz de homopolímero de polipropileno (A) obtenida tras el primer reactor en fase gas de un proceso como se ha descrito anteriormente se toma como miembro de la mezcla, lo cual conduce a una "dilución" de la "composición de polipropileno heterofásico de base", de modo que las propiedades de la fracción XCS se pueden optimizar a la vista de la cantidad de XCS y el rendimiento mecánico, por medio de la adición con precaución de cantidades específicas de material de matriz de homopolímero de polipropileno adicional (A).

- 30 Preferentemente, dichas mezclas comprenden de un 75 a un 99 % en peso, preferentemente de un 80 a un 95 % en peso y más preferentemente de un 85 a un 93 % en peso de "composición de polipropileno heterofásico de base" y de un 1,0 a un 25 % en peso, preferentemente de un 5 a un 20 % en peso y más preferentemente de un 7 a un 15 % en peso de un material de matriz de homopolímero de polipropileno adicional (A).

- 35 Para la mezcla, de nuevo se puede usar un aparato de mezcla o formación de compuesto convencional, por ejemplo, un mezclador de Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, un co-amasador de Buss o un extrusor de husillo gemelar. El extrusor de husillo gemelar puede estar en co-rotación o en contra-rotación, preferentemente en co-rotación.

Uso de la composición de polipropileno heterofásico

- 40 De acuerdo con una realización adicional de la invención, la composición de polipropileno heterofásico así como las combinaciones de dicha composición con cargas o refuerzos de la invención se usan para la producción de películas, artículos sometidos a extrusión, moldeados por soplado o moldeados por inyección, tales como bolsas, tuberías y empalmes, recipientes de envase para transporte así como componentes para el exterior e interior de coches, tal como cuadros de instrumentos, revestimientos para puertas, consolas, parachoques y embellecedores.

- 45 Además, la presente invención también va destinada a un artículo formado por la composición de polipropileno de la invención o combinaciones de dicha composición con cargas o refuerzos, en particular una película, un artículo sometido a extrusión, moldeado por soplado o moldeado por inyección.

El artículo se produce por medio de un proceso común de conversión apropiado para polímeros termoplásticos tales como moldeo por inyección, moldeo por soplado y extrusión, moldeo por soplado, estirado e inyección o extrusión de película colada.

- 50 Si la composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la invención se usa en combinación con cargas o refuerzos, el contenido de dichas cargas o refuerzos es menor de un 30 % en peso, preferentemente menos de un 25 % en peso, más preferentemente menos de un 22 % en peso, basado en la composición de polipropileno heterofásico.

Parte experimental**A. Descripción de los métodos de medición**

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

Cuantificación de la microestructura por medio de espectroscopia de RMN

Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para cuantificar la isotacticidad y la regio-regularidad de los homopolímeros de propileno.

Se registraron los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativos en estado de disolución usando un espectrómetro Bruker Advance III 400 RMN que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Se registraron todos los espectros usando una cabecera de sonda con temperatura ampliada de 10 mm optimizada ^{13}C a 125 °C usando gas de nitrógeno para todos los neumáticos.

Para los homopolímeros de propileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano-*d*₂ (TCE-*d*₂). Para garantizar una disolución homogénea, tras la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, se calentó de forma adicional el tubo de RMN en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Se escogió principalmente una configuración para la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó excitación por pulsos individual convencional utilizando un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de bi-nivel y NOE (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187(2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 8192 (8k) de transiciones por cada espectro.

Se procesaron los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativos, se integró y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando los programas de ordenador apropiados.

Para los homopolímeros de propileno, todos los desplazamientos químicos se referencian de forma interna a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

Se observaron las señales características que corresponden a los regio defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253;; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o el comonomero.

Se cuantificó la distribución de tacticidad a través de la integración de la región de metilo entre 23,6-19,7 ppm corrigiendo cualesquiera puntos no relacionados con las estereo secuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

Específicamente, la influencia de los regio-defectos y el comonomero sobre la cuantificación de la distribución de tacticidad se corrigieron para la sustracción del regio-defecto representativo y las integrales de comonomero a partir de las regiones integrales específicas de las estereo secuencias.

