

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 309**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2013 PCT/EP2013/051897**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13113814**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2013 E 13702441 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2809718**

54 Título: **Polipropileno de resistencia al rayado mejorada a alto flujo**

30 Prioridad:

03.02.2012 EP 12153859

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

20.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TRANNINGER, CORNELIA;
SCHIESSER, STEFAN;
KONA, BALAKANTHA RAO y
HAUER, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 690 309 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 de resistencia al rayado mejorada a alto flujo

Se describen nuevos artículos moldeados por inyección con resistencia al rayado mejorada y el uso de un copolímero de propileno heterofásico (HECO) para la mejora de la visibilidad de rayado de los artículos moldeados por inyección.

Los copolímeros de propileno heterofásicos son bien conocidos en la técnica. Tales copolímeros de propileno heterofásicos comprenden una matriz que es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno aleatorio en el que se dispersa un copolímero elastomérico. Por tanto, la matriz de polipropileno contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico. El término inclusión indica que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico, dichas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA).

Una aplicación de los copolímeros de propileno heterofásicos es su uso en procesos de moldeo por inyección. En este sector del mercado, la reducción de volumen y el pesaje ligero es una necesidad recurrente del mercado, ya que permite ahorrar energía y material. Con el fin de proporcionar un material dotado de estas características, se necesita desarrollar un material de alta rigidez con buenas propiedades de impacto. La alta rigidez permite espesores de pared más bajos. Además, resulta posible una reducción del tiempo de ciclo ya que se alcanza una determinada rigidez necesaria para el desmoldeo de la muestra de ensayo a tiempos de enfriamiento más cortos. Sin embargo, el rendimiento de impacto que determina el rendimiento de la aplicación, tal como la altura de caída, necesita mantenerse a un nivel alto. De manera adicional, los materiales deben mostrar una alta fluidez, de lo contrario no resulta posible el moldeo por inyección de la muestra de ensayo con espesor de pared delgado. Los materiales de alto flujo, en general, muestran una alta rigidez debido a cadenas de polímero más cortas que tienen menos defectos estéreos. Sin embargo, el rendimiento de impacto se reduce debido a cadenas de polímero más cortas que forman menos entrelazamientos. Un reto adicional en este sector es la resistencia contra las rayaduras. En otras palabras, existe el deseo de que el material muestre, además de las otras propiedades requeridas, una alta resistencia al rayado.

El documento EP 2 386 602 A1 describe un compuesto para interiores de automóviles que comprende una composición de poliolefina con un caudal de fusión MFR₂, medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 15 a 30 g/10 min, que tiene un copolímero de propileno heterofásico, un polipropileno de alto flujo de fusión, un copolímero en bloque estirénico y una carga mineral.

Por tanto, el objeto de la presente invención es obtener un material de alta fluidez, alta rigidez, buen rendimiento de impacto y, especialmente, alta resistencia al rayado.

El hallazgo de la presente invención es que se puede lograr un artículo moldeado por inyección con alta resistencia al rayado cuando se usa un copolímero de propileno heterofásico que comprende una matriz de polipropileno con tres fracciones de polipropileno diferentes, en el que dichas tres fracciones de polipropileno difieren en cuanto al caudal de fusión MFR₂ (230 °C) y preferentemente una de dichas fracciones de polipropileno tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, de igual o por debajo de 20 g/10 min, en el que, además, el copolímero de propileno elastomérico tiene una viscosidad intrínseca bastante alta, es decir, la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico tiene una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la norma ISO 1628-1 (a 135 °C en decalina), de al menos 2,0 dl/g.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un artículo moldeado por inyección que comprende al menos el 60 % en peso de un copolímero de propileno heterofásico (HECO), comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO)

(a) una matriz (M) que es un polipropileno (PP), comprendiendo dicho polipropileno (PP) al menos tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), difiriendo las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) entre sí por el caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, y teniendo al menos una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a igual o por debajo de 20,0 g/10 min,

y

(b) un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M), en el que

(i) dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, de igual o más de 20,0 g/10 min, y

(ii) la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV),

medida de acuerdo con la norma ISO 1628-1 (a 135 °C en decalina), de igual o superior a 2,0 dl/g, en el que el artículo moldeado por inyección es una carcasa o un balde.

5 Preferentemente, el polipropileno (PP) es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) o un homopolímero de propileno (H-PP), prefiriéndose este último. Incluso más preferentemente, el polipropileno (PP) comprende, como componentes de polímero, las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) únicamente.

Se ha hallado, de manera sorprendente, que un artículo moldeado por inyección en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el componente principal está caracterizado por un muy buen equilibrio de impacto/rigidez y, especialmente, por una buena resistencia al rayado (véanse los ejemplos).

10 Por consiguiente, la presente invención también se refiere al uso de un copolímero de propileno heterofásico (HECO) para mejorar la visibilidad de rayado de artículos moldeados por inyección, seleccionados entre una carcasa o un balde, comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO)

15 (a) una matriz (M) que es un polipropileno (PP), comprendiendo dicho polipropileno (PP) al menos tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), difiriendo las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) entre sí por el caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, y teniendo preferentemente al menos una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a igual o por debajo de 20,0 g/10 min,

y
(b) un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M),
en el que

20 (i) dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, de igual o más de 20,0 g/10 min, y

(ii) la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la norma ISO 1628-1 (a 135 °C en decalina), de igual o superior a 2,0 dl/g,

25 en el que

la mejora de la visibilidad de rayado se mide sobre placas moldeadas de 150x80x2 mm³ de tamaño que tienen una superficie de alto brillo sobre la que se aplicaron rayaduras a una fuerza de 10 N, indicándose la visibilidad de rayado como la diferencia de la luminancia ΔL entre las áreas no rayadas y las áreas rayadas.

30 Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se usa en una cantidad de al menos el 60 % en peso en el artículo moldeado por inyección.

A continuación, se describe la invención con más detalle.

35 La cantidad del copolímero de propileno heterofásico (HECO) en el artículo moldeado por inyección es de al menos el 60 % en peso, más preferentemente de al menos el 70 % en peso, todavía más preferentemente de al menos el 90 % en peso, aún más preferentemente de al menos el 95 % en peso, tal como del 95 al 100 % en peso. Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea el único polímero en el artículo moldeado por inyección. Por consiguiente, en una realización especialmente preferida, el presente artículo moldeado por inyección consiste en el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

40 Más preferentemente, el artículo moldeado por inyección de acuerdo con la presente invención es una carcasa o un balde. En una realización específica, el artículo moldeado por inyección es una carcasa para productos de cuidado personal o una carcasa para electrodomésticos, siendo especialmente preferida esta última. Típicamente, el artículo moldeado por inyección de acuerdo con la presente invención es una carcasa para un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en aspiradora, máquina de café, plancha, plancha de vapor, hervidor, mezcladora, hervidor de huevos, tostadora, exprimidor, robot de cocina, batidora, calentador de agua, máquina de hacer té, máquina de hielo, olla arrocera, máquina de hacer palomitas, deshidratador de alimentos, dispensador de agua, máquina de hacer
45 refrescos, máquina de hacer yogures, respirador, horno microondas, herramienta eléctrica, aparato de masaje de pies, máquina de afeitar, depiladora, dispositivo para la higiene dental, termómetro para la fiebre, carcasa de motor, electrónica de consumo, dispositivo de aire acondicionado, purificador de aire, humidificador y deshumidificador.

50 Por consiguiente, el artículo moldeado por inyección es preferentemente una carcasa o un balde, tal como una carcasa para productos de cuidado personal o una carcasa para electrodomésticos, especialmente aquellos que se han enumerado en el párrafo anterior, que tienen un espesor de pared de no más de 5 mm, más preferentemente de 0,5 a 5 mm, aún más preferentemente de 0,7 a 4 mm, todavía más preferentemente de 0,9 a 3 mm, todavía más preferentemente aún de 1,0 a 2,5 mm, tal como de 1,0 a 2,0 mm.