Se determinó la isotacticidad y el nivel de pentadas y se presentó como el porcentaje de secuencias de pentadas isotácticas (mmmm) con respecto a todas las secuencias de pentadas:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todas las pentadas})$$

La presencia de 2,1 eritro regio-defectos vino indicada por la presencia de dos sitios de metilo en 17,7 y 17,2 mm y se confirmó por medio de otros puntos característicos. Las señales características que corresponden a otros tipos de regio-defectos no se apreciaron (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

La cantidad de 2,1 eritro regio-defectos se cuantificó usando la integral media de dos sitios de metilo característicos en 17,7 y 17,2 ppm:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

La cantidad de propeno insertado 1,2 primario se cuantificó en base a la región de metilo con corrección para los

sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para los sitios de inserción primarios excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

5 La cantidad total de propeno se cuantificó como la suma de propeno insertado primario y todos los otros regio-defectos presentes:

$$P_{total} = P_{12} + P_{21e}$$

El porcentaje en moles de 2,1 eritro regio-defectos se cuantificó con respecto a todo el propeno:

$$[21e] \text{ mol.-%} = 100 * (P_{21e} / P_{total})$$

Determinación de comonomero por medio de espectroscopia RMN

10 Se usó de forma adicional espectroscopia de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de secuencias de comonomero de los polímeros. Se registraron los espectros de RMN $^{13}C\{^1H}$ cuantitativos en estado de disolución usando un espectrómetro Bruker Advance III 400 RMN que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para 1H y ^{13}C , respectivamente. Se registraron todos los espectros usando una cabecera de sonda con temperatura ampliada de 10 mm optimizada ^{13}C a 125 °C usando gas de nitrógeno para todos los neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg del material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con cromo(III)-acetilacetato ($Cr(acac)_3$) dando como resultado una disolución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una disolución homogénea, tras la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, se calentó de forma adicional el tubo de RMN en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Se escogió principalmente esta configuración para la alta resolución necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación de pulso individual convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclado 1 s y esquema de desacoplamiento de bi-nivel WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187(2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) de transiciones por cada espectro.

Se procesaron los espectros de RMN $^{13}C\{^1H}$ cuantitativos, se integró y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando los programas de ordenador apropiados. Se referenciaron de forma indirecta todos los cambios químicos al grupo de metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30.00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió la referencia comparable incluso cuando esta unidad estructura no estuvo presente. Se observaron las señales características que corresponden a la incorporación de etileno Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

Con las señales características que correspondían a 2,1 eritro regio defectos 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 de la influencia de los regio defectos sobre las propiedades determinadas. Las señales características que corresponden a otros tipos de regiodefectos no se apreciaron.

Se cuantificó la fracción de comonomero usando el método de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) a través de la integración de las señales múltiples en toda la región espectral de los espectros $^{13}C\{^1H}$. Se escogió el presente método por su naturaleza robusta para tener en cuenta la presencia de regio-defectos cuando fuese necesario. Se ajustaron ligeramente las regiones integrales para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenidos de comonomeros encontrados.

Para los sistemas en los cuales únicamente se apreció etileno aislado en secuencias de PPEPP, se modificó el método de Wang et al., para reducir la influencia de integrales no nulas de puntos que se sabe que no están presentes. Este enfoque redujo la sobre-estimación del contenido de etileno para dichos sistemas y se logró una reducción del número de puntos usados para determinar el contenido absoluto de etileno a:

$$E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

A través del uso de este conjunto de puntos la correspondiente ecuación integral se convierte en:

$$E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$$

usando la misma notación usada en el artículo de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Las ecuaciones usadas para el contenido absoluto de propileno no se modificaron.

Se calculó la incorporación de comonomero en porcentaje en moles a partir de la fracción molar:

$$E [\% \text{ en moles}] = 100 * fE$$

5 Se calculó la incorporación de comonomero en porcentaje en peso a partir de la fracción molar:

$$E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$$

10 Se determinó la distribución de secuencias de comonomero a nivel de triad usando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Se escogió el presente método para su naturaleza robusta y se ajustaron ligeramente las regiones de integración para aumentar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

La fracción soluble de xileno a temperatura ambiente (XCS, % en peso): Se determina la cantidad de polímero soluble en xileno a 25 °C de acuerdo con ISO 16152; 5ª edición; 01/07/2005.

Viscosidad intrínseca (iV)

15 El valor de viscosidad intrínseca (V) aumenta con el peso molecular del polímero. Los valores de IV de XCS se midieron de acuerdo con ISO 1628/1 en decalina a 135 °C.

20 **Análisis DSC, temperatura de fusión (T_m), entalpía de fusión (H_m), temperatura de cristalización (T_c) y entalpía de cristalización (H_c):** medidas con un calorímetro de barrido diferencial TA Instrument Q200 (DSC) en muestras de 5 a 7 mg. Se llevar a cabo DSC de acuerdo con ISO 11357 / parte 3 / métodos C2 en un ciclo de calentamiento / enfriamiento / calentamiento a una tasa de barrido de 10 °C/minuto en el intervalo de temperatura de -30 a +225 °C. De determinan la temperatura de cristalización (T_c) y la entalpía de cristalización (H_c) a partir de la etapa de enfriamiento, al tiempo que se determinan la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (H_m) a partir de la segunda etapa de calentamiento, respectivamente, a partir de la primera etapa de calentamiento en el caso de las redes.

25 **La temperatura de transición vítrea T_g** se determina por medio de análisis térmico mecánico dinámico de acuerdo con ISO 6721-7. Las mediciones se hacen en modo de torsión sobre muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm³) entre -100 °C y +150 °C con una tasa de calentamiento de 2 °C/minuto y una frecuencia de 1 Hz.

MFR₂ (230 °C) se mide de acuerdo con ISO 1133 (230 °C, carga de 2,16 kg)

30 Se mide el caudal en masa fundida como MFR2 de acuerdo con ISO 1133 15 (230 °C, carga de 2,16 kg) para polipropileno y de acuerdo con ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga) para polietileno y viene indicado en g/10 minuto. El MFR es un indicativo de la fluidez, y además de la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor es el caudal en masa fundida, menor es la viscosidad del polímero.

El MFR2 de una fracción (B) producida en presencia de la fracción (A) se calcula usando los valores medidos de MFR2 de la fracción (A) y la mezcla recibida tras la fracción de producción (B) ("final"):

$$\text{Log}(MFR_{final}) = \text{fracción en peso (A)} * \text{Log}(MFR_A) + \text{fracción en peso (B)} * \text{Log}(MFR_B)$$

35 Emisiones Totales de volátiles

40 Se determinó la emisión total de los polímeros mediante el uso de una extracción del espacio de cabecera de acuerdo con VDA 277:1995 usando un cromatógrafo de gases y un método de espacio de cabecera. El equipo fue un cromatógrafo de gases Hewlett Packard con una columna capilar WCOT (de tipo cera) de 30 m de longitud y 0,25 mm x 2,5 µm de diámetro interno (0,25 µm de espesor de película). Se usó el detector de llama de ionización con hidrógeno como gas combustible.

Los parámetros de GC fueron los siguientes: 3 minutos isotérmico a 50 °C, calentamiento hasta 200 °C a 12

K/min, 4 minutos isotérmico a 200 °C, temperatura de inyección: 200 °C, temperatura de detección: 250 °C, helio portador, división de modo de flujo 1:20 y velocidad media de portador 22- 27 cm/s.

Se midió el potencial de emisión sobre la base de la suma de todos los valores proporcionados por las sustancias emitidas tras el análisis por cromatografía de gases y la detección de llama de ionización con acetona como patrón de calibración. La introducción de la muestra (microgránulos, aproximadamente 1 gramo) fue por medio de análisis de espacio de cabecera (10 ml de vial de espacio de cabecera) tras acondicionamiento a 120 °C durante 5 horas antes de la medición.

La unidad es µgC/g (µg de carbono por g de muestra), respectivamente ppm.

Contracción

Se determina la contracción por medio de moldeo por inyección de la resina con una máquina de moldeo por inyección en un molde que tenía una cavidad para formar una placa de 150 x 80 x 2 mm³ en línea con ISO 1873. Después de enfriar a temperatura ambiente durante 96 horas, se determinan la longitud y la anchura de la placa para calcular la contracción longitudinal y transversal en porcentaje.

Resistencia a impactos en probeta entallada de Charpy

Se mide el impacto en probeta entallada de Charpy de acuerdo con ISO 179/1 eA a +23 °C y a -20 °C, usando una muestra de ensayo sometida a moldeo por inyección (80 x 10 x 4 mm) tal y como se produjo de acuerdo con ISO 1873.