ES 2 690 309 T3

- El artículo moldeado por inyección está caracterizado, preferentemente, por un caudal de fusión bastante alto. Por consiguiente, se prefiere que el presente artículo moldeado por inyección tenga un caudal de fusión MFR₂ (230 °C) de igual o más de 20 g/10 min, más preferentemente de igual o más de 25,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 25,0 a 200,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 25,0 a 180 g/10 min, tal como en el intervalo de 30,0 a 150 g/10 min.
- También se prefiere que el artículo moldeado por inyección sea termomecánicamente estable. Por consiguiente, se aprecia que el artículo moldeado por inyección tenga una temperatura de fusión de al menos 160 °C, más preferentemente de al menos 162 °C, todavía más preferentemente en el intervalo de 163 a 170 °C.
- La fracción soluble en frío en xileno (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO6427 (23 °C) del artículo moldeado por inyección es preferentemente por debajo del 20,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 5,0 al 20,0 % en peso, tal como en el intervalo del 9,0 al 18,0 % en peso.
- En una realización preferida, el artículo moldeado por inyección y/o el copolímero de propileno heterofásico (HECO) está/están caracterizado/s por una alta rigidez, un buen rendimiento de impacto y una buena resistencia al rayado.
- Por consiguiente, se prefiere que el artículo moldeado por inyección y/o el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga un buen módulo de tracción, medido de acuerdo con la norma ISO 527-2, de al menos 1500 MPa, más preferentemente de al menos 1600 MPa, tal como de al menos 1680 MPa, todavía más preferentemente en el intervalo de 1500 a 3000 MPa, aún más preferentemente de 1600 a 2500 MPa, tal como en el intervalo de 1680 a 2500 MPa.
- Como alternativa o de manera adicional a la rigidez, el artículo moldeado por inyección y/o el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
- (a) una resistencia al impacto, determinada de acuerdo con la norma ISO 179 / 1eA a 23 °C, de al menos 3,0 kJ/m², más preferentemente de al menos 4,0 kJ/m², todavía más preferentemente en el intervalo de 3,0 a 50,0 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 4,0 a 15,0 kJ/m²,
y/o
 - (b) una resistencia al impacto, determinada de acuerdo con la norma ISO 179 / 1eA a -20 °C, de al menos 2,0 kJ/m², más preferentemente de al menos 2,5 kJ/m², todavía más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 15,0 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 2,5 a 10,0 kJ/m²,
- Como alternativa o de manera adicional a la rigidez y/o el rendimiento de impacto, el artículo moldeado por inyección y/o el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una visibilidad de rayado medida sobre placas moldeadas de 150x80x2 mm³ de tamaño que tienen una superficie de alto brillo sobre la que se aplicaron rayaduras a una fuerza de 10 N, indicándose la visibilidad de rayado como la diferencia de la luminancia ΔL entre las áreas no rayadas y las áreas rayadas, de no más de 0,6, más preferentemente de no más de 0,5, todavía más preferentemente de 0,1 a 0,6, aún más preferentemente de 0,2 a 0,5, tal como de 0,3 a 0,5, siendo los valores unos valores absolutos.
- Finalmente, el artículo moldeado por inyección y/o el copolímero de propileno heterofásico (HECO) está/están caracterizado/s, de manera adicional, ya sea por la resistencia térmica (Vicat B) o por los solubles en hexano. Por consiguiente el artículo moldeado por inyección y/o el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene/tienen preferentemente
- (i) una resistencia térmica, medida de acuerdo con Vicat B, de más de 78 °C, más preferentemente en el intervalo de 79 a 90 °C, todavía más preferentemente en el intervalo de 80 a 88 °C,
y/o
 - (ii) solubles en hexano, medidos de acuerdo con la FDA, de por debajo del 3,6 % en peso, más preferentemente del 1,5 a por debajo del 3,6 % en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 2,0 al 3,3 % en peso.
- El copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención comprende un polipropileno (PP) como matriz (M) y, dispersado en el mismo, un copolímero de propileno elastomérico (EC). Por tanto, la matriz de polipropileno (PP) contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (EC). El término inclusión indica que la matriz (M) y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (HECO), dichas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza de barrido.
- Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención comprende, como componentes de polímero, únicamente el polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EC). En otras palabras, el copolímero de propileno elastomérico (HECO) puede contener aditivos adicionales, pero ningún

otro polímero en una cantidad que exceda el 2,0 % en peso, más preferentemente que exceda el 1,0 % en peso, tal como que exceda el 0,5 % en peso, basado en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) total. Un polímero adicional que puede estar presente en tales cantidades bajas es un polietileno que es un subproducto de reacción obtenido mediante la preparación de copolímero de propileno heterofásico (HECO) (véase con detalle más adelante). Por consiguiente, se aprecia, en particular, que el presente copolímero de propileno heterofásico (HECO) contenga únicamente la matriz de polipropileno (PP), el copolímero de propileno elastomérico (EC) y, opcionalmente, polietileno en las cantidades mencionadas en este párrafo.

Tal como el artículo moldeado por inyección, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) está caracterizado por un caudal de fusión bastante alto. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga un caudal de fusión MFR₂ (230 °C) de igual o más de 20 g/10 min, más preferentemente de igual o más de 25,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 25,0 a 200,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 25,0 a 180 g/10 min, tal como en el intervalo de 30,0 a 150 g/10 min.

Preferentemente, el artículo moldeado por inyección es termomecánicamente estable. Lo mismo se aplica a su componente principal, el copolímero de propileno heterofásico (HECO). Por consiguiente, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga una temperatura de fusión de al menos 160 °C, más preferentemente de al menos 162 °C, todavía más preferentemente en el intervalo de 163 a 170 °C.

De manera adicional, se prefiere que la temperatura de cristalización del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea de al menos 120 °C, más preferentemente de al menos 122 °C, todavía más preferentemente en el intervalo de 120 a 135 °C.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende, aparte de propileno, también comonómeros. Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende, aparte de propileno, etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂. Por consiguiente, la expresión "copolímero de propileno", de acuerdo con la presente invención, se entiende como un polipropileno que comprende, preferentemente, que consiste en, unidades que se pueden derivar de

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

Por tanto, los copolímeros de propileno de acuerdo con la presente invención, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (HECO), las fracciones de copolímero de propileno aleatorio de la matriz y el copolímero de propileno elastomérico (EC), comprenden monómeros que pueden copolimerizar con propileno, por ejemplo, comonómeros, tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular, etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, los copolímeros de propileno de acuerdo con la presente invención comprenden, especialmente consisten en, monómeros que se pueden copolimerizar con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, los copolímeros de propileno de la presente invención comprenden, aparte de propileno, unidades que se pueden derivar de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, los copolímeros de propileno de acuerdo con la presente invención comprenden unidades que se pueden derivar de etileno y propileno únicamente. Todavía más preferentemente, las fracciones de copolímero de propileno aleatorio de la matriz, si están presentes, así como el copolímero de propileno elastomérico (EC), contienen los mismos comonómeros, tal como etileno.

Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) es preferentemente un caucho de propileno y etileno (EPR), mientras que el polipropileno (PP) es o bien un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) o bien un homopolímero de propileno (H-PP), prefiriéndose este último.

De manera adicional, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga preferentemente un contenido de comonómero igual o por debajo del 10 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 2,0 al 10,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 3,0 al 9,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 3,5 al 7,0 % en peso.

La indicación del párrafo anterior también se puede aplicar preferentemente al artículo moldeado por inyección en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el componente principal.

La fracción soluble en frío en xileno (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO6427 (23 °C) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es preferentemente por debajo del 20,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 5,0 al 20,0 % en peso, tal como en el intervalo del 9,0 al 18,0 % en peso.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) se define, en particular, mediante la matriz (M) y el copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en la misma. Por consiguiente, ambos componentes se definen a

continuación con más detalle.

La matriz (M) es un polipropileno (PP), más preferentemente un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) o un homopolímero de propileno (H-PP), siendo especialmente preferido este último.

- 5 Por consiguiente, el contenido de comonómero del polipropileno (PP) es igual o por debajo del 1,0 % en peso, aún más preferentemente no superior al 0,8 % en peso, todavía más preferentemente no superior al 0,5 % en peso, tal como no superior al 0,1 % en peso.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el polipropileno (PP) es preferentemente un homopolímero de propileno (H-PP).

- 10 La expresión homopolímero de propileno, tal como se usa a lo largo de la presente invención, se refiere a un polipropileno que consiste, sustancialmente, es decir, de igual o por debajo del 99,9 % en peso, en unidades propileno. En una realización preferida, únicamente se pueden detectar las unidades de propileno en el homopolímero de propileno.

- 15 En caso de que el polipropileno (PP) sea un copolímero de propileno aleatorio (R-PP), se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprenda monómeros que se puedan copolimerizar con propileno, por ejemplo, comonómeros, tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular, etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con la presente invención comprende, especialmente consiste en, monómeros que se pueden copolimerizar con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de la presente invención comprende, aparte de propileno, unidades que se pueden derivar de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades que se pueden derivar de etileno y propileno únicamente.

De manera adicional, se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tenga, preferentemente, un contenido de comonómero en el intervalo de más del 0,1 al 2,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de más del 0,1 al 1,6 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 0,1 al 1,0 % en peso.

- 25 El término "aleatorio" indica que los comonómeros del copolímero de propileno (R-PP), así como del primer copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), el segundo copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) y el tercer copolímero de propileno aleatorio (R-PP3), se distribuyen de manera aleatoria dentro de los copolímeros de propileno. El término aleatorio se entiende de acuerdo con la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) (Glossary of basic terms in polymer science; IUPAC recommendations, 1996).

- 30 Tal como se ha indicado anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un caudal de fusión bastante alto. Por consiguiente, se aplica lo mismo a su matriz (M), es decir, el polipropileno (PP). Por tanto, se prefiere que el polipropileno (PP) tenga un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 30,0 a 500,0 g/10 min, más preferentemente de 40,0 a 400,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 50,0 a 300,0 g/10 min.

- 35 Además, se aprecia que la matriz (M) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) esté caracterizada por una distribución de peso molecular moderadamente amplia. Por consiguiente, se aprecia que la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO), es decir, el polipropileno (PP), tenga una distribución de peso molecular (MWD) de igual o inferior a 8,0, más preferentemente de igual o inferior a 7,0, más preferentemente en el intervalo de 3,0 a 7,0, todavía más preferentemente en el intervalo de 3,5 a 6,5.

- 40 De manera adicional, el polipropileno (PP) se puede definir por su peso molecular. Por tanto, se aprecia que el polipropileno (PP) tenga un peso molecular promedio en peso (Mw) medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC; norma ISO 16014-4:2003) de igual o inferior a 175 kg/mol, más preferentemente de igual o inferior a 165 kg/mol, aún más preferentemente en el intervalo de 75 a 160 kg/mol, todavía más preferentemente en el intervalo de 80 a 150 kg/mol.