Módulo de tracción:

Se midió el módulo de tracción a 23 °C de acuerdo con ISO 527-1 (velocidad de cruceta de 1 mm/minuto) usando muestras de ensayo moldeadas por inyección a 180 °C o 200 °C de acuerdo con ISO 527-2 (1B), producidas de acuerdo con EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro 10, 4 mm de espesor).

Fluidez en forma de polvo:

Se midió la fluidez en forma de polvo con el ensayo de fluidez en forma de polvo de acuerdo con ISO 6186:1998, Método A.

B. Ejemplos

Se preparó el catalizador usado en el proceso de polimerización para la composición de polipropileno heterofásico de los ejemplos de la invención (IE 1 a 3) como se muestra a continuación:

Sustancias Químicas Usadas:

disolución de un 20 % en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)Et), BEM), proporcionada por Chemtura
 2-etilhexanol, proporcionado por Amphochem
 3-Butoxi-2-propanol - (DOWANOL™ PnB), proporcionado por Dow
 bis(2-etilhexil)citraconato, proporcionado por SynphaBase
 TiCl₄, proporcionado por Millenium Chemicals
 Preferentemente se usa tolueno, proporcionado por Aspokem
 Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik
 Heptano, proporcionado por Chevron

Preparación del compuesto de alcóxido de Mg

Se preparó una disolución de alcóxido de Mg mediante adición, con agitación (70 rpm), en 11 kg de una disolución al 20 % en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)Et)), una mezcla de 4,7 kg de 2-etilhexanol y 1,2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Durante la adición se mantuvieron los contenidos del reactor por debajo de 45 °C. Tras completar la adición, se continuó la homogeneización (70 rpm) de la mezcla de reacción a 60 °C durante 30 minutos. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente, se añadieron 2,3 kg de donante bis(2-etilhexil)citraconato a la disolución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. Se continuó la mezcla durante 15 minutos bajo agitación (70 rpm).

Preparación del componente de catalizador sólido

Se añadieron 20,3 kg de TiCl₄ y 1,1 kg de tolueno a un reactor de acero inoxidable de 20 l. Bajo mezcla a 350 rpm y manteniendo la temperatura en 0 °C, se añadieron 14,5 kg del compuesto de alcóxido de Mg preparado en el ejemplo 1 durante 1,5 horas. Se añadieron 1,7 l de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano y tras una mezcla de 1

hora a 0 °C, se elevó la temperatura de la emulsión formada a 90 °C durante 1 hora. Transcurridos 30 minutos, se detuvo la mezcla, las gotitas de catalizador se solidificaron y se permitió la sedimentación de las partículas de catalizador formadas. Tras sedimentación (1 hora), se sometió el líquido sobrenadante a sifonado. Posteriormente, se lavaron las partículas de catalizador con 45 kg de tolueno a 90 °C durante 20 minutos seguido de dos lavados con heptano (30 kg, 15 minutos). Durante el primer lavado con heptano, se disminuyó la temperatura hasta 50 °C y durante el segundo lavado a temperatura ambiente.

De este modo, se usó el catalizador obtenido junto con trietil-aluminio (TEAL) como co-catalizador y di(ciclopentil) dimetoxi silano (donante D) como donante.

La relación molar de co-catalizador (Co) con respecto a donante externo (ED) [Co/ED] y la relación molar de co-catalizador (Co) con respecto a compuesto de titanio (TC) [Co/TC] vienen indicados en la Tabla 1.

Se llevó a cabo la polimerización en una planta piloto de Borstar, que comprendía un reactor de pre-polimerización, un reactor de bucle y dos o tres reactores en fase gas. Las condiciones de polimerización también vienen indicadas en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo CE1

15 Preparación del catalizador para CE1

En primer lugar, se suspendieron 0,1 moles de $MgCl_2 \times 3 EtOH$ en condiciones inertes en 250 ml de decano en una reactor a presión atmosférica. Se enfrió la disolución hasta la temperatura de -15 °C y se añadieron 300 ml de $TiCl_4$ frío al tiempo que se mantenía la temperatura en dicho valor. Después, se aumentó la temperatura de la suspensión lentamente hasta 20 °C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 moles de dioctilftalato (DOP) a la suspensión. Tras la adición de ftalato, se elevó la temperatura hasta 135 °C durante 90 minutos y se permitió el reposo de la suspensión durante 60 minutos. Después, se añadieron otros 300 ml de $TiCl_4$ y se mantuvo la temperatura en 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, se filtró el catalizador a partir del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. A continuación, se filtró y se secó el componente de catalizador sólido.