- 45 El contenido soluble en frío en xileno (XCS) del polipropileno (PP) es bastante moderado. Por consiguiente, el contenido soluble en frío en xileno (XCS), medido de acuerdo con la norma ISO 6427 (23 °C), es preferentemente igual o por debajo del 3,5 % en peso, más preferentemente igual o por debajo del 3,0 % en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 3,0 % en peso, tal como en el intervalo del 0,5 al 2,8 % en peso.

- 50 Tal como se ha indicado anteriormente, el polipropileno (PP) comprende al menos tres, más preferentemente comprende tres, aún más preferentemente consiste en tres, fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), difiriendo las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) entre sí por el caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133.

Una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), preferentemente la tercera fracción de polipropileno (PP3), tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a igual o por debajo de 20,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 2,0 a igual o por debajo de 19,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 2,0 a igual o por debajo de 18,0 g/10 min. Todavía más preferentemente, la fracción de polipropileno con el caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a igual o por debajo de 20,0 g/10 min, es decir, en el intervalo de 2,0 a igual o por debajo de 19,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 2,0 a 18,0 g/10 min, es la fracción de polipropileno con el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) más bajo de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), preferentemente de todas las fracciones de polipropileno presentes, del polipropileno (PP). Por consiguiente, en una realización preferida, la tercera fracción de polipropileno (PP3) tiene el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) más bajo de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), en la que el caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, de la tercera fracción de polipropileno (PP3) se encuentra en el intervalo de 1,0 a igual o por debajo de 20,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 2,0 a igual o por debajo de 19,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 2,0 a igual o por debajo de 18,0 g/10 min.

Como alternativa o de manera adicional al requisito preferido de que una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) debe tener un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a igual o por debajo de 20,0 g/10 min, se prefiere que una fracción (u otra fracción) de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) tenga un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 80,0 a 500,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 150,0 a 450,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 200,0 a 450,0 g/10 min. En particular, la primera fracción de polipropileno (PP1) tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 80,0 a 500,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 150,0 a 450,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 200,0 a 450,0 g/10 min.

En una realización preferida, la fracción de polipropileno restante de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), preferentemente la segunda fracción de polipropileno (PP2), tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 20,0 a 300,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 30,0 a 250,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 40,0 a 200,0 g/10 min.

Preferentemente, el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) disminuye desde la primera fracción de polipropileno (PP1) hasta la tercera fracción de polipropileno (PP3). Por consiguiente, la relación entre el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la tercera fracción de polipropileno (PP3) [MFR (PP1) / MFR (PP3)] es preferentemente de al menos 5, más preferentemente de al menos 10, aún más preferentemente de al menos 15 y/o la relación entre el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) de la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3) [MFR (PP2) / MFR (PP3)] es preferentemente de al menos 1,3, más preferentemente de al menos 2,0, aún más preferentemente de al menos 3,0.

En otra realización preferida, el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) disminuye desde la primera fracción de polipropileno (PP1) hasta la segunda fracción de polipropileno (PP2) y desde la segunda fracción de polipropileno (PP2) hasta la tercera fracción de polipropileno (PP3). Por consiguiente, la segunda fracción de polipropileno (PP2) tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C) más bajo que la primera fracción de polipropileno (PP1), pero un caudal de fusión MFR₂ (230 °C) más alto que la tercera fracción de polipropileno (PP3).

Por tanto, la tercera fracción de polipropileno (PP3) tiene el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) más bajo de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), más preferentemente de todos los polímeros presentes en el polipropileno (PP).

Preferentemente, al menos una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) es un homopolímero de propileno, incluso más preferentemente todas las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) son homopolímeros de propileno.

Por tanto, en una realización preferida, la matriz (M), es decir, el polipropileno (PP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende

- (a) una primera fracción de polipropileno (PP1) que es un primer homopolímero de propileno (H-PP1) o un primer copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),
- (b) una segunda fracción de polipropileno (PP2) que es un segundo homopolímero de propileno (H-PP2) o un segundo copolímero de propileno aleatorio (R-PP2),
- (c) una tercera fracción de polipropileno (PP3) que es un tercer homopolímero de propileno (H-PP3) o un tercer copolímero de propileno aleatorio (R-PP3),

con la condición de que al menos una de estas fracciones PP1, PP2 y PP3 sea un homopolímero de propileno, preferentemente al menos la primera fracción de polipropileno (PP1) sea un homopolímero de propileno, más

preferentemente todas las tres fracciones (PP1), (PP2) y (PP3) sean homopolímeros de propileno.

Tal como se ha mencionado anteriormente, en particular, se prefiere que al menos la primera fracción de polipropileno (PP1) sea un homopolímero de propileno, el denominado primer homopolímero de propileno (H-PP1). Incluso más preferentemente, esta primera fracción de polipropileno (PP1) tiene el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) más alto de los tres polipropilenos (PP1), (PP2) y (PP3).

Todavía más preferentemente, además de la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) o la tercera fracción de polipropileno (PP3) es un homopolímero de propileno. En otras palabras, se prefiere que el polipropileno (PP) comprenda, preferentemente consista en, únicamente una fracción de polipropileno que es un copolímero de propileno aleatorio. Por consiguiente, la segunda fracción de polipropileno (PP2) es un homopolímero de propileno, el denominado segundo homopolímero de propileno (H-PP2), o la tercera fracción de polipropileno (PP3) es un homopolímero de propileno, el denominado tercer homopolímero de propileno (H-PP3).

Se prefiere especialmente que todas las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) sean homopolímeros de propileno.

A continuación, se describirán con más detalle las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3).

Tal como se ha mencionado anteriormente, las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) pueden ser copolímeros de propileno aleatorios u homopolímeros de propileno. En cualquier caso, el contenido de comonomero será bastante bajo para cada una de las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3). Por consiguiente, el contenido de comonomero de cada una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) es no superior al 1,0 % en peso, aún más preferentemente no superior al 0,8 % en peso, todavía más preferentemente no superior al 0,5 % en peso. En el caso de las fracciones de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3), se aprecia que el contenido de comonomero para cada una de las fracciones de copolímero de propileno (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) se encuentre en el intervalo de más del 0,2 al 3,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de más del 0,2 al 2,5 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 0,2 al 2,0 % en peso.

Con respecto a los comonomeros usados en el primer copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), el segundo copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) y el tercer copolímero de propileno aleatorio (R-PP3), se hace referencia a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (HECO). Por consiguiente, el (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) comprenden, independientemente entre sí, monómeros que se pueden copolimerizar con propileno, por ejemplo, comonomeros, tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular, etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) comprenden, independientemente entre sí, especialmente consisten en, independientemente entre sí, monómeros que se pueden copolimerizar con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) comprenden, independientemente entre sí, aparte de propileno, unidades que se pueden derivar de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) tienen, aparte de propileno, los mismos comonomeros. Por tanto, en una realización especialmente preferida, el (R-PP1), (R-PP2) y (R-PP3) comprenden unidades que se pueden derivar de etileno y propileno únicamente.

Tal como se ha indicado anteriormente, la primera fracción de polipropileno (PP1) es una fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) o una fracción de homopolímero de propileno (H-PP1), prefiriéndose este último.

El contenido soluble en frío en xileno (XCS), medido de acuerdo con la norma ISO 6427 (23 °C), de la primera fracción de polipropileno (PP1) es preferentemente igual o por debajo del 4,0 % en peso, más preferentemente igual o por debajo del 3,5 % en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 0,8 al 4,0 % en peso, tal como en el intervalo del 0,8 al 3,0 % en peso.

Tal como se ha indicado anteriormente, la primera fracción de polipropileno (PP1) está caracterizada por un caudal de fusión MFR₂ (230 °C) bastante alto. Por consiguiente, se aprecia que el caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, sea igual o superior a 80,0 g/10 min, preferentemente de igual o superior a 150,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 150,0 a 500,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 150,0 a 450,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 200,0 a 450,0 g/10 min.

Como alternativa o de manera adicional, la primera fracción de polipropileno (PP1) está definida por un peso molecular bajo. Por tanto, se aprecia que la primera fracción de polipropileno (PP1) tenga un peso molecular promedio en peso (Mw) medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC; norma ISO 16014-4:2003) de igual o inferior a 130 kg/mol, más preferentemente de igual o inferior a 110 kg/mol, aún más preferentemente en el intervalo de 72 a 110 kg/mol, todavía más preferentemente en el intervalo de 75 a 100 kg/mol.

La segunda fracción de polipropileno (PP2) puede ser una fracción de copolímero de propileno aleatorio (segunda

fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2)) o una fracción de homopolímero de propileno (una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2)), prefiriéndose este último.

5 El contenido soluble en frío en xileno (XCS), medido de acuerdo con la norma ISO 6427 (23 °C), de la segunda fracción de polipropileno (PP2) es preferentemente igual a o por debajo del 4,0 % en peso, más preferentemente igual o por debajo del 3,5 % en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 0,8 al 4,0 % en peso, tal como en el intervalo del 0,8 al 3,0 % en peso.

10 Tal como se ha indicado anteriormente, la segunda fracción de polipropileno (PP2) tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C) que es superior al de la tercera fracción de polipropileno (PP3). Por otro lado, el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) de la primera fracción de polipropileno (PP1) puede ser superior o igual, preferentemente superior, al caudal de fusión MFR₂ (230 °C) de la segunda fracción de polipropileno (PP2). Por consiguiente, se aprecia que la segunda fracción de polipropileno (PP2) tenga un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de igual o por encima de 20,0 a 300,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 30,0 a 250,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 40,0 a 200,0 g/10 min.

15 La tercera fracción de polipropileno (PP3) puede ser una fracción de copolímero de propileno aleatorio (tercera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP3)) o una fracción de homopolímero de propileno (una tercera fracción de homopolímero de propileno (H-PP3)), prefiriéndose este último.

20 El contenido soluble en frío en xileno (XCS), medido de acuerdo con la norma ISO 6427 (23 °C), de la tercera fracción de polipropileno (PP3) es preferentemente igual a o por debajo del 4,0 % en peso, más preferentemente igual o por debajo del 3,5 % en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 0,8 al 4,0 % en peso, tal como en el intervalo del 0,8 al 3,0 % en peso.

25 Tal como se ha indicado anteriormente, el tercer polipropileno (PP3) tiene el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) más bajo de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), más preferentemente el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) más bajo de las fracciones de polímero presentes en el polipropileno (PP). Por consiguiente, se aprecia que el tercer polipropileno (PP3) tenga un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a igual o por debajo de 20,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 2,0 a igual o por debajo de 19,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 2,0 a igual o por debajo de 18,0 g/10 min.

30 Se pueden obtener resultados especialmente buenos en caso de que estén presentes fracciones individuales en cantidades específicas. Por consiguiente, se prefiere que la cantidad de la fracción de polipropileno que tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a igual o por debajo de 20,0 g/10 min (preferentemente en el intervalo de 2,0 a igual o por debajo de 19,0 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 2,0 a igual o por debajo de 18,0 g/10 min), preferentemente la cantidad de la tercera fracción de polipropileno (PP3), se encuentre en el intervalo del 15,0 al 60,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 20,0 al 40,0 % en peso, basado en la cantidad total del polipropileno (PP), preferentemente basado en la cantidad de las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) en conjunto.

35 Además, se aprecia que la cantidad de la fracción de polipropileno que tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 150,0 a 500,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 150,0 a 450,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 200,0 a 450,0 g/10 min, preferentemente de la primera fracción de polipropileno (PP1), se encuentre en el intervalo del 20,0 al 65,0 % en peso, preferentemente en el intervalo del 35,0 al 55,0 % en peso, basado en la cantidad total del polipropileno (PP),
40 preferentemente basado en la cantidad de las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) en conjunto.

Finalmente, la fracción restante de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), preferentemente la segunda fracción de polipropileno (PP2), está presente en el intervalo del 20,0 al 50,0 % en peso, preferentemente en el intervalo del 25,0 al 45,0 % en peso, basado en la cantidad total del polipropileno (PP), preferentemente basado en la cantidad de las fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) en conjunto.

45 Por consiguiente, en una realización preferida, la relación en peso [PP3/PP1] de la fracción de polipropileno que tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a igual o por debajo de 20,0 g/10 min, preferentemente de la tercera de polipropileno (PP3), y la fracción de polipropileno que tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 150,0 a 500,0 g/10 min, preferentemente de la primera fracción de polipropileno (PP1), se encuentra en el intervalo de 15/85
50 a 75/25, más preferentemente en el intervalo de 25/75 a 55/45.

Se pueden lograr resultados muy buenos en caso de que el polipropileno (PP) comprenda

- (a) del 20,0 al 65,0 % en peso, preferentemente del 35,0 al 55,0 % en peso, del primer polipropileno (PP1),
- (b) del 20,0 al 50,0 % en peso, preferentemente del 25,0 al 45,0 % en peso, del segundo polipropileno (PP2) y

(c) del 15,0 al 60,0 % en peso, preferentemente del 20,0 al 40,0 % en peso, del tercer polipropileno (PP3), basado en la cantidad total de la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3).

5 Preferentemente, el polipropileno (PP) se produce en un proceso de polimerización secuencial, preferentemente tal como se describe con detalle a continuación. Por consiguiente, las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) están en una mezcla íntima, que no se puede obtener mediante mezclado mecánico.

10 Un componente esencial adicional del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en la matriz, es decir, en el polipropileno (PP). Con respecto a los comonómeros usados en el copolímero de propileno elastomérico (EC), se hace referencia a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (HECO). Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende monómeros que se pueden copolimerizar con propileno, por ejemplo, comonómeros, tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular, etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende, especialmente consiste en, monómeros que se pueden copolimerizar con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende, aparte de propileno, unidades que se pueden derivar de etileno y/o 1-buteno. Por tanto, en una realización especialmente preferida, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende unidades que se pueden derivar de etileno y propileno únicamente.

20 Las propiedades del copolímero de propileno elastomérico (EC) influyen principalmente en el contenido soluble en frío en xileno (XCS), así como la fase amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) final. Por tanto, de acuerdo con la presente invención, la fase amorfa (AM) del soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) se considera como el copolímero de propileno elastomérico (EC) del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Tal como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) constituye el componente principal del artículo moldeado por inyección. Por consiguiente, se prefiere especialmente que la fase amorfa (AM) del soluble en frío en xileno (XCS) del artículo moldeado por inyección sea el copolímero de propileno elastomérico (EC) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

30 Por consiguiente, un requisito importante de la presente invención es que el copolímero de propileno elastomérico (EC) tenga un peso molecular promedio en peso bastante alto. Los valores de alta viscosidad intrínseca (IV) reflejan un peso molecular promedio en peso alto. Por tanto, se aprecia que la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o el artículo moldeado por inyección tenga una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la norma ISO 1628-1 (a 135 °C en decalina) de igual o superior a 2,0 dl/g, más preferentemente de igual o superior a 2,4 dl/g, es decir, de 2,5 dl/g, todavía más preferentemente en el intervalo de 2,4 a 5,0 dl/g, es decir, de 2,5 a 5,0 dl/g, tal como en el intervalo de 2,4 a 4,0, es decir, de 2,5 a 4,0 dl/g.

35 El contenido de comonómero, preferentemente el contenido de etileno, dentro del copolímero de propileno elastomérico (EC) es relativamente bajo. Por consiguiente, en una realización preferida, el contenido de comonómero, más preferentemente el contenido de etileno, de la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o del artículo moldeado por inyección es por debajo del 45,0 % en peso, más preferentemente por debajo del 42,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 25,0 al 45,0 % en peso, tal como del 30,0 al 42,0 % en peso.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente

40 (a) del 80,0 al 94,0 % en peso, más preferentemente del 83,0 al 94,0 % en peso, del polipropileno (PP) y (b) del 6,0 al 20,0 % en peso, más preferentemente del 6,0 al 17,0 % en peso, del copolímero elastomérico (EC),

basado en la cantidad total del polipropileno (PP) y el copolímero elastomérico (EC), en el que la cantidad del copolímero elastomérico (EC) corresponde a la cantidad de la fracción amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS).

45 El copolímero de propileno heterofásico (HECO), tal como se define en la presente invención, puede contener hasta el 2,0 % en peso de aditivos, tal como agentes nucleantes y antioxidantes, así como agentes de deslizamiento, agentes antiestáticos y talco. Se pueden lograr resultados especialmente buenos en caso de que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprenda agentes nucleantes.

50 Con respecto a los agentes nucleantes presentes en el copolímero de propileno heterofásico (HECO), se prefiere que el agente nucleante sea un agente α -nucleante, más preferentemente un agente α -nucleante seleccionado entre el grupo que consiste en

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

- (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo C₁-C₈, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden)sorbitol) o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y
- 5 (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis (4,6,-di-terc-butilfenil) fosfato de sodio o aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato], y
- (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, y
- (v) mezclas de los mismos.

Preferentemente, el agente α -nucleante se selecciona entre el grupo (i), tal como benzoato de sodio, (ii) o (iv).

- 10 Típicamente, la cantidad de agente α -nucleante en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es del 0,001 al 1,0 % en peso, más preferentemente del 0,01 al 0,5 % en peso, aún más preferentemente del 0,01 al 0,3 % en peso, basado en la cantidad total del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

- La presente invención también se refiere al uso del copolímero de propileno heterofásico, tal como se ha definido anteriormente, para mejorar la visibilidad de rayado de los artículos moldeados por inyección. Por consiguiente, la
- 15 presente invención se refiere, en particular, al uso de un copolímero de propileno heterofásico (HECO) para mejorar la visibilidad de rayado de los artículos moldeados por inyección, comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO)

- (a) una matriz (M) que es un polipropileno (PP), comprendiendo dicho polipropileno (PP) al menos tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), difiriendo las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) entre sí por el caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, y teniendo al menos una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a 15,0 g/10 min,
- 20

y

(b) un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M), en el que

- 25 (i) dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, de igual o más de 20,0 g/10 min, y
- (ii) la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la norma ISO 1628-1 (a 135 °C en decalina), de igual o superior a 2,0 dl/g,

- 30 en el que la mejora de la visibilidad de rayado se mide sobre placas moldeadas de 150x80x2 mm³ de tamaño que tienen una superficie de alto brillo sobre la que se aplicaron rayaduras a una fuerza de 10 N, indicándose la visibilidad de rayado como la diferencia de la luminancia ΔL entre las áreas no rayadas y las áreas rayadas.

- Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el mismo que el analizado para los artículos moldeados por inyección. Por consiguiente, las realizaciones preferidas analizadas para los artículos moldeados por inyección son igualmente aplicables al uso del copolímero de propileno heterofásico (HECO). La cantidad usada del copolímero de propileno heterofásico (HECO) en el artículo moldeado por inyección para lograr la resistencia al rayado deseada es preferentemente de al menos el 60 % en peso, más preferentemente de al menos el 70 % en peso, todavía más preferentemente de al menos el 90 % en peso, aún más preferentemente de al menos el 95 % en peso, tal como del 95 al 100 % en peso. Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se use como el único polímero en el artículo moldeado por inyección. Por consiguiente, en una realización específica, únicamente se usa el copolímero de propileno heterofásico (HECO) para el artículo moldeado por inyección.
- 35
- 40

Preferentemente, la mejora de la visibilidad de rayado se da en caso de que la visibilidad de rayado de

- 45 (a) la composición usada para la fabricación de artículos moldeados por inyección y que comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO)
- y/o
- (b) el copolímero de propileno heterofásico (HECO) en sí mismo

- medida en las condiciones definidas en la presente invención no sea de más de 0,6, más preferentemente de no más de 0,5, todavía más preferentemente de 0,1 a 0,6, aún más preferentemente de 0,2 a 0,5, tal como de 0,3 a 0,5, siendo los valores unos valores absolutos.
- 50

Más preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención no solo se usa para reducir la resistencia al rayado, tal como se ha definido anteriormente, sino que también se usa para

potenciar la rigidez y/o la resistencia al impacto. La mejora se logra preferentemente en caso de que el artículo moldeado por inyección y/o el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga

- 5 (a) un módulo de tracción medido de acuerdo con la norma ISO 527-2 de al menos 1500 MPa, más preferentemente de al menos 1600 MPa, tal como de al menos 1680 MPa, todavía más preferentemente en el intervalo de 1500 a 3000 MPa, aún más preferentemente de 1600 a 2500 MPa, tal como en el intervalo de 1680 a 2500 MPa,
y/o
(b) una resistencia al impacto, determinada de acuerdo con la norma ISO 179 / 1eA a 23 °C, de al menos 3,0 kJ/m², más preferentemente de al menos 4,0 kJ/m², todavía más preferentemente en el intervalo de 3,0 a 10 50,0 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 4,0 a 15,0 kJ/m²,
y/o
(c) una resistencia al impacto, determinada de acuerdo con la norma ISO 179 / 1eA a -20 °C, de al menos 2,0 kJ/m², más preferentemente de al menos 2,5 kJ/m², todavía más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 15,0 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 2,5 a 10,0 kJ/m².
- 15 El copolímero de propileno heterofásico (HECO), tal como se ha definido anteriormente, se produce preferentemente mediante un proceso de polimerización secuencial, tal como se define más adelante.

Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende una primera fracción de polipropileno (PP1), una segunda fracción de polipropileno (PP2) y una tercera fracción de polipropileno (PP3) se obtiene preferentemente mediante un proceso que comprende las etapas de

- 20 (a1) polimerizar el propileno y, opcionalmente, al menos un etileno y/o la α -olefina C₄ a C₁₂ en un primer reactor (R1) obteniendo la primera fracción de polipropileno (PP1), siendo preferentemente dicha primera fracción de polipropileno (PP1) una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1),
(b1) transferir la primera fracción de polipropileno (PP1) a un segundo reactor (R2),
(c1) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicha primera fracción de polipropileno (PP1) el propileno y, opcionalmente, al menos un etileno y/o la α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo de este modo la segunda fracción de polipropileno (PP2), siendo preferentemente dicha segunda fracción de polipropileno (PP2) una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2), mezclándose la primera fracción de polipropileno (PP1) con la segunda fracción de polipropileno (PP2),
(d1) transferir la mezcla de la Etapa (c1) a un tercer reactor (R3),
30 (e1) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia de la mezcla obtenida en la Etapa (c1) el propileno y, opcionalmente, al menos un etileno y/o la α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo de este modo una tercera fracción de polipropileno (PP3), siendo preferentemente dicha tercera fracción de polipropileno (PP3) una tercera fracción de homopolímero de propileno (H-PP3), formando la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3) el polipropileno (PP),
35 (f1) transferir el polipropileno (PP) a un cuarto reactor (R4) y
(g1) polimerizar en el cuarto reactor (R4) y en presencia del polipropileno (PP) el propileno y al menos un etileno y/o la α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo de este modo un copolímero de propileno elastomérico (EC), formando el polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EC) el copolímero de propileno heterofásico (HECO),
40 o
(a2) polimerizar el propileno y, opcionalmente, al menos un etileno y/o la α -olefina C₄ a C₁₂ en un primer reactor (R1) obteniendo la primera fracción de polipropileno (PP1),
(b2) transferir la primera fracción de polipropileno (PP1) a un segundo reactor (R2),
(c2) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicha primera fracción de polipropileno (PP1) el propileno y, opcionalmente, al menos un etileno y/o la α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo de este modo la tercera fracción de polipropileno (PP3), mezclándose la primera fracción de polipropileno (PP1) con la tercera fracción de polipropileno (PP3),
45 (d2) transferir la mezcla de la Etapa (c2) a un tercer reactor (R3),
(e2) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia de la mezcla obtenida en la Etapa (c2) el propileno y, opcionalmente, al menos un etileno y/o la α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo de este modo una segunda fracción de polipropileno (PP2), formando la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3) el polipropileno (PP),
50 (f2) transferir el polipropileno (PP) a un cuarto reactor (R4) y
(g2) polimerizar en el cuarto reactor (R4) y en presencia del polipropileno (PP) el propileno y al menos un etileno y/o la α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo de este modo un copolímero de propileno elastomérico (EC), formando el polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EC) el copolímero de propileno heterofásico (HECO).
55

Preferentemente, entre el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) y, opcionalmente, entre el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4), se vaporizan instantáneamente los monómeros.

En cuanto a las realizaciones preferidas del copolímero de propileno heterofásico (HECO), el polipropileno (PP), la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3), así como en cuanto al copolímero elastomérico (EC), se hace referencia a las definiciones proporcionadas anteriormente.

- 5 La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que el polipropileno se produce en al menos cuatro reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente proceso comprende al menos un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), un tercer reactor (R3) y un cuarto reactor (R4). La expresión "reactor de polimerización" indicará que se produce la polimerización principal. Por tanto, en caso de que el proceso consista en cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso global comprenda, por ejemplo, una etapa de polimerización previa en un reactor de polimerización previa. El término "consiste/n en" es únicamente una formulación de cierre en vista de los principales reactores de polimerización.

- 15 El primer reactor (R1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque para procesamiento discontinuo agitado continuo o simple o reactor de bucle que funcione a granel o de suspensión. A granel significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60 % de monómero (p/p). De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (a granel) (LR).

- 20 El segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o mezclado mecánicamente. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido mecánicamente agitado con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa sea un reactor de tipo lecho fluidizado preferentemente con un agitador mecánico.

- 25 Por tanto, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, en cuanto al presente proceso, se usan al menos cuatro, preferentemente cuatro reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y un tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3) conectados en serie. Si resulta necesario, se coloca un reactor de polimerización previa antes del reactor de suspensión (SR).

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

Un proceso de fase gaseosa en suspensión adecuado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

- 35 Preferentemente, en el presente proceso para la producción del copolímero de propileno heterofásico (HECO), tal como se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), de la Etapa (a) pueden ser de la siguiente manera:

- 40 – la temperatura se encuentra dentro del intervalo de 50 °C a 110 °C, preferentemente de entre 60 °C y 100 °C, más preferentemente entre 68 y 95 °C,
 – la presión se encuentra dentro del intervalo de 2 MPa (20 bares) a 8 MPa (80 bares), preferentemente entre 4 MPa (40 bares) a 7 MPa (70 bares),
 – el hidrógeno puede añadirse para el control de la masa molar de una manera *per se* conocida.

Posteriormente, la mezcla de reacción de la Etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la Etapa (c), por lo que las condiciones en la Etapa (c) son preferentemente de la siguiente manera:

- 45 – la temperatura se encuentra dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente de entre 60 °C y 100 °C,
 – la presión se encuentra dentro del intervalo de 0,5 MPa (5 bares) a 5 MPa (50 bares), preferentemente entre 1,5 MPa (15 bares) a 3,5 MPa (35 bares),
 – el hidrógeno puede añadirse para el control de la masa molar de una manera *per se* conocida.

- 50 Las condiciones en el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4), preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y el tercer reactor de fase gaseosa (GPR-4) son similares a las del segundo reactor (R2).

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

En una realización del proceso para la producción del polipropileno, el tiempo de residencia en el reactor a granel, por ejemplo, de bucle, se encuentra en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo, de 0,15 a 1,5 horas, y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será, en general, de 0,2 a 6,0 horas, tal como de 0,5 a 4,0 horas.

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

Preferentemente, el proceso comprende también una polimerización previa con el sistema de catalizador, tal como se describe con más detalle más adelante, que comprende un procatalizador Ziegler-Natta, un donador externo y, opcionalmente, un cocatalizador.

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

La reacción de polimerización previa se realiza típicamente a una temperatura de 10 a 60 °C, preferentemente de 15 a 50 °C y más preferentemente de 20 a 45 °C.