El catalizador y su concepto de preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP 491566, EP 591224 y EP 586390.

El catalizador se modificó de forma adicional (modificación VCH del catalizador). Se añadieron 35 ml de aceite mineral (Paraffinum Liquidum PL68) a un reactor de acero inoxidable de 125 ml seguido de 0,82 g de trietil amonio (TEAL) y 0,33 g de dicitlopentil dimetoxi silano (donante D) en condiciones inertes a temperatura ambiente. Trascurridos 10 minutos, se añadieron 5,0 g de catalizador preparado en 1a (contenido de Ti 1,4 % en peso) y después de 20 minutos adicionales, se añadieron 5,0 g de vinilciclohexano (VCH). Se aumentó la temperatura a 60 °C durante 30 minutos y se mantuvo ahí durante 20 horas. Finalmente, se disminuyó la temperatura a 20 °C y se analizó la concentración de VCH sin reaccionar en la mezcla de aceite/catalizador y se encontró que era de 200 ppm en peso.

Se usó di(ciclopentil) dimetoxi silano (donante D) como donante externo

35 Ejemplo comparativo CE2:

Se usó el mismo catalizador que para CE1 (véase anteriormente preparación de Catalizador), con la excepción de que el catalizador no se modificó de forma adicional (si modificación VCH del catalizador).

Tabla 1: Polimerización de los ejemplos de la invención y del ejemplo comparativo

		Ej.1	Ej.2	Ej.3	CE.1	CE.2
Prepoly						
Tiempo de Residencia	[h]	0,3	0,3	0,3	0,2	0,28
Temperatura	[°C]	30	30	30	30	30
relación Co/ED	[mol /mol]	6,71	6,76	6,81	7,20	7,0
relación Co/TC	[mol /mol]	315	217	251	220	230
Bucle (R1)						
Tiempo de Residencia	[h]	0,24	0,25	0,21	0,25	0,33

ES 2 683 493 T3

		Ej.1	Ej.2	Ej.3	CE.1	CE.2
Temperatura	[°C]	70	70	70	70	70
relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	12,4	12,3	12,5	14,8	1,28
relación C ₂ /C ₃	mol/kmol	0	0	0	0	0
MFR ₂	[g/10 minutos]	71	72	66	55	2,17
XCS	[% en peso]	2,6	2,7	2,7	2,0	4,5
contenido de C ₂	[% en peso]	0	0	0	0	0
División	[% en peso]	33	33	38	25	30
1st (NRRL R2)						
Tiempo de Residencia	[h]	0,39	0,38	0,35	0,35	0,20
Temperatura	[°C]	80	80	80	80	80
Presión	[kPa]	15	15	15	21	22
relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	13	13	12	15	32,5
relación C ₂ /C ₃	mol/kmol	0	0	0	0	13,7
MFR ₂ (MFR _M)	[g/10 minutos]	75	75	79	55	1,69
XCS	[% en peso]	2,8	2,8	2,8	2,0	5,0
contenido de C ₂	[% en peso]	0	0	0	0	2,3
División	[% en peso]	33	31	30	40	30
2° GPR (R3)						
Tiempo de Residencia	[h]	0,13	0,14	0,14	0,20	0,35
Temperatura	[°C]	70	70	70	70	70
Presión	[kPa]	14	14	14	20	20
relación C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	250	460	450	580	302
relación H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	7	4,5	7	11,6	214
MFR ₂	[g/10 minutos]	32	22	15	20	1,11
contenido de C ₂	[% en peso]	7,2	12,6	15,3	8,5	14,3
XCS	[% en peso]	21	24	23	20	44
División	[% en peso]	17	18	16	20	22
3° GPR (R4)						
Tiempo de Residencia	[h]	1,19	1,28	1,26	1,10	0,40
Temperatura	[°C]	75	75	75	84	70
Presión	[kPa]	14	14	14	13	18
relación C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	250	450	460	585	282
relación H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	4	7	4	9,2	192
MFR ₂	[g/10 minutos]	32	23	15	11	0,97
contenido de C ₂	[% en peso]	7,2	12,6	15,3	13	16,4
XCS	[% en peso]	31	34	36	32	44
División	[% en peso]	17	18	16	15	18