- 15 La presión en el reactor de polimerización previa no es crítica, pero debe ser lo suficientemente alta como para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por tanto, la presión puede ser de 2 (20) a 10 MPa (100 bares), por ejemplo, de 3 (30) a 7 MPa (70 bares).

- 20 Los componentes de catalizador se introducen todos preferentemente en la etapa de polimerización previa. Sin embargo, cuando el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se pueden alimentar por separado, resulta posible que solo una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de polimerización previa y la parte restante en las etapas de polimerización posteriores. Asimismo, en tales casos, resulta necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de polimerización previa que se obtiene una reacción de polimerización suficiente en el mismo.

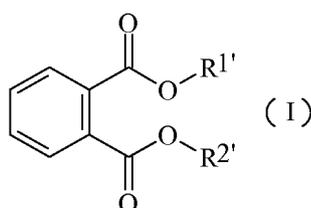
- 25 Resulta posible añadir otros componentes también a la etapa de polimerización previa. Por tanto, se puede añadir hidrógeno a la etapa de polimerización previa para controlar el peso molecular del prepolímero, tal como se conoce en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

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

- 30 De acuerdo con la invención, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene mediante un proceso de polimerización de múltiples etapas, tal como se han descrito anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador que comprende, como componente (i), un procatalizador Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

El procatalizador usado de acuerdo con la invención se prepara mediante

- 35 a) la reacción de un aducto solidificado en emulsión o cristalizado por pulverización de $MgCl_2$ y un alcohol C_1-C_2 con $TiCl_4$
 b) la reacción del producto de la Etapa a) con un dialquiltalato de la Fórmula (I)



- 40 en la que $R^{1'}$ y $R^{2'}$ son, independientemente, al menos un alquilo C_5 en las condiciones en las que se produce una transesterificación entre dicho alcohol C_1 a C_2 y dicho dialquiltalato de la Fórmula (I) para formar el donador interno

- c) el lavado del producto de la Etapa b) o
 d) opcionalmente, la reacción del producto de la Etapa c) con $TiCl_4$ adicional.

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

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

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

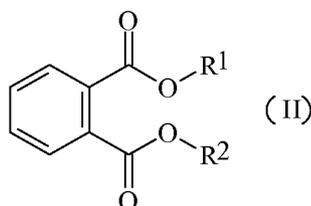
10 En la siguiente etapa, el aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión de la Fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es metilo o etilo, preferentemente etilo, y n es de 1 a 6, se pone en contacto con $TiCl_4$ para formar un portador titanizado, seguido de las etapas de

- adición a dicho portador titanizado de

- 15 (i) un dialquiltalato de la Fórmula (I) con $R^{1'}$ y $R^{2'}$ que son independientemente al menos un alquilo C_5 , tal como al menos un alquilo C_8 , o preferentemente
- (ii) un dialquiltalato de la Fórmula (I) con $R^{1'}$ y $R^{2'}$ que son independientemente el mismo o que es al menos un alquilo C_5 , tal como al menos un alquilo C_8 , o más preferentemente
- 20 (iii) un dialquiltalato de la Fórmula (I) seleccionado entre el grupo que consiste en propilhexiltalato (PrHP), dioctiltalato (DOP), di-iso-deciltalato (DIDP) y ditrideciltalato (DTDP), aún más preferentemente el dialquiltalato de la Fórmula (I) es un dioctiltalato (DOP), tal como di-iso-octiltalato o dietilhexiltalato, en particular, dietilhexiltalato,

para formar un primer producto,

- 25 • sometimiento de dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, hasta una temperatura de por encima de $100\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente entre 100 y $150\text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente entre 130 y $150\text{ }^\circ\text{C}$, de tal manera que dicho metanol o etanol se transesterifica con dichos grupos éster de dicho dialquiltalato de la Fórmula (I) para formar preferentemente al menos el 80 % en moles, más preferentemente el 90 % en moles, lo más preferentemente el 95 % en moles, de un dialquiltalato de la Fórmula (II)



con R^1 y R^2 que son metilo o etilo, preferentemente etilo, el dialquiltalato de la Fórmula (II) que es el donador interno y

- 30 • recuperación de dicho producto de transesterificación como composición de procatalizador (componente (i)).

El aducto de la Fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, se fusiona en una realización preferida y, a continuación, la masa fusionada se inyecta preferentemente mediante un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, por lo que el aducto se cristaliza hasta dar una forma morfológicamente ventajosa, tal como, por ejemplo, se describe en el documento WO 87/07620.

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

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

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

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

Preferentemente, el procatalizador usado de acuerdo con la invención contiene el 2,5 % en peso de titanio como máximo, preferentemente el 2,2 % en peso como máximo y más preferentemente el 2,0 % en peso como máximo.

Su contenido donador es preferentemente entre el 4 y el 12 % en peso y más preferentemente entre el 6 y el 10 % en peso.

Más preferentemente, el procatalizador usado de acuerdo con la invención se ha producido mediante el uso de etanol como alcohol y dioctilftalato (DOP) como dialquilftalato de la Fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto donador interno.

Todavía más preferentemente, el catalizador usado de acuerdo con la invención es el catalizador descrito en la sección de ejemplos; especialmente con el uso de dioctilftalato como dialquilftalato de la Fórmula (I).

En cuanto a la producción del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la invención, el sistema de catalizador usado comprende preferentemente, además del procatalizador Ziegler-Natta especial, un cocatalizador organometálico componente (ii).

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

El componente (iii) del sistema de catalizador usado es un donador externo representado por la Fórmula (III)



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

En particular, se prefiere que R^5 se seleccione entre el grupo que consiste en iso-propilo, isobutilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferentemente, el donador externo se selecciona entre el grupo que consiste en dietilaminotrietoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$, dicitlopentil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclo-pentilo})_2]$, diisopropil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ y mezclas de los mismos.

En una realización adicional, el procatalizador Ziegler-Natta se puede modificar mediante la polimerización de un compuesto de vinilo en presencia del sistema de catalizador, que comprende el procatalizador Ziegler-Natta especial (componente (i)), un donador externo (componente (iii)) y, opcionalmente, un cocatalizador (componente (iii)), compuesto de vinilo que tiene la Fórmula (IV):



en la que R^3 y R^4 forman en conjunto un anillo aromático, saturado o insaturado de 5 o 6 elementos o, independientemente, representan un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se usa para la preparación del copolímero de propileno heterofásico de acuerdo con la presente invención. El compuesto de vinilo polimerizado puede actuar como agente α -nucleante.

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

Los aditivos indicados anteriormente se añaden posteriormente al copolímero de propileno heterofásico (HECO), que se recoge del reactor final de la serie de reactores. Preferentemente, estos aditivos se mezclan en la composición antes de o durante el proceso de extrusión en un proceso de formación de compuestos de una etapa. Como alternativa, se puede formular una mezcla madre, en la que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se mezcla en primer lugar con solo algunos de los aditivos.

En cuanto al mezclado, se puede usar un aparato de mezclado o de formación de compuestos convencional, por ejemplo, una mezcladora Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una amasadora Bussco o una extrusora de doble husillo. Los materiales de polímero recuperados de la extrusora están normalmente en forma de pellas. A continuación, estas pellas preferentemente se procesan adicionalmente, por ejemplo, mediante moldeo por inyección para generar los artículos moldeados por inyección de acuerdo con la presente invención.

En cuanto a la producción de los artículos moldeados por inyección, se hace referencia, por ejemplo, al "Polypropylene Handbook" de Nello Pasquini, 2.^a edición, Hanser.

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

Ejemplos

A. Métodos de medición

5 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los siguientes ejemplos, a menos que se defina lo contrario. **Cálculo** del contenido de comonomero de la segunda fracción de polipropileno (PP2):

$$\frac{C(R2) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2)$$

en el que

- w(PP1) es la fracción en peso de la primera fracción de polipropileno (PP1), es decir, el producto del primer reactor (R1),
- w(PP2) es la fracción en peso de la segunda fracción de polipropileno (PP2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),
- C(PP1) es el contenido de comonomero [en % en peso] de la primera fracción de polipropileno (PP1), es decir, del producto del primer reactor (R1),
- C(R2) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- C(PP2) es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] del segundo polipropileno (PP2).

Cálculo del contenido soluble en frío en xileno (XCS) de la segunda fracción de polipropileno (PP2):

$$\frac{XS(R2) - w(PP1) \times XS(PP1)}{w(PP2)} = XS(PP2)$$

10

en el que

- w(PP1)) es la fracción en peso de la primera fracción de polipropileno (PP1), es decir, el producto del primer reactor (R1),
- w(PP2) es la fracción en peso de la segunda fracción de polipropileno (PP2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),
- XS(PP1) es el contenido soluble en frío en xileno (XCS) [en % en peso] de la primera fracción de polipropileno (PP1), es decir, del producto del primer reactor (R1),
- XS(R2) es el contenido soluble en frío en xileno (XCS) [en % en peso] del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- XS(PP2) es el contenido soluble en frío en xileno (XCS) calculado [en % en peso] de la segunda fracción de polipropileno (PP2).

Cálculo del caudal de fusión MFR₂ (230 °C) de la segunda fracción de polipropileno (PP2):

$$MFR(PP2) = 10 \left[\frac{\log(MFR(R2)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]$$

15 en el que

- w(PP1) es la fracción en peso de la primera fracción de polipropileno (PP1), es decir, el producto del primer reactor (R1),
- w(PP2) es la fracción en peso de la segunda fracción de polipropileno (PP2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),
- MFR(PP1) es el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] de la primera fracción de polipropileno (PP1), es decir, del producto del primer reactor (R1),

- MFR(R2) es el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- MFR(PP2) es el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) calculado [en g/10 min] de la segunda fracción de polipropileno (PP2).

Cálculo del contenido de comonomero de la tercera fracción de polipropileno (PP3):

$$\frac{C(R3) - w(R2) \times C(R2)}{w(PP3)} = C(PP3)$$

en el que

- w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- w(PP3) es la fracción en peso de la tercera fracción de polipropileno (PP3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
- C(R2) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- C(R3) es el contenido de comonomero [% en peso] del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3),
- C(PP3) es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] de la tercera fracción de polipropileno (PP3).

Cálculo del contenido soluble en frío en xileno (XCS) de la tercera fracción de polipropileno (PP3):

$$\frac{XS(R3) - w(R2) \times XS(R2)}{w(PP3)} = XS(PP3)$$

5

en el que

- w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- w(PP3) es la fracción en peso de la tercera fracción de polipropileno (PP3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
- XS(R2) es el contenido soluble en frío en xileno (XCS) [en % en peso] del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- XS(R3) es el contenido soluble en frío en xileno [% en peso] del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3),
- XS(PP3) es el contenido soluble en frío en xileno (XCS) calculado [en % en peso] de la tercera fracción de polipropileno (PP3).

Cálculo del caudal de fusión MFR₂ (230 °C) de la tercera fracción de polipropileno (PP3):

$$MFR(PP3) = 10 \left[\frac{\log(MFR(R3)) - w(R2) \times \log(MFR(R2))}{w(PP3)} \right]$$

en el que

- w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- w(PP3) es la fracción en peso de la tercera fracción de polipropileno (PP3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
- MFR(R2) es el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1) y la segunda fracción de polipropileno (PP2),
- MFR(R3) es el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción de polipropileno (PP1), la segunda fracción de polipropileno (PP2) y la tercera fracción de polipropileno (PP3),

MFR(PP3) es el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) calculado [en g/10 min] de la tercera fracción de polipropileno (PP3).

Mediciones por espectroscopía de RMN:

Los espectros ¹³C-RMN de polipropilenos se registraron en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130 °C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d6 (90/10 en p/p). En cuanto al análisis de pentadas, la asignación se realiza de acuerdo con los métodos descritos en la literatura: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō y T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988)) y Chujo R, et al, Polymer 35 339 (1994).

La medición de RMN se usó para la determinación de la concentración de pentadas en mmmm de una manera bien conocida en la técnica.

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

Caudal de fusión (MFR₂)

Se midieron los caudales de fusión con una carga de 2,16 kg (MFR₂) a 230 °C. El caudal de fusión es esa cantidad de polímero en gramos que el aparato de ensayo normalizado según la norma ISO 1133 extruye en 10 minutos a una temperatura de 230 °C con una carga de 2,16 kg. El **contenido de comonomero en polietileno** se midió de una manera conocida basándose en la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-RMN, usando un espectrómetro Nicolet Magna 550 IR junto con el software Nicolet Omnic FTIR.

Las películas que tenían un espesor de aproximadamente 250 µm se moldearon por compresión a partir de las muestras. Se prepararon películas similares a partir de las muestras de calibración que tenían un contenido conocido del comonomero. El contenido de comonomero se determinó a partir del espectro del intervalo de número de onda de 1430 a 1100 cm⁻¹. La absorbancia se mide como la altura del pico mediante la selección del denominado momento basal corto o largo o ambos. El momento basal corto se extiende en aproximadamente 1410 - 1320 cm⁻¹ a través de los puntos mínimos y el momento basal largo aproximadamente entre 1410 y 1220 cm⁻¹. Resulta necesario realizar, de manera específica, las calibraciones para cada tipo de momento basal. Asimismo, el contenido de comonomero de la muestra no conocida necesita encontrarse dentro del intervalo del contenido de comonomero de las muestras de calibración.

Los **solubles en xileno (XCS, % en peso)**: el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; 1ª edición; 01-07-2005.

El **contenido amorfo (AM)** se mide mediante la separación de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) anterior y la precipitación de la parte amorfa con acetona. El precipitado se filtró y se secó en un horno de vacío a 90 °C.

$$AM\% = \frac{100 \times m1 \times v0}{m0 \times v1}$$

en el que

"% de AM" es la fracción amorfa,
 "m0" es la cantidad de polímero inicial (g)
 "m1" es el peso del precipitado (g)
 "v0" es el volumen inicial (ml)
 "v1" es el volumen de la muestra analizada (ml)

La **viscosidad intrínseca** se mide de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a

135 °C).

- La **temperatura de fusión T_m** , **temperatura de cristalización T_c** , se mide con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de 5-10 mg. Se obtuvieron tanto curvas de cristalización como de fusión durante las exploraciones de enfriamiento y calentamiento de 10 °C/min entre 30 °C y 225 °C. Las temperaturas de cristalización y de fusión se tomaron como los picos de endotermias y exotermias.

Asimismo, la entalpía de fusión y cristalización (**Hm y Hc**) se midieron mediante el método de DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3.

- Vicat B:** la Vicat B se mide de acuerdo con la norma ISO 306 (50 N) usando muestras para ensayo moldeadas por inyección, tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm). La Vicat B es la temperatura a la que la muestra para ensayo se penetra hasta una profundidad de 1 mm mediante una aguja de punta plana con una sección transversal circular o cuadrada de 1 mm cuadrado, con una carga de 1000 gm.

El **módulo de tracción** se mide de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad de cruceta = 50 mm/min; 23 °C) usando las muestras para ensayo moldeadas por inyección, tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, 4 mm de espesor).

- Módulo de flexión:** el módulo de flexión se determinó en 3 puntos de flexión a 23 °C de acuerdo con la norma ISO 178 sobre barras de ensayo de 80x10x4 mm³ moldeadas por inyección en línea con la norma EN ISO 1873-2.

La resistencia al **impacto Charpy con muescas** se determina de acuerdo con la norma ISO 179 / 1eA a 23 °C y a -20 °C mediante el uso de muestras para ensayo moldeadas por inyección, tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

- La **fracción extraíble de hexano** se determinó de acuerdo con un método de la FDA (registro federal, título 21, Capítulo 1, parte 177, sección 1520, s. Anexo B). Se extrajo una muestra de 1 g de una película colada de 100 µm de espesor (producida sobre una línea de película colada monocapa con una temperatura de fusión de 220 °C y una temperatura de rodillo de enfriamiento de 40 °C) a 50 °C en 400 ml de n-hexano durante 2 horas y, a continuación, se filtró sobre un papel de filtro n.º 41. A continuación, se evaporó el filtrado y se pesó el residuo total como una medida de la fracción extraíble de n-hexano.

Visibilidad de rayado

A fin de determinar la visibilidad de rayado, se usó una cortadora de tramas cruzadas modelo 420P, fabricada por Erichsen. En cuanto a los ensayos, se usaron placas de 150*80*2 mm³, que tenían una superficie de alto brillo y se moldearon según la norma ISO 1873-2.

- El período mínimo entre el moldeo por inyección de muestras para ensayo y el ensayo de rayado fue de 7 días.

- En cuanto al ensayo, las muestras para ensayo se sujetaron en un aparato adecuado, tal como se ha descrito anteriormente. Se aplicaron rayaduras a una fuerza de 5 y 10 N, respectivamente, usando un bolígrafo de metal cilíndrico con un extremo en forma de bola (radio = 0,5 mm ± 0,01). Se usó una velocidad de cortado de 1000 mm/min. Se pusieron un mínimo de 20 rayaduras paralelas entre sí a una carga de 5 N y 10 N, respectivamente, con una distancia de 2 mm. La aplicación de las rayaduras se repitió perpendicularmente entre sí, de tal manera que el resultado fue una pantalla de rayado. La dirección de rayado debe ser unidireccional.

- La visibilidad de rayado se indica como el valor absoluto de la diferencia de la luminancia ΔL entre las áreas no rayadas y las áreas rayadas. Los valores de ΔL se midieron usando un espectrofotómetro que cumple con los requisitos de acuerdo con la norma DIN 5033. Fuente de luz para la cuantificación de AL D65/10°, midiendo el diámetro de apertura: 30 mm. Los valores de ΔL medidos deben estar por debajo de un máximo de 1,5.

Se puede encontrar una descripción de ensayo detallada del método de ensayo (método de cortadora de tramas cruzadas de Erichsen) en el artículo "Evaluation of scratch resistance in multiphase PP blends" de Thomas Koch y Doris Machl, publicado en POLYMER TESTING 26 (2007), págs. 927-936.

B. Ejemplos

- El catalizador usado en el proceso de polimerización, por ejemplo, E1, se ha producido de la siguiente manera: en primer lugar, se suspendieron 0,1 mol de MgCl₂ x 3 EtOH en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió hasta la temperatura de -15 °C y se añadieron 300 ml de TiCl₄ en estado frío al tiempo que se mantuvo la temperatura a dicho nivel. Después, la temperatura de la suspensión se aumentó

- lentamente hasta 20 °C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de dioctilftalato (DOP) a la suspensión. Después de la adición de ftalato, se elevó la temperatura hasta 135 °C durante 90 minutos y se dejó reposar la suspensión durante 60 minutos. Después, se añadieron otros 300 ml de TiCl₄ y se mantuvo la temperatura a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, se filtró el catalizador del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C.
- 5 Después, 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 EP491566, EP591224 y EP586390. Se usó trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador y dietilaminotrietoxisilano [Si(OCH₂CH₃)₃(N(CH₂CH₃)₂)] como donador. La relación de aluminio respecto a donador se indica en la Tabla 1. Antes de la polimerización, se polimerizó
- 10 previamente el catalizador con ciclohexano de vinilo en una cantidad para lograr una concentración de 200 ppm de poli(ciclohexano de vinilo) (PVCH) en el polímero final. El respectivo proceso se describe en los documentos EP 1 028 984 y EP 1 183 307.