		Ej.1	Ej.2	Ej.3	CE.1	CE.2
Fluidez en forma de polvo	[s]	17	16	16	14	18

No se miden las propiedades de los productos obtenidos en los reactores individuales de forma natural sobre el material homogeneizado en las muestras de reactor (muestras de manchas). Las propiedades de la resina final se miden en el material homogeneizado, el MFR₂ en los microgránulos formados a partir de las mismas en un proceso de mezcla por extrusión como se ha descrito anteriormente.

- 5 Se mezclaron todas las resinas en un extrusor de husillo gemelar con 0,1 % en peso de pentaeritritil-tetraquis (3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, (Nº. CAS. 6683-19-8, nombre comercial Irganox 1010) proporcionado por BASF AG, 0,1 % en peso de fosfato de Tris (2,4-di-t-butilfenilo) (Nº. CAS. 31570-04-4, nombre comercial 10 Irgafos 168) proporcionado por BASF AG, y 0,05 % en peso de estearato de calcio (Nº. CAS. 1592-23-0) proporcionado por Croda Polymer Additives.
- 10 Las propiedades del polímero se desglosan en la Tabla 2:

Tabla 2: Propiedades de Polímero de los Ejemplos de la Invención Ej. 1 a Ej. 3 y del Ejemplo Comparativo CE1 y CE2

Propiedades	Unidad	Ej.1	Ej.2	Ej.3	CE.1	CE.2
MFR ₂	[g/10 minutos]	16	11	8	50	3,6
<mmm> RMN	[% en moles]	97,6	97,6	97,2	96,6	96,2
Tm(PP, DSC)	[°C]	167	166	166	165	166
Tm(PP, DSC)	[°C]	114	117	117	117	-
Tc(DSC)	[°C]	127	128	128	128	116
Tg(PP, DMA)	[°C]	-0,1	2,0	1,9	0,0	1,5
Tg(EPR, DMA)	[°C]	-40	-50	-48	-52	-40
XCS	[% en peso]	31,3	34,3	35,5	31,6	44,0
C2(XCS, RMN)	[% en peso]	30,8	41,7	40,7	36,6	21,2
iV(XCS)	[dl/g]	2,9	3,3	3,7	3,15	1,97
C2 total (RMN)	% en peso	11,4	18,7	19,2	13,5	16,4
EEE total	% en moles	6,4	12,7	12,9	7,5	8,6
EEP total	% en moles	6,23	9,07	9,37	7,32	8,5
PEP total	% en moles	4,18	3,75	4,24	4,05	5,2
PEP total normalizado	%	25	15	16	21	24
EEE (XCS)	% en moles	11,6	18,9	18,6	13,1	6,0
EEP (XCS)	% en moles	16,6	21,9	22,2	20,7	10,2
PEP (XCS)	% en moles	12,3	11,0	11,1	12,7	12,4
PEP (XCS) normalizado	%	30,4	21,2	21,4	27,3	43,4
<i>emisión total</i>	ppm	17	12	14	60	n.d.
Flujo Sh-in	%	0,96	1,0	1,05	1,23	1,45
TM ISO 178	[MPa]	946	889	847	976	522
NIS ISO 179 1eA 23°C	[kJ/m ²]	63	68,3	67,8	66	75
NIS ISO 179 1eA -20°C	[kJ/m ²]	8,9	13,7	15,4	12,0	16,5
Inecuación (I) completa		sí	sí	sí	no	no
Módulo TM de tracción						

Propiedades	Unidad	Ej.1	Ej.2	Ej.3	CE.1	CE.2
Contracción de flujo Sh-in en la dirección de flujo						
n.d. no determinado						
PEP (XCS) normalizado = I(E)						

5 A partir de la Tabla 2, se puede apreciar claramente que las composiciones de polipropileno heterofásico de la invención tienen una fluidez comparable elevada en forma de polvo, emisiones reducidas y baja contracción, al tiempo que mantienen un equilibrio ventajoso de resistencia a impactos / rigidez en comparación con los ejemplos comparativos.

Estos también se pueden apreciar a partir de las Figuras 1 a 2.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polipropileno heterofásico que comprende

(A) de un 48 a un 75 % en peso de una matriz homopolimérica de propileno isotáctico cristalino que tiene una concentración de pentada tal y como se determina por medio de espectroscopia de RMN-C¹³ de más de un 96 % en moles y un caudal de flujo de matriz (MFR_M) tal y como se determina a 230 °C y 2,16 kg de carga de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 15 a 200 g/10 min,

(B) de 25 a 52 % en peso de un copolímero de propileno predominantemente amorfo con un 25 a un 48 % de etileno y/o una α-olefina con 4-10 átomos de carbono presentes en la composición en forma de partículas dispersadas, y

(C) de un 0,0 a un 5,0 % en peso de un copolímero de etileno cristalino con una α-olefina con 3-10 átomos de carbono presentes en la composición en forma de inclusiones de las partículas dispersadas de (B) y

(D) de un 0 a un 1,0 % en peso de un agente de nucleación alfa para la fase α y/o del polipropileno isotáctico,

(i) un caudal total en masa fundida (MFR_T) tal y como se determina a 230 °C y 2,16 kg de carga de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 2,0 a 50 g/10min,

(ii) una fracción soluble en xileno (XCS) determinada a 25 °C de acuerdo con ISO 16152 dentro del intervalo de un 25 a un 52 % en peso,

(iii) una viscosidad intrínseca de la fracción de XCS tal y como se mide de acuerdo con DIN ISO 1628/1 en decalina a 135 °C dentro del intervalo de 2,5 a 9,0 dl/g y

(iv) un contenido relativo de secuencias de etileno aislado con respecto a en forma de bloques I(E) de la fracción XCS que cumple la inequación (I)

$$I(E) < 78 - 1,97xC + 0,015x(C)^2$$

en la que C es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción XCS y en el que el contenido I(E) se define por medio de la ecuación (II)

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \quad (II)$$

en el que

I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno aislado con respecto a en forma de bloques [en %];

fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;

fPEE es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;

fEEE es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra, en la que todas las concentraciones de secuencia están basadas en el análisis estadístico de triadas de los datos de RMN-C¹³.

2. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un contenido de polipropileno cristalino con un punto de fusión (T_m) a partir de análisis DSC de acuerdo con ISO 11357 dentro del intervalo de 160 a 170 °C y opcionalmente un contenido de polietileno cristalino con un punto de fusión a partir de análisis DSC de acuerdo con ISO 11357 dentro del intervalo de 105 a 130 °C.

3. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 que se caracteriza por una fluidez en forma de polvo determinada de acuerdo con ISO 6186:1998, Método A, por debajo de 20 segundos, una emisión total de volátiles determinada de acuerdo con VDA 277:1995 por debajo de 25 ppm y una contracción en la dirección longitudinal determinada de acuerdo con el método descrito en "Descripción de los métodos de medición" menor de un 1,2 %

4. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene un contenido total de comonomero definido como la suma de los contenidos de etileno y α-olefinas con 4-10 átomos de carbono dentro del intervalo de un 6,0 a un 26,0 % en peso.

5. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizada por** al menos dos puntos de transición vítrea (T_g) tal y como se determina por medio de análisis térmico mecánico-dinámico de acuerdo con ISO 6721-7, con un T_g (T_g(1)) asociado a la matriz de homopolímero de propileno isotáctico cristalino dentro del intervalo de -4 a 4°C y el otro T_g (T_g(2)) asociado al copolímero de propileno predominantemente amorfo que está dentro del intervalo de -60 a -35°C.

6. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que se

caracteriza por una resistencia a impactos en probeta entallada de Charpy determinada de acuerdo con ISO 179 1eA a -20°C en la muestra de ensayo moldeada por inyección de 80x10x4 mm³ dentro del intervalo de 4,5 a 35 kJ/m².

5 7. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende cargas o refuerzos en una cantidad menor de un 30 % en peso, basado en la composición.

8. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la composición se ha polimerizado en presencia de

- 10 a) un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y un donante interno (ID), en el que dicho donante interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferentemente un éster de ácido no ftálico;
 b) un co-catalizador (Co), y
 c) opcionalmente un donante externo (ED).

15 9. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la reivindicación 8, en la que dicho donante interno (ID) está seleccionado entre el grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citaconatos, glutaratos, ciclohexen-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualesquiera derivados y/o mezclas de los mismos.

10. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en la que la relación molar de co-catalizador (Co) con respecto a donante externo (ED) [Co/ED] está dentro del intervalo de 5 a 45, y la relación molar de co-catalizador (Co) con respecto a compuesto de titanio (TC) [Co/TC] está dentro del intervalo de más de 80 a 500.

20 11. Un proceso de polimerización de propileno en combinación con etileno y/o una α -olefina con 4-10 átomos de carbono en tres o más reactores en presencia de

- 25 a) un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y un donante interno (ID), en el que dicho donante interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferentemente un éster de ácido no ftálico
 b) un co-catalizador (Co), y
 c) opcionalmente un donante externo (ED)

con el fin de obtener una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

30 12. Un proceso para polimerizar propileno de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el donante interno (ID) esté seleccionado entre malonatos opcionalmente sustituidos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y derivados o mezclas de los mismos, preferentemente el donante interno (ID) es citraconato

35 13. Un proceso para preparar una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, usando un reactor de pre-polimerización (I), un reactor en bloque de líquidos (II) y dos o más reactores en fase gas (III), (IV) y opcionalmente(V) en serie en presencia de

- 40 a) un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y un donante interno (ID), en el que dicho donante interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferentemente un éster de ácido no ftálico;
 b) un co-catalizador (Co), y
 c) opcionalmente un donante externo (ED),

de modo que la matriz de homopolímero de polipropileno (A) se produce en el reactor en bloque de líquidos (II) y el primer reactor en fase gas posterior (III) y el copolímero de propileno (B) se producen posteriormente en el segundo reactor en fase gas (IV) y el cuarto reactor en fase gas opcional (V), dando lugar a una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o

45 dando lugar a una "base de una composición de polipropileno heterofásico", que se mezcla con un 1,0 a un 40 % en peso, basado en la "base de composición de polipropileno heterofásico", de una matriz de homopolímero de polipropileno adicional obtenida en un reactor en bloque de líquidos (II) y un primer reactor en fase gas posterior (III), dando lugar a una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

50 14. El uso de una composición de polímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para la producción de películas, artículos sometidos a extrusión, moldeados por soplado o moldeados por inyección.

15. Una película, un artículo sometido a extrusión, artículo moldeado por soplado o artículo moldeado por inyección que comprende una composición polimérica de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

Figura 1: Emisiones totales en comparación

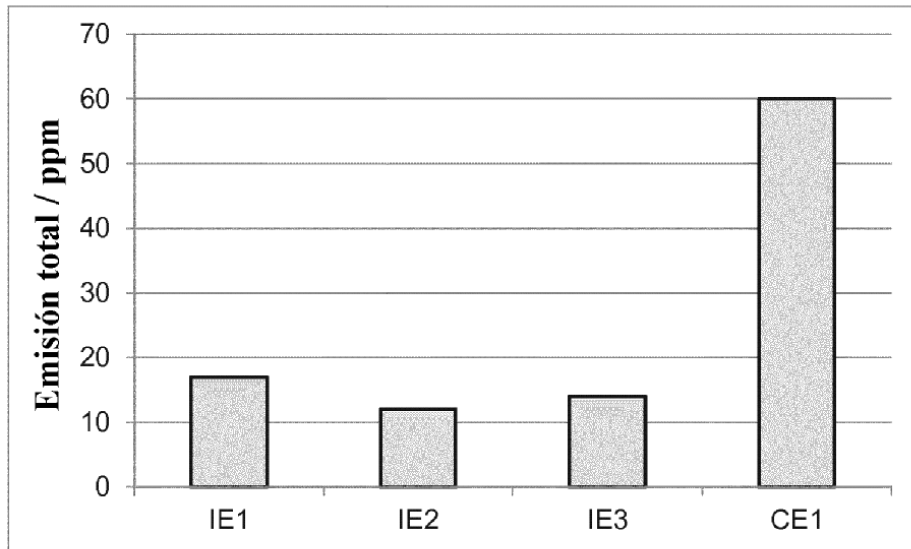


Figura 2: Contracción en la dirección longitudinal