El polímero se produjo en una planta piloto Borstar con un reactor de polimerización previa, un reactor de bucle de suspensión y tres reactores de fase gaseosa.

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

Parámetro	unidad	IE
Polimerización previa		
temperatura	[°C]	30
presión	[kPa]	5300
relación de Al/donador	[mol/mol]	15
tiempo de residencia	[h]	0,5
Bucle		
temperatura	[°C]	70
presión	[kPa]	5500
tiempo de residencia	[h]	0,5
relación de H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	28
GPR 1		
temperatura	[°C]	80
presión	[kPa]	2000
tiempo de residencia	[h]	1,5
relación de H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	194
GPR 2		
temperatura	[°C]	90
presión	[kPa]	2200
tiempo de residencia	[h]	1,7
relación de C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	5,5
relación de H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	25
GPR 3		
temperatura	[°C]	75
presión	[kPa]	2000
tiempo de residencia	[h]	1,0
relación de H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	90
relación de C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	450

Tabla 2: Propiedades del copolímero de propileno heterofásico (HECO)/IE en bucle, GPR1, GPR2, GPR 3

		IE
Bucle		
división	[% en peso]	26,5
MFR ₂	[g/10 min]	234
XCS	[% en peso]	1,9
Mw	[kg/mol]	91
GPR1		
división	[% en peso]	30
MFR ₂ de PP preparado en GPR1	[g/10 min]	90
MFR ₂ de GPR1	[g/10 min]	141
XCS de PP preparado en GPR1	[% en peso]	1,5
XCS de GPR1	[% en peso]	1,7
GPR2		
división	[% en peso]	26,5
MFR ₂ preparado en GPR2	[g/10 min]	18
MFR ₂ de GPR2	[g/10 min]	74
XCS de PP preparado en GPR2	[% en peso]	2,6
XCS de GPR2	[% en peso]	2
Mn de matriz		27
Mw de matriz		136
MWD de matriz		5,1
GPR3		
división	[% en peso]	17
MFR ₂ de GPR3	[g/10 min]	31
IV(AM)	[dl/g]	2,6
C2(AM)	[% en peso]	39
C2 de GPR	[% en peso]	6,5
XCS de GPR3	[% en peso]	16,1

Tabla 3: Propiedades de los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO)

		IE	CE
MFR ₂	[g/10 min]	31	20
Módulo de tracción	[MPa]	1700	1300
Módulo de flexión	[MPa]	1600	-
Vicat B	[°C]	80	-
NIS (23 °C)	[kJ/m ²]	6,8	7,5
NIS (-20 °C)	[kJ/m ²]	3,5	3,5
Tm	[°C]	165	163

ES 2 690 309 T3

		IE	CE
T _c	[°C]	129	127
Solubles de hexano	[% en peso]	2,3	-
Visibilidad de rayado ΔL (5 N)	[-]	0,1	0,2
Visibilidad de rayado ΔL (10 N)	[-]	0,4	0,7
CE es el copolímero de polipropileno comercial "BF335SA" de Borealis AG			

REIVINDICACIONES

1. Artículo moldeado por inyección que comprende al menos el 60 % en peso de un copolímero de propileno heterofásico (HECO), comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO)

(a) una matriz (M) que es un polipropileno (PP), comprendiendo dicho polipropileno (PP) al menos tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), difiriendo las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) entre sí por el caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, y teniendo al menos una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min,

y

(b) un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M), en el que

(i) dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, de igual o más de 20,0 g/10 min y

(ii) la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la norma ISO 1628-1 (a 135 °C en decalina), de igual o superior a 2,0 dl/g,

en el que el artículo moldeado por inyección es una carcasa o un balde.

2. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el artículo moldeado por inyección es una carcasa, tal como las carcasas para electrodomésticos o las carcasas para los productos de cuidado personal,

que tiene un espesor de pared de no más de 5 mm.

3. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el polipropileno (PP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

(a) un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 30,0 a 500,0 g/10 min,

y/o

(b) una distribución de peso molecular (MWD) de igual o menos que 8,0.

4. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno (PP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

(a) un contenido de comonomero igual o por debajo del 1,0 % en peso,

y/o

(b) una fracción soluble en frío en xileno (XCS), medida de acuerdo con la norma ISO 6427 (23 °C) de igual o por debajo del 3,5 % en peso.

5. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción de polipropileno con el caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min, es la fracción de polipropileno con el caudal de fusión MFR₂ (230 °C) más bajo de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), preferentemente de todas las fracciones de polipropileno presentes, del polipropileno (PP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

6. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que

(a1) una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min,

y

(b1) otra de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 150,0 a 500,0 g/10 min, preferentemente

(a1) la tercera fracción de polipropileno (PP3) tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min,

y

(b1) la primera fracción de polipropileno (PP1) tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 150,0 a 500,0 g/10 min.

7. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción de polipropileno restante de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), preferentemente la

segunda fracción de polipropileno (PP2), tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de por encima de 20,0 a 300,0 g/10 min.

8. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que todas las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) son homopolímeros de propileno.

5 9. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) tiene un contenido soluble en frío en xileno (XCS) de igual o por debajo del 4,0 % en peso.

10. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que

10 (a) la cantidad de la fracción de polipropileno que tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min, preferentemente la cantidad de la tercera fracción de polipropileno (PP3), se encuentra en el intervalo del 15,0 al 60,0 % en peso basado en la cantidad total del polipropileno (PP),

15 y/o
(b) la cantidad de la fracción de polipropileno que tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 150,0 a 500,0 g/10 min, preferentemente de la primera fracción de polipropileno (PP1) se encuentra en el intervalo del 20,0 al 65,0 % en peso basado en la cantidad total del polipropileno (PP).

20 11. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en peso [PP3/PP1] de la fracción de polipropileno que tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min, preferentemente de la tercera de polipropileno (PP3), y la fracción de polipropileno que tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 150,0 a 500,0 g/10 min, preferentemente de la primera fracción de polipropileno (PP1), se encuentra en el intervalo de 15/85 a 75/25.

12. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que

25 (a) los comonómeros del copolímero elastomérico (EC) son etileno y/o al menos una α -olefina C₄ a C₁₀,
y/o
(b) la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de comonómero de por debajo del 45,0 % en peso.

30 13. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

(a) un contenido de comonómero igual o por debajo del 10,0 % en peso,
y/o
(b) una fracción soluble en frío en xileno (XCS), medida de acuerdo con la norma ISO6427 (23 °C) de igual o por
35 debajo del 20,0 % en peso,
y/o
(c) solubles de hexano, medidos de acuerdo con la FDA, de por debajo del 3,6 % en peso,
y/o
(d) una resistencia térmica, medida de acuerdo con la Vicat B, de más de 78 °C.

40 14. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende

(a) del 80,0 al 94,0 % en peso del polipropileno (PP) y
(b) del 6,0 al 20,0 % en peso del copolímero elastomérico (EC),

45 basado en la cantidad total del polipropileno (PP) y el copolímero elastomérico (EC), en el que la cantidad del copolímero elastomérico (EC) corresponde a la cantidad de la fracción amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS).

15. Artículo moldeado por inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno (PP) comprende

50 (a) del 20,0 al 65,0 % en peso de la primera fracción de polipropileno (PP1),
(b) del 20,0 al 50,0 % en peso de la segunda fracción de polipropileno (PP2) y
(c) del 15,0 al 60,0 % en peso de la tercera fracción de polipropileno (PP3),

basado en la cantidad total del primer polipropileno (PP1), el segundo polipropileno (PP2) y el tercer polipropileno (PP3).

5 16. Uso de un copolímero de propileno heterofásico (HECO) para mejorar la visibilidad de rayado de artículos moldeados por inyección seleccionados entre una carcasa y un balde, comprendiendo dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO)

10 (a) una matriz (M) que es un polipropileno (PP), comprendiendo dicho polipropileno (PP) al menos tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3), difiriendo las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) entre sí por el caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, y teniendo al menos una de las tres fracciones de polipropileno (PP1), (PP2) y (PP3) un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min,

y

(b) un copolímero de propileno elastomérico (EC) dispersado en dicha matriz (M), en el que

15 (i) dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un caudal de fusión MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, de igual o más de 20,0 g/10 min y

(ii) la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la norma ISO 1628-1 (a 135 °C en decalina), de igual o superior a 2,0 dl/g,

en el que

20 la mejora de la visibilidad de rayado se mide sobre placas moldeadas de 150*80*2 mm³ que tienen una superficie de alto brillo sobre la que se aplicaron rayaduras a una fuerza de 10 N, indicándose la visibilidad de rayado como la diferencia de la luminancia ΔL entre las áreas no rayadas y las áreas rayadas.

17. Uso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que los artículos moldeados por inyección comprenden al menos el 60 % en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO).