

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 593**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2015 PCT/EP2015/073958**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2016 WO16066447**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2015 E 15783988 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 3212712**

54 Título: **Polipropileno heterofásico con un balance mejorado de rigidez/resistencia al impacto con respecto a la perforación**

30 Prioridad:

27.10.2014 EP 14190438

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

18.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;
LESKINEN, PAULI;
LILJA, JOHANNA;
GAHLEITNER, MARKUS y
BRAUN, JULIANE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 700 593 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polipropileno heterofásico con un balance mejorado de rigidez/resistencia al impacto con respecto a la perforación

La presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásica que tiene alta fluidez y rigidez en combinación con un buen desempeño al impacto. Además, la presente invención también está dirigida a un artículo hecho de la composición de polipropileno de la invención; particularmente, una película, un artículo extrudido, moldeado por soplado o moldeado por inyección. Finalmente, la presente invención también está dirigida al uso de la composición de polipropileno de la invención para la fabricación de películas, artículos extrudidos, moldeados por soplado o moldeados por inyección, tales como fundas y bolsas, embalaje de transporte y contenedores de embalaje con paredes delgadas, artículos domésticos, así como también componentes para exteriores e interiores de vehículos, tales como tableros de instrumentos, revestimientos de puertas, consolas, parachoques y embellecedores.

Antecedentes

En diferentes aplicaciones exigentes se usan de manera creciente los polímeros tales como el polipropileno. Al mismo tiempo, existe una búsqueda continua de polímeros hechos a la medida que cumplan los requisitos de estas aplicaciones. Las exigencias pueden ser desafiantes, puesto que muchas propiedades de un polímero se encuentran interrelacionadas directa o indirectamente; es decir, mejorar una propiedad específica puede llevarse a cabo solamente a expensas de otra propiedad. La rigidez puede mejorarse, por ejemplo, incrementando la cristalinidad y/o la cantidad relativa de homopolímero dentro de la composición. Como consecuencia, el material se vuelve más frágil, lo cual da lugar a malas propiedades de impacto. Se conoce que la resistencia al impacto del polipropileno puede mejorarse dispersando una fase de caucho dentro de la matriz del polímero, obteniendo de esta manera una composición de polipropileno heterofásica.

Tales copolímeros de propileno heterofásicos comprenden una matriz que es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno aleatorio en el cual está dispersada una fase amorfa que contiene un caucho de copolímero de propileno (elastómero). Por lo tanto, la matriz de polipropileno contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el elastómero. El término inclusión indica que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico; dichas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza de barrido o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Además, el propileno heterofásico puede contener hasta cierta medida un polietileno cristalino que es un producto de una reacción secundaria que se obtiene por medio de la preparación del copolímero de propileno heterofásico. Tal polietileno cristalino se encuentra presente como inclusión de la fase amorfa debido a razones termodinámicas.

Una aplicación de tales composiciones de polipropileno heterofásica es su uso como material de embalaje. En este segmento del mercado, la reducción de precios y el aligeramiento del peso es una necesidad del mercado, puesto que esto permite ahorros de energía y de material. Con el fin de proporcionar un material equipado con estas características, necesita desarrollarse un material de alta rigidez con buenas propiedades de impacto. La alta rigidez permite espesores de pared más bajos. Además, es posible una reducción del tiempo de ciclo puesto que se logra una determinada rigidez necesaria para desmoldar el espécimen en tiempos de enfriamiento más breves. Sin embargo, el desempeño de impacto que determina el desempeño de la aplicación, tal como la altura de caída, necesita permanecer a un alto nivel. Adicionalmente, los materiales deberían mostrar alta fluidez. De otra manera no es posible un moldeado por inyección del espécimen con un espesor de pared delgado. Materiales de alto flujo generalmente muestran alta rigidez debido a cadenas poliméricas más cortas que tienen una alta estereoregularidad. Sin embargo, el desempeño en el impacto se vuelve reducido debido a cadenas de polímero más cortas que forman una cantidad más baja de entrelazamientos de cadena.

Se conoce además que incrementar la fluidez (por ejemplo, mediante tratamiento con peróxido post-reactor, que también se llama visco-reducción) usualmente da lugar a una reducción de la rigidez debido a la degradación oxidativa de la matriz de polipropileno. Especialmente en el caso de polipropilenos heterofásicos que tienen una fase elastomérica rica en propileno, el tratamiento con peróxido también afecta la resistencia al impacto de una manera negativa por la degradación de las cadenas del polímero en la fase elastomérica.

En la publicación WO 2006125720 A1 se divulga una composición de polipropileno que comprende 65-77 % en peso de un copolímero de propileno cristalino, 8 a menos de 13 % en peso de un copolímero elastomérico y 10 a 23 % en peso de polietileno. La composición exhibe un valor de módulo de flexión superior a 1300 MPa, un buen blanqueamiento frente al tensionamiento y un valor de resistencia al impacto Izod a 23 °C superior a 14 kJ/m² y uno a -20 °C de al menos 5 kJ/m². Aquí se presentan solamente materiales de capacidad de tratamiento limitada, es decir con una velocidad de flujo de masa fundida (230°C/2.16kg) hasta de 2.0, y el contenido de polietileno bastante alto excluye el uso de visoreducción.

La publicación EP 2 452 976 A1 divulga un copolímero de propileno heterofásico con una matriz de homopolímero de propileno y un copolímero de propileno elastomérico dispersado en dicha matriz, el cual muestra una alta rigidez a una resistencia aceptable al impacto de probetas entalladas de Charpy y velocidades aceptables de flujo de masa

fundida. Sin embargo, el copolímero de propileno heterofásico muestra una baja tenacidad en el ensayo de energía de perforación a 23 °C y ensayo de energía de perforación a 23°C y -20°C.

5 La publicación WO 2013125504 A1 divulga composiciones de PP que comprenden 99.95-99.5 % en peso de un copolímero de propileno que se obtiene copolimerizando propileno y etileno usando un catalizador que contiene (A) un catalizador sólido que contiene, como un componente esencial, compuesto donante de electrones que se selecciona entre magnesio, titanio, halógenos y succinatos; (B) un compuesto orgánico de aluminio; y (C) un compuesto donante de electrones externo que se selecciona entre compuestos de silicio; y 0.05-0.5 % en peso de un nucleador de cristal. La composición de PP se caracteriza por una polidispersidad de 4.5-10 y tiene un contenido de etileno de 0.3-2.0% en peso con base en el peso del copolímero de polipropileno, mientras que la composición 10 tiene una velocidad de flujo de masa fundida a 230 °C de 1-8 g/10 minutos. Las composiciones respectivas tienen una capacidad de tratamiento solamente limitada y una tenacidad baja en el ensayo de perforación instrumentada a 23 °C de exactamente 2.3 a 3.5 J.

15 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es obtener un material de alta fluidez y rigidez en combinación con un buen desempeño al impacto. En particular, es un objeto de la presente invención obtener un material que tiene alta fluidez y un balance mejorado entre la resistencia al impacto y la rigidez con respecto a la perforación.

Resumen de la invención

La presente invención se basa en el hallazgo de que los objetos antes mencionados pueden lograrse mediante una composición particular de polipropileno heterofásica que comprende:

20 (A) 68 a 90 % en peso de una matriz de homopolímero de propileno isotáctico cristalino que tiene una concentración de pentada tal como se determina mediante espectroscopia de RMN-¹³C de más de 96 % molar y una velocidad de flujo de masa fundida de matriz (MFRM) tal como se determina a 230°C y una carga de 2.16 kg según ISO 1133 en el intervalo de 0.5 a 500 g/10min,

25 (B) 10 a 32 % en peso de un copolímero de propileno predominantemente amorfo con 28 a 50 % en peso de etileno y/o una α -olefina con 4-10 átomos de carbono que están presentes en la composición en forma de partículas dispersadas, y

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

(D) 0 a 1.0 % en peso de un agente de nucleación alfa para la fase α y/o γ de polipropileno isotáctico,

30 y, además, esta composición se caracteriza por una velocidad total de flujo de masa fundida (MFR_T) tal como se determina a 230°C y carga de 2.16 kg de acuerdo con la ISO 1133 en el intervalo de 6.0 a 200 g/10min, una fracción soluble en xileno (XCS) determinada a 25°C según ISO 16152 en el intervalo de 16 a 35 % en peso, y una viscosidad intrínseca de la fracción de XCS tal como se mide según DIN ISO 1628/1 en decalina a 135 °C se encuentra en el intervalo de 2.0 a 5.0 dl/g, y la composición de polímero de propileno se caracteriza además por al menos dos puntos de transición vítrea (T_g) tal como se determina mediante análisis térmico dinámico-mecánico 35 según ISO 6721-7, con una T_g ($T_g(1)$) asociada a la matriz de homopolímero de propileno isotáctico cristalino que se encuentra en el intervalo de -4 a 4°C y otra T_g ($T_g(2)$) asociada con el copolímero de propileno predominantemente amorfo que se encuentra en el intervalo de -65 a -50°C.

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

40 La combinación especial de especialmente los componentes (A) y (B) da lugar a composiciones que tienen propiedades mejoradas tales como fluidez alta y un balance mejorado entre resistencia al impacto y rigidez con respecto a la perforación.

45 En otra forma de realización de la presente invención, la composición de polipropileno heterofásica se encuentra libre de ésteres de ácido ftálico, así como también sus respectivos productos de descomposición; preferiblemente, la composición de polipropileno heterofásica está desprovista de compuestos ftálicos, así como también sus productos de descomposición. Según la presente invención, el término "compuestos ftálicos" se refiere a ácido ftálico (CAS No. 88-99-3), sus mono- y diésteres con alcoholes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, así como también anhídrido ftálico.

50 En otro aspecto, la invención se refiere al uso de la composición para la producción de películas, artículos extrudidos, moldeados por soplado o moldeados por inyección, tales como fundas y bolsas, embalaje de transporte y contenedores para embalaje de pared delgada, artículos domésticos, así como también componentes para exteriores e interiores de automóviles, tales como tableros de instrumentos, revestimientos de puertas, consolas, parachoques y embellecimientos.

En otro aspecto, la invención está dirigida a un artículo hecho de la composición de polipropileno de la invención, particularmente a una película o a un artículo extrudido, moldeado por soplado o moldeado por inyección.

Descripción detallada

A continuación, los componentes individuales se definen más detalladamente.

La composición de polipropileno heterofásica particular de la presente invención comprende al menos un componente (A) y un componente (B) y opcionalmente también los componentes (C) y (D).

5 Sobre el componente (A):

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

10 La expresión homopolímero usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir de al menos 97% en peso, preferiblemente de al menos 98% en peso, más preferiblemente de al menos 99% en peso, aún más preferiblemente de al menos 99.8 % en peso de unidades de propileno. En una forma preferida de realización, en el homopolímero de propileno solamente son detectables unidades de propileno.

15 Cuando la fase de la matriz de homopolímero de propileno es unimodal con respecto a la distribución de peso molecular, esta puede prepararse en un procedimiento de una sola etapa, por ejemplo, un procedimiento en fase de suspensión o de gas en un reactor de fase de suspensión o de gas. Preferiblemente, se polimeriza una fase de matriz unimodal como una polimerización en suspensión. De manera alternativa, la matriz unimodal puede prepararse en un procedimiento de etapas múltiples usando en cada etapa condiciones de procedimiento que den lugar a propiedades similares de polímero.

20 La matriz de homopolímero de propileno, si es de carácter multimodal o bimodal, puede prepararse mezclando diferentes tipos de polímero; es decir, de diferente peso molecular y/o contenido de comonomero. Sin embargo, en caso tal se prefiere que los componentes de polímero de la matriz de polipropileno se preparen en un procedimiento de etapa secuencial usando reactores en configuración serial y operando en diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de peso molecular y/o distribución de contenido de comonomero.

25 Cuando se superponen las curvas de distribución (peso molecular o contenido de comonomero) de estas fracciones para obtener la curva de distribución de peso molecular o la curva de distribución de contenido de comonomero del polímero final, estas curvas pueden mostrar dos o más máximos o al menos ampliarse distintivamente al compararse con curvas para las fracciones individuales. Tal polímero, preparado en dos o más etapas seriales se llama bimodal o multimodal, dependiendo de la cantidad de etapas.

30 Sobre el componente (B):

El componente (B) de la composición de polipropileno heterofásica particular es un copolímero de propileno predominantemente amorfo que se encuentra en la composición en forma de partículas dispersadas (es decir, fase dispersada).

35 Comonomeros adecuados para el copolímero de propileno son etileno y/o α -olefinas con 4-10 átomos de carbono. α -Olefinas de C₄-C₁₀ adecuadas son 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Preferiblemente, el componente (B) es un copolímero de propileno y etileno.

La cantidad de etileno y/o α -olefinas con 4-10 átomos de carbono en el componente (B) se encuentra en el intervalo de 28 a 50 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 29 a 49 % en peso y más preferiblemente en el intervalo de 30 a 48 % en peso.

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

En una forma de realización, la fase dispersada es unimodal. Más particularmente, la fase dispersada es preferiblemente unimodal en vista de la viscosidad intrínseca y/o la distribución de comonomero. En lo concerniente a la definición de unimodal y multimodal, tal como bimodal, se hace referencia a la definición anterior.

45 Sobre el componente (C)

Como componente (C) se encuentra presente un copolímero de etileno cristalino con una α -olefina que tiene 3-10 átomos de carbono. α -Olefinas que tienen 3-10 átomos de carbono son, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

50 El copolímero de etileno cristalino es un producto de una reacción secundaria que se obtiene mediante la preparación de la composición de polipropileno heterofásica. Tal copolímero de etileno cristalino se presenta como inclusión en la fase amorfa debido a razones termodinámicas.

5 El copolímero de etileno cristalino tiene una temperatura de fusión T_{m2} y una entalpía de fusión H_{m2} como se determinan mediante análisis de DSC según ISO 11357. Preferiblemente, la T_{m2} del copolímero de etileno cristalino se encuentra dentro del intervalo de 105 °C a 130 °C, más preferiblemente dentro del intervalo de 110 °C a 127 °C y del modo más preferible dentro del intervalo de 112 °C a 124 °C. Preferiblemente, la H_{m2} del copolímero de etileno cristalino es de menos de 7 J/g, más preferiblemente de menos de 6 J/g y del modo más preferible de menos de 5 J/g.

Sobre el componente (D)

10 Como componente (D) se encuentra presente opcionalmente un agente de nucleación alfa para la fase α y/o de polipropileno isotáctico. Se conoce bien que los diferentes tipos de agentes de nucleación de cristal afectarán de manera diferente la estructura cristalina del polímero, mejorando la presencia y las cantidades relativas de las modificaciones cristalinas específicas del polipropileno isotáctico, tal como la modificación α monoclinica, la modificación β pseudo-hexagonal y la modificación γ ortorrómbica. Mientras que la estructura del polímero va a afectar el grado de expresión de una nucleación específica, el tipo de cristal formado se determinará por el agente de nucleación.

15 El agente de alfa-nucleación (D), si se presenta, habitualmente se agrega en pequeñas cantidades de 0.0001 a 1.0 % en peso, preferiblemente de 0.0005 a 0.8 % en peso y más preferiblemente de 0.001 a 0.5 % en peso.

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

20 Hablando en términos generales, pueden distinguirse dos clases de agentes de α -nucleación, a saber: agentes de nucleación en forma de partículas y agentes de nucleación solubles.

25 Agentes de nucleación en forma de partículas muestran un mecanismo de dispersión convencional para el cual son decisivos el tamaño de partícula y la diferencia de polaridad. Los ejemplos de esta clase son agentes inorgánicos de nucleación tal como talco, pero también agentes de nucleación orgánicos como benzoato de sodio, organofosfatos y sales de ácido p-ter-butyl benzoico, así como también agentes de nucleación poliméricos como compuestos de vinilo polimerizados, tales como polivinilciclohexano o politetrafluoroetileno. Otros detalles acerca de estos agentes de nucleación pueden encontrarse, por ejemplo, en las publicaciones WO 99/24479 y WO 99/24501.

30 Agentes de nucleación solubles son aquellos que tienen una secuencia de disolución después de calentamiento y recristalización después de enfriamiento que define el grado de dispersión. En este último caso, la solubilidad y la forma cristalina resultante son decisivos para la eficiencia. Ejemplos de esta clase son agentes de nucleación tales como los derivados de sorbitol, por ejemplo, di(alquilbencilideno)sorbitolas como 1,3:2,4-dibencilideno sorbitol, 1,3:2,4-di(4-metilbencilideno) sorbitol, 1,3:2,4-di(4-etilbencilideno) sorbitol y 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbencilideno) sorbitol, así como también derivados de nonitol, por ejemplo, 1,2,3-trideoxi-4,6;5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno] nonitol, y benceno-trisamidas tales como 1,3,5-bencenetrisamidas sustituidas, como N,N',N"-tris-ter-butyl-1,3,5-bencenetricarboxamida, N,N',N"-tris-ciclohexil-1,3,5-benceno-tricarboxamida y N-[3,5-bis-(2,2-dimetilpropionilamino)-fenil]-2,2-dimetil-propionamida.

40 Sin embargo, en caso de que la composición de polipropileno heterofásica comprende un agente de α -nucleación, la composición de polipropileno heterofásica tiene una temperatura de cristalización que se encuentra por encima de la temperatura de cristalización de la composición de polipropileno heterofásica no nucleada, por lo cual la temperatura de cristalización de la composición de polipropileno heterofásica nucleada es de más de 120°C, tal como se determina mediante análisis de DSC según ISO 11357.

Sobre la composición heterofásica

La composición de polipropileno heterofásica de la presente invención se caracteriza además por una velocidad total de masa fundida (MFR_T) (ISO 1133; 230 °C; 2.16kg) en el intervalo de 6.0 a 200 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 6.5 a 180 g/10 min y más preferiblemente en el intervalo de 7.0 a 160 g/10 min.

45 La proporción entre la velocidad total de flujo de masa fundida de la composición de polipropileno heterofásica y la velocidad de flujo de masa fundida de matriz del homopolímero de propileno MFR_T/MFR_M es ≤ 1.0 . Preferiblemente, la proporción MFR_T/MFR_M se encuentra en el intervalo de 0.1 a 1.0, más preferiblemente en el intervalo de 0.2 a 0.9.

50 La velocidad final total de flujo de masa fundida de la composición de polipropileno heterofásica puede lograrse directamente mediante un procedimiento de polimerización secuencial en múltiples reactores, tal como se describe más tarde, o mediante visco-reducción con peróxido, tal como se describirá más tarde. Por lo tanto, una composición de polipropileno heterofásica que se prepara por medio de un procedimiento de polimerización secuencial en múltiples reactores sin visco-reducción es libre de productos de descomposición de peróxido y tiene una matriz de homopolímero de propileno con una velocidad de flujo de masa fundida de matriz MFR_M de al menos 5 hasta 500 g/10 min (ISO 1133; 230 °C; 2.16kg). Una composición de polipropileno heterofásica preparada mediante un procedimiento de polimerización secuencial en múltiples reactores con visco-reducción subsiguiente tiene una matriz de homopolímero de propileno con una velocidad de flujo de masa fundida de matriz MFR_M de al menos 0.5 g/10

ES 2 700 593 T3

min (ISO 1133; 230 °C; 2.16kg) y una velocidad inicial total de flujo de masa fundida antes de visco-reducción MFR_R de 0.5 a 50 g/10 min.

5 La fracción soluble en frío en xileno (XCS) que se mide según ISO 16152 (25 °C) de la composición de polipropileno heterofásica se encuentra en el intervalo de 16.0 a 35.0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 16.0 a 30.0 % en peso y más preferiblemente en el intervalo de 17.0 a 25.0 % en peso.

10 Además, se aprecia que la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásica es especificada por su viscosidad intrínseca. Para la presente invención, se aprecia que la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásica tiene una viscosidad intrínseca (iV) medida según ISO 1628/1 (a 135 °C en decalina) en el intervalo de 2.0 a por debajo de 5.0 dl/g, preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 4.5 dl/g y más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a por debajo de 4.0 dl/g.

15 Adicionalmente, se prefiere que el contenido de comonomero, preferiblemente el contenido de etileno, en la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásica se encuentre en el intervalo de 30.0 a 52.0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 31.0 a 50.0 % en peso, y más preferiblemente en el intervalo de 32.0 a 49.0 % en peso. Los comonomeros presentes en la fracción soluble en frío en xileno (XCS) son aquellos definidos antes para el copolímero de propileno (componente B). En una forma preferida de realización, el comonomero es solamente etileno.

20 También se aprecia que el contenido total de los comonomeros, es decir la suma de contenido de etileno y α -olefinas que tienen 4 a 10 átomos de C, en la composición de polipropileno heterofásica es bastante moderado. Por consiguiente, se prefiere que la composición de polipropileno heterofásica tenga un contenido de comonomero total, preferiblemente un contenido de etileno, en el intervalo de 5.0 a 18.0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 6.0 a 15.0 % en peso y más preferiblemente en el intervalo de 6.5 a 12.0 % en peso.

25 Además, la composición de polipropileno heterofásica de la invención tiene una primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ y una segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$, en cuyo caso dicha primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ se encuentra por encima de la segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$. La temperatura de transición vítrea T_g está determinada mediante análisis térmico dinámico mecánico (DMTA) según ISO 6721-7.

30 Por consiguiente, la composición de polipropileno heterofásica tiene una primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ en el intervalo de -4 a +4°C y/o una segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$ en el intervalo de -65 a -50°C. La estructura multifásica de la composición de polipropileno heterofásica (copolímero de propileno predominantemente amorfo dispersado en la matriz) puede identificarse por la presencia de al menos dos temperaturas distintas de transición vítrea. La primera, más alta, temperatura de transición vítrea ($T_g(1)$) representa la matriz; es decir, el homopolímero de polipropileno cristalino, mientras que la segunda, más baja, temperatura de transición vítrea ($T_g(2)$) refleja el copolímero de propileno predominantemente amorfo de la composición de polipropileno heterofásica.

35 Preferiblemente, la primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ se encuentran en el intervalo de -3 a +3°C, más preferiblemente en el intervalo de -2 a +2°C. La segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$ entra preferiblemente en el intervalo de -62 a -53°C, más preferiblemente en el intervalo de -60 a -54°C.

40 La composición de polipropileno heterofásica de la presente invención tiene una energía de perforación (23°C) como se determina en el ensayo de peso descendente instrumental (IFW) según ISO 6603-2 usando placas moldeadas por inyección de 60x60x2 mm a +23 °C y una velocidad de ensayo de 2.2 m/s de al menos 20 J. La energía de perforación (23°C) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 20 a 50 J y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 45 J.

Además, la composición de polipropileno heterofásica de la presente invención preferiblemente cumple con la desigualdad

$$\text{Energía de perforación (23°C)} > 80 - 20 \cdot iV(XCS)$$

45 en la cual $iV(XCS)$ es la viscosidad intrínseca de la fracción XCS tal como se mide según DIN ISO 1628/1 en decalina a 135 °C.

50 La resistencia al impacto de probeta entallada de Charpy de la composición de polipropileno heterofásica a 23°C, tal como se mide según ISO 179-1eA, se encuentra en el intervalo de 1.5 a 35.0 kJ/m², preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 30.0 kJ/m² y más preferiblemente en el intervalo de 2.5 a 25.0 kJ/m². La resistencia al impacto de probeta entalladas según Charpy para la composición de polipropileno heterofásica a -20°C, tal como se mide según ISO 179-1eA se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 10.0 kJ/m², preferiblemente en el intervalo de 1.6 a 9.0 kJ/m² y más preferiblemente en el intervalo de 1.7 a 8.5 kJ/m².

La composición de polipropileno heterofásica de la presente invención, si se preparan sin visco-reducción, tiene preferiblemente un valor de VOC medido según VDA 278:2002 de igual o por debajo de 500 ppm, preferiblemente

igual o por debajo de 470 ppm y más preferiblemente igual o por debajo de 450 ppm. VOC es la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) [en ppm].

Además, la composición de polipropileno heterofásica de la presente invención, si se preparan sin visco-reducción, preferiblemente cumple con la desigualdad

$$5 \quad \text{VOC[ppm]} < 270 + 1.8 * \text{MFR}_T[\text{g}/10\text{min}]$$

en la cual MFR_T es la velocidad total de flujo de masa fundida de dicha composición tal como se determina a 230°C y carga de 2.16 kg según ISO 1133.

10 En una forma preferida de realización, la composición de polipropileno heterofásica se encuentra preferiblemente libre de ésteres de ácido ftálico, así como también sus productos respectivos de descomposición; es decir, ésteres de ácido ftálico que se usan típicamente como donante interno de catalizadores de Ziegler-Natta usados para su preparación. Preferiblemente, la composición de polipropileno heterofásica se encuentra libre de compuestos ftálicos, así como también sus productos respectivos de descomposición, es decir compuestos ftálicos usados típicamente como donante interno de catalizadores de Ziegler-Natta. La expresión "libre de" ésteres de ácido ftálico, preferiblemente compuestos ftálicos, en el significado de la presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásica en la cual no son detectables ésteres de ácido ftálico, como tampoco productos de descomposición respectivos; preferiblemente no son detectables en absoluto compuestos ftálicos, como tampoco productos de descomposición respectivos que se originan de los catalizadores de Ziegler-Natta.

La composición de polipropileno heterofásica de la presente invención se componen de componentes (A) y (B) y componentes opcionales (C) y (D).

20 El componente (A) se encuentra presente en una cantidad de 68 a 90 % en peso, preferiblemente de 70 a 87 % en peso y más preferiblemente de 72 a 86 % en peso.

El componente (B) se encuentra presente en una cantidad de 32 a 10 % en peso, preferiblemente de 30 a 12 % en peso y más preferiblemente de 26 a 14 % en peso.

25 El componente (C) se encuentra presente en una cantidad de 0 a 10 % en peso, preferiblemente de 0.5 a 7.0 % en peso y más preferiblemente de 0.8 a 5.0 % en peso.

El componente (D) se encuentra presente en una cantidad de 0 a 1.0 % en peso, preferiblemente de 0 a 0.8 % en peso y más preferiblemente de 0 a 0.5 % en peso.

30 La suma de las fracciones (A), (B), (C) y (D) es de 100 % en peso o menos dependiendo de la presencia de otras fracciones o aditivos. Los intervalos en porcentaje en peso (% en peso), tal como se usan aquí, definen la cantidad de cada una de las fracciones o componentes basada en la composición entera de polipropileno heterofásica según la presente invención. Todas las fracciones y todos los componentes juntos dan una suma de 100 en peso.

35 La composición de polipropileno heterofásica según la presente invención, aparte de los componentes poliméricos y el agente de α -nucleación (D), puede comprender, además, componentes no poliméricos, por ejemplo, aditivos para diferentes propósitos. Los siguientes son aditivos opcionales: estabilizadores de procedimiento y de calor, pigmentos y otros agentes colorantes, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes de antibloqueo, agentes de deslizamiento, estabilizantes de UV y purificadores de ácido. Dependiendo del tipo de aditivo, estos pueden agregarse en una cantidad de 0.001 a 2.0 % en peso, con base en el peso de la composición de polipropileno heterofásica.

Preparación de la composición de polipropileno heterofásica

40 La composición de polipropileno heterofásica puede prepararse en un procedimiento de etapas múltiples que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en cuyo caso la matriz de homopolímero de polipropileno (A) se prepara primero y, en una etapa subsiguiente, se prepara el copolímero de propileno (B) en presencia de la matriz (A) o mezclando el polímero de matriz (A) con el copolímero de propileno (B) después de su polimerización.

Sin embargo, de modo más deseable, la composición de polipropileno heterofásica se prepara en un procedimiento de etapas múltiples.

45 En una forma particularmente preferida de realización, la matriz de homopolímero de polipropileno (A) se prepara en al menos un reactor de suspensión y, a continuación, se prepara el copolímero de propileno (B) en al menos un reactor de fase gaseosa. Por consiguiente, la composición de polipropileno heterofásica de la presente invención puede prepararse normalmente en una cascada de al menos 2 reactores hasta 3 reactores, con un 4º reactor opcional, donde el primer reactor es un reactor en masa líquida, preferiblemente con un diseño de bucle y todos los reactores subsiguientes son reactores de fase gaseosa, preferiblemente con un diseño de lecho fluidizado. Preferiblemente, los componentes producidos en los dos primeros reactores son homopolímeros de propileno cristalizables (obteniendo la matriz), mientras que el componente preparado en el tercer reactor es un copolímero predominantemente amorfo con cantidades más altas de comonomero. Opcionalmente puede prepararse otro

componente en el cuarto reactor, que también es un copolímero predominantemente amorfo o un homo- o copolímero de etileno cristalino. Según una forma específica de realización, se utilizan solamente tres reactores, en cuyo caso el segundo reactor es evitado o el cuarto reactor no es utilizado. Según otra forma de realización específica, solamente se utilizan el primer y el tercer reactor.

5 Se prefiere

(a) polimerizar el propileno en un primer reactor obteniendo una primera fracción de homopolímero de propileno,

(b) transferir dicha primera fracción de homopolímero de propileno a un segundo reactor,

10 (c) polimerizar en dicho segundo reactor, en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno, más propileno obteniendo una segunda fracción de homopolímero de propileno; dicha primera fracción de homopolímero de polímero y dicha segunda fracción de homopolímero de propileno forman la matriz (A),

(d) transferir dicha matriz (A) a un tercer reactor,

(e) polimerizar en dicho tercer reactor, en presencia de la matriz (A), propileno y etileno y/o α -olefina de C₄ a C₈ obteniendo un copolímero de propileno predominantemente amorfo (B); dicha matriz (A) y dicho copolímero de propileno predominantemente amorfo (B) forman la composición de polipropileno heterofásica.

15 Tal como se enunció antes, usando un reactor de bucle y al menos un reactor de fase gaseosa en configuración serial y trabajando en diferentes condiciones, puede obtenerse una matriz de homopolímero de propileno (A) multimodal (por ejemplo, bimodal).

El primer reactor es preferible un reactor de suspensión y puede ser cualquier reactor continuo o de tanque de lote con agitación o un reactor de bucle que opera en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos 60 % (p/p) de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión es preferiblemente un reactor de bucle (en masa).

20 El segundo reactor y el tercer reactor son preferiblemente reactores de fase gaseosa. Tales reactores de fase gaseosa pueden ser reactores cualesquiera mezclados mecánicamente o de lecho fluido. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa comprenden un reactor de lecho fluido mecánicamente agitado, con velocidades de gas de al menos 0.2 m/s. De esta manera se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo lecho fluidizado, preferiblemente con un agitador mecánico. Por lo tanto, en una forma preferida de realización, el primer reactor es un reactor de suspensión, como un reactor de bucle, mientras que el segundo reactor y el tercer reactor son reactores de fase gaseosa. Por consiguiente, para el presente procedimiento se usan al menos tres, preferiblemente tres reactores de polimerización, más precisamente un reactor de suspensión como un reactor de bucle, un primer reactor de fase gaseosa y un segundo reactor de fase gaseosa se conectan en serie. Si se necesita, antes del reactor de suspensión se coloca un reactor de pre-polimerización.

25 Un procedimiento preferido de múltiples etapas es un procedimiento de "fase gaseosa-bucle", tal como el desarrollado por Borealis (conocido como tecnología BORSTAR®) que se describe, por ejemplo, en bibliografía de patentes tales como en las publicaciones EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o WO 00/68315.

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

Preferiblemente, en el presente procedimiento para preparar la composición de polipropileno heterofásica tal como se ha definido antes, las condiciones para el primer reactor, es decir el reactor de suspensión, como un reactor de bucle, pueden ser tal como sigue:

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

- la presión se encuentra dentro del intervalo de 20 bares a 80 bares, preferiblemente entre 40 bares y 70 bares,

- puede agregarse hidrógeno para controlar la masa molecular de una manera conocida per se.

45 A continuación, la mezcla de reacción del primer reactor se transfiere al segundo reactor, es decir al reactor de fase gaseosa, donde las condiciones son preferiblemente tal como sigue:

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

- la presión se encuentra dentro del intervalo de 5 bares a 50 bares, preferiblemente entre 15 bares y 35 bares,

- puede agregarse hidrógeno para controlar la masa molecular de una manera conocida per se.

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

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

En una forma de realización del procedimiento para preparar la composición de polipropileno heterofásica el tiempo de reacción en el reactor de masa, por ejemplo, de bucle se encuentra en el intervalo 0.1 a 3.5 horas, por ejemplo, 0.15 a 3.0 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 0.2 a 6.0 horas, tal como 0.5 a 5.0 horas. Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida en condiciones super críticas en el primer reactor, es decir en el reactor de suspensión, tal como en el reactor de bucle y/o como un modo condensado en los reactores de fase gaseosa.

Preferiblemente, el procedimiento también comprende una prepolimerización con el sistema catalizador, tal como se describe detalladamente más adelante, el cual comprende un pro-catalizador de Ziegler-Natta, un donante externo y opcionalmente un co-catalizador. En una forma preferida de realización, la prepolimerización se realiza como una polimerización en emulsión de masa en propileno líquido, es decir que la fase líquida comprende principalmente propileno con una cantidad secundaria de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos en los mismos. La reacción de prepolimerización se realiza normalmente a una temperatura de 10 a 60°C, preferiblemente de 15 a 50°C, y más preferiblemente de 20 a 45°C. La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero tiene que ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bares, por ejemplo, de 30 a 70 bares.

Los componentes del catalizador se introducen todos preferiblemente en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) pueden alimentarse por separado, es posible que solamente una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de prepolimerización y la parte restante en etapas de polimerización subsiguientes. También en tales casos es necesario introducir tanto cocatalizador a la etapa de prepolimerización para que se obtenga allí una reacción de polimerización suficiente. Es posible agregar otros componentes también a la etapa de prepolimerización. Por lo tanto, puede agregarse hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepólímero, tal como se conocen la técnica. Además, puede usarse aditivo antiestático para impedir que las partículas se adhieran unas a otras o a las paredes del reactor. El control preciso de las condiciones de prepolimerización y de los parámetros de reacción se encuentra dentro del habilidad en la técnica.

Según la invención, la composición de polipropileno heterofásica se obtiene mediante un procedimiento de polimerización de etapas múltiples, tal como se ha descrito antes, en presencia de un sistema catalizador. Tal como se ha observado antes en el procedimiento específico para la preparación de la composición de polipropileno heterofásica, como se ha definido antes, tiene que usarse un catalizador de Ziegler-Natta específico.

Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta se describirá ahora con más detalle. El catalizador usado en la presente invención es un catalizador sólido de Ziegler-Natta, el cual comprende compuestos de un metal de transición del grupo 4 a 6 de IUPAC, tal como titanio, un compuesto de metal del grupo 2, tal como magnesio, y un donante interno que es preferiblemente un compuesto no ftálico, más preferiblemente un éster que no es del ácido ftálico; todavía más preferiblemente que es un diéster de ácidos dicarboxílicos que no son ftálicos, tal como se describen con más detalle más adelante. Por lo tanto, el catalizador es completamente libre de compuestos ftálicos no deseados. Además, el catalizador sólido se encuentra libre de cualquier material externo de soporte, tal como sílice o $MgCl_2$, pero el catalizador se auto-soporta. El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse además mediante el modo en que se obtiene.

Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferiblemente mediante un procedimiento que comprende las etapas de

a)

a₁) proporcionar una solución de al menos un compuesto alcoxi (Ax) de metal del grupo 2 que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) que comprende, en adición al grupo hidroxilo, al menos un grupo éter, opcionalmente en un medio de reacción orgánico líquido; o

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

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

a₄) proporcionar una solución de alcóxido de grupo 2 de fórmula $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ o mezcla de alcóxidos de grupo 2 $M(OR_1)_nX_{2-n'}$ y $M(OR_2)_mX_{2-m'}$, donde M es un metal de grupo 2, X es halógeno, R₁ y R₂ son grupos alquilo diferentes de C₂ a C₁₆ átomos de carbono, y $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ y $n+m+(2-n-m) = 2$, siempre que tanto n, como m ≠ 0, $0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$; y

b) agregar dicha solución de la etapa a) a al menos un compuesto de un metal de transición del grupo 4 a 6 y

c) obtener las partículas del componente catalizador sólido,

y agregar un donante de electrones interno, preferiblemente un donante interno no ftálico, en cualquier etapa antes de la etapa c).

El donante interno o precursor del mismo se agrega preferiblemente a la solución de la etapa a).

- 5 Según el procedimiento anterior, el catalizador de Ziegler-Natta puede obtenerse mediante procedimiento de precipitación o mediante procedimiento de emulsión (sistema bifásico líquido/líquido) - solidificación dependiendo de las condiciones físicas, especialmente la temperatura usada en las etapas b) y c).

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

- 10 En el procedimiento de precipitación se lleva a cabo la combinación de la solución de la etapa a) con al menos un compuesto de metal de transición en la etapa b) y toda la mezcla de reacción se mantiene al menos a 50°C, más preferiblemente en el intervalo de temperaturas de 55°C a 110°C, más preferiblemente en el intervalo de 70°C a 100°C, para asegurar la completa precipitación del componente catalizador en forma de partículas sólidas (step c).

- 15 En el procedimiento de emulsión-solidificación de la etapa b), normalmente se agrega la solución de la etapa a) al, al menos, un compuesto de metal de transición a una temperatura más baja, tal como de -10 a por debajo de 50°C, preferiblemente de -5 a 30°C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura normalmente se mantiene a -10 a por debajo de 40°C, preferiblemente de -5 a 30°C. Las gotas de la fase dispersada de la emulsión forman la composición activa del catalizador. La solidificación (etapa c) de las gotas se lleva a cabo adecuadamente calentando la emulsión a una temperatura de 70 a 150°C, preferiblemente a 80 a 110°C.

- 20 El catalizador preparado mediante el procedimiento de emulsión-solidificación se usa preferiblemente en la presente invención.

En una forma preferida de realización, en la etapa a) se usa la solución de a2) o a3), es decir una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

Preferiblemente, el metal del grupo 2 es magnesio.

- 25 Los compuestos alcoxi de magnesio (Ax), (Ax') y (Bx) pueden prepararse in situ en la primera etapa del procedimiento de preparación del catalizador, etapa a), haciendo reaccionar el compuesto de magnesio con el o los alcoholes tal como se ha descrito antes, o dichos compuestos alcoxi de magnesio pueden prepararse por separado compuestos alcoxi de magnesio o incluso pueden encontrarse comercialmente disponibles como compuestos de alcoxi de magnesio ya preparados y usarse como tales en el procedimiento de preparación del catalizador de la invención.

- 30 Ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son monoésteres de alcoholes dihidricos (monoésteres de glicol). Alcoholes preferidos (A) son monoésteres de glicol de C₂-C₄, en cuyo caso los grupos éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxietanol, 2-hexiloxietanol y éter 1,3-propilenglicol-monobutílico, 3-butoxi-2-propanol, y particularmente se prefieren 2-(2-etilhexiloxi)etanol, éter 1,3-propilene-glicol-monobutílico, 3-butoxi-2-propanol.

- 35 Alcoholes monohídricos (B) ilustrativos son de fórmula ROH, donde R es un residuo de alquilo de cadena recta o ramificado de C₆-C₁₀. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

Preferiblemente se usa una mezcla de compuestos alcoxi de Mg (Ax) y (Bx) o una mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, y se emplean en una proporción molar de Bx:Ax o B:A de 8:1 a 2:1, más preferiblemente 5:1 a 3:1.

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

- 45 También es posible que el compuesto de magnesio también pueda reaccionar, en adición al alcohol (A) y al alcohol (B), con un alcohol polihídrico (C) de fórmula R''(OH)_m para obtener dichos compuestos de alcóxidos de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferidos, si se usan, son alcoholes en los cuales R'' es un residuo de hidrocarburo de cadena recta, cíclico o ramificado de C₂ a C₁₀, y m es un número entero de 2 a 6.

- 50 Los compuestos alcoxi de magnesio de la etapa a) se seleccionan, por lo tanto, del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloxi-magnesios, haluros de alquiloxi-magnesio, haluros de ariloxi-magnesio, alcóxidos de alquil-magnesio, alcóxidos de aril-magnesio y arilóxidos de alquil-magnesio. Además, puede usarse una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

- 5 Los disolventes que pueden emplearse para la preparación del presente catalizador pueden seleccionarse entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos, de cadena recta, ramificados y cíclicos, con 5 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente 5 a 12 átomos de carbono o mezclas de los mismos. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Particularmente se prefieren hexanos y pentanos.
- 15 El compuesto de Mg normalmente se proporciona como una solución al 10 a 50 % en peso en un disolvente, tal como se indicado antes. Un compuesto de Mg típico, comercialmente disponible, especialmente soluciones de dialquil-magnesio, son soluciones al 20 - 40 % en peso en tolueno o heptanos.
- 20 La reacción para la preparación del compuesto alcoxi de magnesio puede llevarse a cabo a una temperatura de 40° a 70 °C. La temperatura más adecuada se selecciona dependiendo del compuesto de Mg y del (los) alcohol(es) usados.
- 25 El compuesto de metal de transición del grupo 4 a 6 es preferiblemente un compuesto de titanio, del modo más preferible un haluro de titanio tal como TiCl₄.
- 30 El donante interno no ftálico usado en la preparación del catalizador que se usa en la presente invención se selecciona preferiblemente de (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéters, derivados y mezclas de los mismos. Donantes especialmente preferidos son diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, 1,2-dicarboxilatos de ciclohexeno y benzoatos, y derivados y/o mezclas cualesquiera de los mismos. Ejemplos preferidos son, por ejemplo, maleatos y citraconatos, de la manera más preferible citraconatos.
- 35 En el procedimiento de emulsión, el sistema bifásico líquido-líquido puede formarse simplemente revolviendo y opcionalmente agregando (otros) disolvente(s) y aditivos, tales como el agente de minimización de turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizadores de emulsión, tales como tensioactivos, que se usan de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o la estabilización de la emulsión. De manera preferible, los tensioactivos son copolímeros acrílicos o metacrílico. Particularmente se prefieren (met)acrilatos de C₁₂ a C₂₀ no ramificados, tales como polimetacrilato de hexadecilo y polimetacrilato de octadecilo y mezclas de los mismos. El agente de minimización de turbulencia (TMA), si se usa, se selecciona preferiblemente de polímeros de α-olefina a partir de monómeros de α-olefina con 6 a 20 átomos de carbono, tal como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dodeceno o mezclas de los mismos. El más preferible es el polideceno.
- 40 El producto en forma de partículas sólidas que se obtiene mediante el procedimiento de precipitación o emulsión-solidificación puede lavarse al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, de la manera más preferible al menos tres veces con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano. Además, el catalizador puede secarse mediante evaporación o lavando con nitrógeno, puede pasarse a suspensión en un líquido aceitoso sin una etapa de secado.
- 45 El catalizador de Ziegler-Natta finalmente obtenido se encuentra de manera deseable en forma de partículas que tienen en general un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 5 a 200 μm, preferiblemente 10 a 100. Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área de superficie por debajo de 20 g/m², más preferiblemente por debajo de 10 g/m². Normalmente la cantidad de Ti es de 1 a 6 % en peso, la de Mg es de 10 a 20 % en peso y la del donante es de 10 a 40 % en peso de la composición del catalizador.
- 50 Una descripción detallada de la preparación de los catalizadores se divulga en las publicaciones WO 2012/007430, EP 2610271, EP 261027 y EP2610272, las cuales se incorporan aquí por referencia.
- El catalizador de Ziegler-Natta preferiblemente se usa en asociación con un cocatalizador de alquil-aluminio y opcionalmente donantes externos.
- Como componente adicional en el presente procedimiento de polimerización se encuentra presente preferiblemente un donante externo. Donantes externos adecuados incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Especialmente se prefiere usar un silano. De la manera más preferida se usan silanos de la fórmula general



- 50 en la cual R^a, R^b y R^c denotan un radical de hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la cual p y q son números en un intervalo de 0 a 3 en cuyo caso su suma p + q es igual a o es menos de 3. R^a, R^b y R^c pueden seleccionarse independientemente uno de otro y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales silanos son (ter-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂, o de la fórmula general



en la cual R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo de hidrocarburo que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

- 5 R³ y R⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo de hidrocarburo alifático lineal que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo alifático ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono y un grupo de hidrocarburo alifático cíclico que tiene 1 a 12 átomos de carbono. En particular se prefiere que R³ y R⁴ se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, ter.-butilo, ter.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferiblemente, tanto R¹, como R² son iguales, aunque más preferiblemente tanto R³, como R⁴ son un grupo etilo.

- 10 Donantes externos especialmente preferidos son el donante de dicitlopentil-dimetoxisilano (donante D) o el donante de ciclohexilmetildimetoxi-silano (donante de C).

- 15 En adición al catalizador de Ziegler-Natta y el donante externo opcional, puede usarse un cocatalizador. El cocatalizador es preferiblemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, órgano-aluminio, tal como un compuesto de aluminio, como alquilo-aluminio, haluros de aluminio o un compuesto haluro de alquilo-aluminio. Por consiguiente, en una forma específica de realización, el cocatalizador es un trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquil-aluminio o de cloruro de alquil-aluminio o mezclas de los mismos. En una forma específica de realización, el cocatalizador es trietilaluminio (TEAL).

Preferiblemente, la proporción entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] y/o la proporción entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] deben elegirse cuidadosamente.

- 20 Por consiguiente,

(a) la proporción molar entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] tiene que estar en el intervalo de 5 a 45, preferiblemente se encuentra en el intervalo de 5 a 35, más preferiblemente se encuentra en el intervalo de 5 a 25; y opcionalmente

- 25 (b) la proporción molar entre el cocatalizador (Co) y el compuesto de titanio (TC) [Co/TC] tiene que estar en el intervalo por encima de 80 a 500, preferiblemente se encuentran en el intervalo de 100 a 350, todavía más preferiblemente se encuentra en el intervalo de 120 a 300.

La composición de polipropileno heterofásica según esta invención se prepara preferiblemente en presencia de

- 30 (a) un catalizador de Ziegler-Natta que comprende compuestos (TC) de un metal de transición de los grupos 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del grupo 2 y un donante interno, en cuyo caso dicho donante interno es un compuesto no ftálico; preferiblemente, es un éster de ácido no ftálico y todavía más preferiblemente es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos;

(b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y

(c) opcionalmente un donante externo (ED).

- 35 Se prefiere que el donante interno (ID) se seleccione de malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, 1,2-dicarboxilatos de ciclohexeno, benzoatos, opcionalmente sustituidos, y derivados y/o mezclas de los mismos; preferiblemente, el donante interno (ID) es un citraconato. De manera adicional o alternativa, la proporción molar entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.

Si la composición de polipropileno heterofásica según esta invención también comprende un componente (D), un agente de alfa-nucleación, la composición de polipropileno heterofásica es alfa-nucleada a continuación.

- 40 El agente de α -nucleación y opcionalmente los otros aditivos se agregan a la composición de polipropileno heterofásica, la cual se recogen del reactor final de la serie de reactores. En el caso en que la composición de polipropileno heterofásica se prepara combinando las fracciones definidas antes, cualquier aditivo puede agregarse conjuntamente o después de dicha etapa de combinación. Preferiblemente, estos aditivos se mezclan con la composición antes de o durante el procedimiento de extrusión en un procedimiento de combinación de una etapa.
- 45 Como alternativa, puede formularse un lote maestro, en cuyo caso la composición de polipropileno heterofásica se mezcla primero solamente con algunos de los aditivos.

- 50 Para mezclar, puede usarse un aparato convencional de combinación o de mezcla, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2-rodillos, un amasador Bussco o un extrusor de husillo doble. El extrusor de husillo doble puede ser de co-rotación o contra-rotación, preferiblemente de co-rotación. Preferiblemente, la composición será preparada mezclando los aditivos conjuntamente con el material polimérico a una temperatura que es suficientemente alta para ablandar y plastificar el polímero. Las temperaturas y las presiones usadas en la operación del extrusor son conocidas en la técnica. Normalmente la temperatura puede seleccionarse del intervalo de 150 a 350 °C. La presión usada para extrusión es preferiblemente de 50 a 500 bares. Los materiales poliméricos

recuperados del extrusor habitualmente se encuentran en forma de pellas. Estas pellas preferiblemente siguen tratándose, por ejemplo, mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos a partir de las composiciones de la invención.

5 En una forma de realización de la presente invención, la composición de polipropileno heterofásica obtenida mediante el procedimiento de polimerización secuencial en reactores múltiples descrito antes se somete a visco-reducción, antes de cualquier etapa de alfa-nucleación opcional y, o bien antes de adicionar opcionalmente otros aditivos, o simultáneamente con la adición de aditivos.

10 Según esta forma de realización, la composición de polipropileno heterofásica ha sido sometida a visco-reducción con una proporción de disco-reducción $VB = MFR_T/MFR_R$ de 1.5 a 30, donde "MFR_T" es la MFR₂ (230°C/2.16 kg) de la composición de polipropileno heterofásica después de visco-reducción, es decir la velocidad total de flujo de masa fundida, y "MFR_R" es la velocidad total inicial de flujo de masa fundida MFR₂ (230°C/2.16 kg) de la composición de polipropileno heterofásica antes de la visco-reducción.

15 Preferiblemente, la composición de polipropileno heterofásica ha sido sometida a visco-reducción con una proporción de visco-reducción $VB = MFR_T/MFR_R$ de 1.6 a 25 y más preferiblemente con una proporción de visco-reducción $VB = MFR_T/MFR_R$ de 1.7 a 20.

Para la visco-reducción, la composición de polipropileno heterofásica obtenida mediante el procedimiento de polimerización secuencial en reactores múltiples que se ha descrito antes es fundida y mezclada con peróxido.

20 Dispositivos de mezcla preferidos que son adecuados para la visco-reducción son amasadores discontinuos y continuos, extrusores de husillo doble y extrusores de husillo sencillo con secciones de mezclas especiales y co-amasadores. Mediante la visco-reducción de la composición de polipropileno heterofásica con peróxidos, la distribución de masa molar (MWD) se vuelve más estrecha porque las cadenas moleculares largas se rompen o se cortan más fácilmente y la masa molar M disminuirá de manera correspondiente a un incremento de MFR₂. La MFR₂ aumenta con un incremento en la cantidad de peróxido que se usa.

25 Tal visco-reducción puede llevarse a cabo de cualquier manera conocida, tal como mediante el uso de un agente de visco-reducción de peróxido. Agentes típicos de visco-reducción son 2,5-dimetil-2,5-bis(ter.butil-peroxi)hexano (DHBP) (que se vende, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis(ter.butil-peroxi)hexina-3 (DYBP) (que se vende, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), peróxido de dicumilo (DCUP) (que se vende, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Luperox DC y Perkadox BC), peróxido de di-ter.butilo (DTBP) (que se vende, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Trigonox B y Luperox Di), peróxido de ter.butil-cumilo (BCUP) (que se vende, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis(ter.butilperoxi-isopropil)benceno (DIPP) (que se vende, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Perkadox 14S y Luperox DC). Cantidades adecuadas de peróxido que pueden emplearse de acuerdo con la presente invención son conocidas teóricamente por el especialista y pueden calcularse fácilmente con base en la cantidad de composición de polipropileno heterofásica que ha de someterse a visco-reducción, el valor de la velocidad total inicial de flujo de masa fundida MFR_R (230 °C/2.16 kg) de la composición de polipropileno heterofásica que va a someterse a visco-reducción y la velocidad total objetivo deseada de flujo de masa fundida MFR_T (230 °C/2.16 kg) del producto que va obtenerse. Por consiguiente, las cantidades típicas de agente de visco-reducción de peróxido son de 0.005 a 0.7 % en peso, más preferiblemente de 0.01 a 0.4 % en peso, con base en la cantidad total de polímeros en la composición de polipropileno heterofásica. El peróxido también puede adicionarse en forma de un lote maestro. En el sentido de la presente invención "lote maestro" significa una premezcla concentrada de un polímero de propileno con un agente de formación de radicales libres (peróxido). La composición de lote maestro de peróxido se proporciona en una concentración de 0.05 a 4.0 % en peso, preferiblemente 0.10 a 3.0 % en peso, incluso más preferiblemente 0.15 a 2.7 % en peso, todavía más preferiblemente 0.30 a 2.0 % en peso, con base en el peso total de la composición de polímero de propileno.

45 El compuesto de peróxido puede estar contenido preferiblemente en la composición del lote maestro de peróxido en un intervalo de 5 a 50 % en peso, con base en la composición total del lote maestro.

50 Normalmente, la visco-reducción de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en un extrusor de modo que en las condiciones adecuadas se obtenga un incremento de la velocidad de flujo de masa fundida. Durante la visco-reducción, las cadenas de masa molecular más alta del producto inicial se rompen aleatoriamente de modo más frecuente que las moléculas de masa molecular más baja, lo cual da lugar, como se indicado antes, a una reducción general del peso molecular promedio ya un incremento en la velocidad de flujo de masa fundida.

Después de la visco-reducción, la composición de polipropileno heterofásica según esta invención se encuentra preferiblemente en la forma de pellas o gránulos.

Uso de la composición de polipropileno heterofásica

55 Además, la presente invención se refiere a artículos que comprenden la composición de polipropileno heterofásica según la presente invención o a artículos hechos a partir de la presente composición de polipropileno. El artículo se fabrica mediante cualquier procedimiento de conversión común que sea adecuado para polímeros termoplásticos,

tales como moldeo por inyección, moldeo por soplado de extrusión, moldeo por soplado y estiramiento por inyección o extrusión de películas fundidas.

5 Por lo tanto, según otra forma de realización de la invención, la composición de polipropileno heterofásica de la invención se usa para la fabricación de películas, artículos extrudidos, moldeados por soplado o moldeados por inyección, tales como fundas y bolsas, embalaje de transporte y contenedores de embalaje de pared delgada, artículos domésticos, así como también componentes para exteriores e interiores de automóviles tales como tableros de instrumentos, revestimientos de puertas, consolas, parachoques y embellecimientos.

Además, la presente invención también está dirigida a un artículo hecho de la composición de polipropileno de la invención, secularmente una película, un artículo extrudido, moldeado por soplado o moldeado por inyección.

10 Parte experimental

A. Procedimientos de medición

Las definiciones siguientes de términos y procedimientos de determinación aplican para la descripción general anterior de la invención que incluye las reivindicaciones, así como también para los ejemplos siguientes, a menos que se defina de otra manera.

15 Cuantificación de microestructura mediante espectroscopia de RMN

La espectroscopía cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN) fue usada para cuantificar la isotacticidad y regio-regularidad de los homopolímeros de propileno.

20 Los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa fueron registrados en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que opera a 400.15 y 100.62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando un cabezal de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizado de ^{13}C a 125°C usando un gas nitrógeno para toda la neumática.

25 Para homopolímeros de propileno se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Para asegurar una solución homogénea, después de una preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, el tubo de RMN siguió calentándose en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Después de insertar en el imán, se hizo girar el tubo a 10 Hz. Esta configuración de seleccionada principalmente para la alta resolución y necesitada para la cuantificación de la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó una excitación de pulso único estándar utilizando el esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles y NOE (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirió un total de 8192 (8k) transitorios por espectro.

30 Los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa fueron tratados, integrados y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes de las integrales usando programas de ordenador patentados

35 Para homopolímeros de propileno todos los desplazamientos químicos son referenciados internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21.85 ppm.

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

40 La distribución de tacticidad fue cuantificada para la integración de la región metilo entre 23.6-19.7 ppm corrigiendo para sitios cualesquiera no relacionados con las estereo-secuencia de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polim. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

Específicamente, la influencia de los regio-defectos y del comonomero en la cuantificación de la distribución de tacticidad fue corregida mediante sustracción de las integrales representativas de regio-defectos y del comonomero de las regiones integrales específicas de las estereo-secuencias.

45 La isotacticidad fue determinada al nivel de pentada y reportada como el porcentaje de secuencias de pentada isotáctica (mmmm) con respecto a toda la secuencia de pentada:

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

50 La presencia de 2,1 eritro regio-defectos fue indicada por la presencia de los dos sitios metilo en 17.7 y 17.2 ppm y confirmada por otros sitios característicos. Las señales características correspondientes a otros tipos de regio-defectos no fueron observadas (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

ES 2 700 593 T3

La cantidad de 2,1 eritro regio-defectos fue cuantificada usando la integral promedio de los dos sitios metilo característicos en 17.7 y 17.2 ppm:

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

5 La cantidad de 1,2 propeno primariamente insertado fue cuantificada con base en la región metilo con corrección emprendida para sitios incluidos en esta región no relacionada con la inserción primaria y para sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

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

La cantidad total de propeno fue cuantificada como la suma de propeno insertado primario y todos los otros regiodefectos presentes:

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

10

El porcentaje molar de 2,1 eritro regio-defectos fue cuantificado con respecto a todo el propeno:

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

Determinación de comonomero mediante espectroscopia RMN

15 Se siguió utilizando espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de secuencia de comonomero de los polímeros. Se registraron espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que opera a 400.15 y 100.62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando un cabezal de sonda de temperatura extendida 10 mm optimizado de ^{13}C a 125°C usando gas nitrógeno para toda la neumática. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con acetilacetato de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) que da lugar a una solución de 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polimer Testing* 28 5 (2009), 475). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, el tubo de RMN siguió calentándose en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Después de insertar en el imán, se hizo girar el tubo a 10 Hz. Esta configuración fue elegida principalmente para la alta resolución y cuantitativamente necesaria para

25

cuantificación exacto de contenido de etileno. Se empleó excitación de pulso único estándar sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, un retraso de reciclo de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128). Se adquirió un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

30

Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa fueron tratados, integrados y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes de las integrales usando programas de ordenador patentados. Todos los desplazamientos químicos fueron referenciados indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30.00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Esta estrategia permitió una referencia acción comparable incluso cuando no estaba presente esta unidad estructural. Se observaron señales características correspondientes a la

35

incorporación de etileno: Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

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

40

tipos de regio-defectos.

La fracción de comonomero fue cuantificada usando el procedimiento de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) por medio de la integración de señales múltiples a través de toda la región espectral en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este procedimiento fue seleccionado por su naturaleza robusta y capacidad de tomar en cuenta la presencia de regio-defectos cuando se necesita. Las regiones integrales fueron ajustadas

45

ligeramente para aumentar la aplicabilidad a través de todo el intervalo de contenido de comonomero encontrado.

Para sistemas en los cuales se observó solamente etileno aislado en secuencias de PPEPP, el procedimiento de Wang et. al. Fue modificado para reducir la influencia de integrales no cero de sitios que son conocidos por no estar presentes. Esta estrategia redujo la sobreestimación del contenido de etileno para tales sistemas y fue logrado mediante reducción del número de sitios usados para determinar el contenido absoluto de etileno a:

$$E = 0.5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0.5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

Mediante el uso de este conjunto de sitios la ecuación integral correspondientes se vuelve:

$$E = 0.5(I_H + I_G + 0.5(I_C + I_D))$$

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

La incorporación de comonomero en porcentaje molar fue calculada a partir de la fracción molar:

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

la incorporación de comonomero en porcentaje en peso fue calculada a partir de la fracción molar:

$$E \text{ [% en peso]} = 100 * (fE * 28.06) / ((fE * 28.06) + ((1-fE) * 42.08))$$

10 La distribución de secuencia de comonomero a nivel de triada fue determinada usando el procedimiento de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Este procedimiento fue seleccionado por su naturaleza robusta y regiones de integración ligeramente ajustadas para incrementar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenido de comonomero.

15 La fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (XCS, % en peso): la cantidad del polímero soluble en xileno se determina a 25 °C según ISO 16152; 5ª edición; 2005-07-01.

Viscosidad intrínseca (iV)

El valor de viscosidad intrínseca (V) se incrementa con el peso molecular de un polímero. Los valores de iV, por ejemplo, de la XCS fueron medidos según ISO 1628/1 en decalina a 135°C.

20 Análisis de DSC, temperatura de fusión (T_m), entalpía de fusión (H_m), temperatura de cristalización (T_c) y entalpía de cristalización (H_c): se miden con un calorímetro de barrido diferencial (DSC) TA Instrument Q200 en muestras de 5 a 7 mg samples. DSC se corre según ISO 11357 / parte 3 /procedimiento C2 en un ciclo de calor / frío / calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225°C. La temperatura de cristalización (T_c) y la entalpía de cristalización (H_c) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (H_m) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento, respectivamente de la primera etapa de calentamiento en caso de los lienzos.

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

MFR₂ (230 °C) se mide según ISO 1133 (230 °C, carga de 2.16 kg)

30 La velocidad de flujo de masa fundida se mide como la MFR₂ de conformidad con ISO 1133 15 (230 °C, carga de 2.16 kg l) para propileno y de acuerdo con ISO 1133 (190 °C, carga de 2.16 kg) para polietileno y se indica en g/10 min. La MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, la capacidad de tratamiento del polímero. Cuanto más alta sea velocidad de flujo de masa fundida, más baja será la viscosidad del polímero.

35 La MFR₂ de una fracción (B) producido en presencia de una fracción (A) se calcula usando los valores medidos de MFR₂ de la fracción (A) y la mezcla recibida después de producir la fracción (B) ("final"):

$$\frac{1}{(\log_{10} MFR_2 (final))} = \frac{Fracción \text{ en peso } (A)}{(\log_{10} MFR_2 (A))} + \frac{Fracción \text{ en peso } (B)}{(\log_{10} MFR_2 (B))}$$

Resistencia al impacto de probetas entalladas según Charpy

El impacto de probetas entalladas según Charpy se mide según ISO 179/1eA a +23 °C y a -20 °C usando un espécimen de ensayo (80 x 10 x 4 mm) moldeado por inyección, tal como se fabrica según ISO 1873.

Módulo de flexión: el módulo de flexión fue determinado doblando en 3 puntos según ISO 178 en barras de ensayo de 80x10x4 mm³ moldeadas a 23°C en línea con EN ISO 1873-2.

Emisión de VOC

- 5 La emisión de VOC fue medida según VDA 278:2002 en los compuestos granulados. Los compuestos orgánicos volátiles se miden en equivalentes de tolueno por gramo de muestra (µgTE/g). El empañamiento se mide en equivalentes de hexadecano por gramo de muestra (µgHD/g). Las mediciones se llevaron a cabo con TDSA suministrado por Gerstel usando helio 5.0 en calidad de gas soporte y una columna HP Ultra 2 de 50 m de longitud y 0.32 mm de diámetro y 0.52 µm de recubrimiento de 5 % de fenil-metil-siloxano. El análisis de VOC fue hecho según la configuración del dispositivo 1 listada en la norma, usando los siguientes parámetros principales: modo de flujo sin división, temperatura final 90 °C; tiempo final 30 minutos, velocidad 60K/minuto. La trampa de enfriamiento fue purgada con un modo de flujo de división 1:30 en un intervalo de temperatura de -150°C a + 280°C con una velocidad de calentamiento de 12 K/segundo y un tiempo final de 5 minutos. Se usaron las siguientes configuraciones de la CG para el análisis: 2 minutos de isoterma a 40 °C calentando a 3 K/minuto hasta 92°C, luego a 5 K/minuto hasta 160°C, y luego a 10 K/minuto hasta 280°C, 10 minutos de isoterma; flujo de 1,3 ml/min. Las cantidades de VOC consideran las especies de C 10 a C15.

Energía de perforación, fuerza máxima y de flexión con perforación se determinan en el ensayo de peso descendente instrumentado según ISO 6603-2 usando placas moldeadas por inyección de 60x60x2 mm y una velocidad de ensayo de 2.2 m/s, sujetadas con abrazaderas, placa de tope lubricada con diámetro de 20 mm. La energía de perforación reportada resulta de una integral de la curva de energía de fallo medida en (60x60x2 mm).

20 B. Ejemplos

El catalizador usado en el procedimiento de polimerización para la composición de polipropileno heterofásica de los ejemplos inventivos (IE 1 a 6) fue preparado tal como sigue:

Sustancias químicas usadas:

solución al 20 % en tolueno de butil-etil-magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), proporcionada por Chemtura

- 25 2-etilhexanol, proporcionado por Amphochem

3-butoxi-2-propanol - (DOWANOL™ PnB), proporcionado por Dow

citraconato de bis(2-etilhexilo), proporcionado por SynphaBase

TiCl₄, proporcionado por Millenium Chemicals

tolueno, proporcionado por Aspokem

- 30 Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik

heptano, proporcionado por Chevron

Preparación de un compuesto alcoxi de Mg

- 35 La solución de alcóxido de Mg fue preparada adicionando, con agitación (70 rpm), a 11 kg de una solución al 20% en peso en tolueno de butil-etil-magnesio (Mg(Bu)(Et)), una mezcla de 4.7 kg de 2-etilhexanol y 1.2 kg de butoxipropanol en un reactor de 20 l de acero inoxidable. Durante la adición, los contenidos del reactor se mantuvieron por debajo de 45°C. Después de que se completó la adición, se continuó mezclando (70 rpm) la mezcla de reacción a 60 °C durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se agregaron 2.3 kg g del donante citraconato de bis(2-etilhexilo) a la solución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25°C. Se continuó mezclando durante 15 minutos con agitación (70 rpm).

- 40 Preparación del componente de catalizador sólido

20.3 kg de TiCl₄ y 1.1 kg de tolueno se agregaron a un reactor de 20 l de acero inoxidable. Mezclando a 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0 °C, se agregaron 14.5 kg del compuesto alcoxi de Mg preparado en el ejemplo 1 durante 1.5 horas. Se agregaron 1.7 l de Viscoplex® 1-254 y 7.5 kg de heptano y después de mezclar durante 1 hora a 0°C se incrementó la temperatura de la emulsión formada a 90 °C en el transcurso de 1 hora. Después de 30 minutos se detuvo el mezclado, se solidificaron las gotas de catalizador y se dejaron asentar las partículas de catalizador formado. Después de asentarse (1 hora), el líquido sobrenadante fue retirado mediante sifón. Luego, las partículas de catalizador fueron lavadas con 45 kg de tolueno a 90°C durante 20 minutos, seguido de dos lavados con heptano (30 kg, 15 min). Durante el primer lavado con heptano, la temperatura se redujo a 50 °C y durante el segundo lavado, a temperatura ambiente. El catalizador obtenido de esta manera fue usado junto con trietil-aluminio (TEAL) en calidad de co-catalizador y di(ciclopentil)dimetoxisilano (donante D) en calidad de donante.

50

ES 2 700 593 T3

La proporción molar entre co-catalizador (Co) y donante externo (ED) [Co/ED] y la proporción molar entre co-catalizador (Co) y compuesto de titanio (TC) [Co/TC] se indican en la tabla 1.

La polimerización fue realizada en una planta piloto Borstar que comprende un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle y dos reactores de fase gaseosa. Las condiciones de polimerización también se indican en la tabla 1.

5

Tabla 1: Polimerización de ejemplos inventivos

		Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej.6
Prepoli							
Tiempo de residencia	[h]	0.36	0.36	0.35	0.37	0.35	0.37
Temperatura	[°C]	30	30	30	30	30	30
Proporción Co/ED	[mol/mol]	8	7.7	7.7	7.6	7.7	7.7
Proporción Co/TC	[mol/mol]	341	166	166	144	178	163
Bucle (R1)							
Tiempo de residencia	[h]	0.37	0.35	0.35	0.25	0.09	0.22
Temperatura	[°C]	80	80	80	80	80	80
Proporción H2/C3	[mol/kmol]	0.6	11.5	11.5	25.4	30.5	34.8
MFR2	[g/10m]in	3,3	103	103	310	348	356
XCS	[% en peso]	1.6	2	2	2.6	2.5	2.5
contenido de C2	[% en peso]	0	0	0	0	0	0
división	[% en peso]	37	40	40	40	45	50
1er GPR (R2)							
Tiempo de residencia	[h]	2.9	2.9	2.9	3.1	3.1	3.1
Temperatura	[°C]	80	80	80	80	80	80
Presión	[kPa]	2800	2700	2700	2700	2700	2700
proporción H2/C3	[mol/kmol]	0.16	105.0	105.0	147.3	221.2	262
MFR2 (MFR _M)	[g/10min]	1.0	88	88	204	329	376
XCS	[% en peso]	1.7	2.2	2.2	2.4	2.6	2.6
contenido de C2	[% en peso]	0	0	0.	0	0	0
división	[% en peso]	49	40	40	40	39	34
2º GPR (R3)							
Tiempo de residencia	[h]	0.7	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1
Temperatura	[°C]	70	75	75	75	75	75
Presión	[kPa]	2040	2700	2700	2500	2500	2500

		Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej.6
proporción C2/C3	[mol/kmol]	863.4	405.4	405.4	401.6	399.1	406.3
proporción H2/C2	[mol/kmol]	98.8	159.9	159.9	158.8	167.3	217.7
MFR2 (MFRT)	[g/10min]	0.85	40	40	80	100	150
contenido de C2	[% en peso]	10.8	8.2	8.2	8.4	7.1	7.8
división	[% en peso]	14	20	20	20	16	16
proporción MFR MFR _T /MFR _M	-	0.84	0.46	0.46	0.39	0.30	0.40

Para los ejemplos comparativos CE1 y CE2 se prepararon los siguientes polímeros de polipropileno heterofásicos tal como se describen más adelante:

Preparación de catalizador

- 5 Primero se suspendió 0.1 mol de $MgCl_2 \times 3 EtOH$ en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución fue enfriada a la temperatura de $-15^\circ C$ y se agregaron 300 ml de $TiCl_4$ frío mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel luego, se incrementó lentamente la temperatura de la suspensión a $20^\circ C$. A esta temperatura se agregaron 0.02 moles de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se incrementó a $135^\circ C$ durante 90 minutos y se dejó reposar la suspensión durante 60 minutos. Luego, se agregaron otros 300 ml de $TiCl_4$ y la temperatura se mantuvo en $135^\circ C$ durante 120 minutos. Después de esto, se filtró el catalizador del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a $80^\circ C$. Luego, el componente catalizador sólido fue filtrado y secado. El catalizador y el concepto de su preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patentes EP 491566, EP 591224 y EP 586390.

Como donante externo se usó di(ciclopentil)dimetoxisilano (donante D).

- 15 Para el ejemplo comparativo 3 CE3 se modificó el catalizador (modificación del catalizador con VCH). Se agregaron 35 ml de aceite mineral (Paraffinum Liquidum PL68) a un reactor de 125 ml de acero inoxidable, seguido por 0,82 g de trietil-aluminio (TEAL) y 0,33 g de dicitlopentil-dimetoxi-silano (donante D) en condiciones inertes a temperatura ambiente. Después de 10 minutos, se agregaron 5,0 g del catalizador preparado en 1a (contenido de Ti de 1,4 % en peso) y después adicionalmente 20 minutos se agregaron 5,0 g de vinilciclohexano (VCH)). La temperatura fue incrementada a $60^\circ C$ durante 30 minutos y fue mantenida allí durante 20 horas. Finalmente, la temperatura fue disminuida a $20^\circ C$ y la concentración de VCH no reaccionado en la mezcla de aceite/catalizador fue analizada y se encontró que era de 200 ppm en peso.

Además, un tercer reactor de fase gaseosa fue usado para preparar CE3.

Como donante externo fue usado dietilamino trietoxisilano para preparar CE3.

- 25 Tabla 2: Polimerización de ejemplos comparativos

		CE1	CE2	CE3
Prepoli				
Tiempo de residencia	[h]	0.08	0.25	0.25
Temperatura	[°C]	28	30	30
proporción Co/ED	[mol/mol]	8.5	30	30
proporción Co/TC	[mol/mol]	90	200	200
Bucle (R1)				
Tiempo de residencia	[h]	0.75	0.6	0.6
Temperatura	[°C]	70	75	75

ES 2 700 593 T3

		CE1	CE2	CE3
proporción H2/C3	[mol/kmol]	1.72	17.2	85
MFR2	[g/10m]in	1.1	80	430
XCS	[% en peso]	1.9	2.0	2.1
C2 contenido de	[% en peso]	0	0	0
división	[% en peso]	80	43	42
1o GPR (R2)				
Tiempo de residencia	[h]	n.a	1.0	1.0
Temperatura	[°C]	n.a	80	80
Presión	[kPa]	n.a	2500	2500
proporción H2/C3	[mol/kmol]	n.a	17.2	80
MFR2	[g/10min]	n.a	80	350
XCS	[% en peso]	n.a	2.0	2.2
contenido de C2	[% en peso]	n.a	0	0
división	[% en peso]	n.a	40	38
2º GPR (R3)				
Tiempo de residencia	[h]	1.5	1.2	0.8
Temperatura	[°C]	80	80	80
Presión	[kPa]	2400	2400	2400
proporción C2/C3	[mol/kmol]	545	550	480
proporción H2/C2	[mol/kmol]	110	150	210
MFR2	[g/10min]	0.9	42	120
contenido de C2	[% en peso]	8.5	8	4
XCS	[% en peso]	15.5	16	14
división	[% en peso]	20	17	11
2º GPR (R3)				
proporción MFR MFR _T /MFR _M	-	0.82	0.53	0.29
3º GPR (R4)				
Tiempo de residencia	[h]	-	-	1.0
Temperatura	[°C]	-	-	80

		CE1	CE2	CE3
Presión	[kPa]	-	-	2350
proporción C2/C3	[mol/kmol]	-	-	480
proporción H2/C2	[mol/kmol]	-	-	200
MFR2	[g/10min]	-	-	100
contenido de C2	[% en peso]	-	-	9.5
XCS	[% en peso]	-	-	22
división	[% en peso]	-	-	9

5 Las propiedades de los productos obtenidos de los reactores individuales naturalmente no se miden en material homogeneizado, sino en muestras de reactor (muestras de sitio). Las propiedades de la resina final se miden en material homogeneizado, la MFR₂ en pellas hechas del mismo en un procedimiento de mezcla por extrusión, tal como se describe más adelante.

10 Los polipropilenos heterofásicos del ejemplo 1 y ejemplo 2 de la invención, así como también de los ejemplos comparativos 1 y 2 (CE4 = CE2 sometido a visco-reducción) fueron sometidos a visco-reducción. Para esto, los polímeros han sido mezclados primero con 400 ppm de estearato de calcio (CAS No. 1592-23-0) y 1,000 ppm de Irganox 1010 proporcionado por BASF AG, Alemania (pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-ter.butil-4-hidroxifenil)-propionato, CAS No. 6683-19-8).

15 En una segunda etapa, los polipropilenos heterofásicos del ejemplo 1 y 2 de la invención, así como de los ejemplos comparativos 1 y 2 (CE4 = CE2 sometido a visco-reducción) han sido sometidos a visco-reducción usando un extrusor de husillo doble co-giratorio a 200-230°C y usando una cantidad apropiada de (ter.-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox 101, distribuido por Akzo Nobel, Países Bajos) para lograr la MFR₂ objetivo.

15 Todos los otros polímeros fueron mezclados en un extrusor de husillo doble con 0.1 % en peso de pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-ter.butil-4-hydroxifenil)-propionato, (CAS-no. 6683-19-8, nombre comercial Irganox 1010) proporcionado por BASF AG, 0.1 % en peso de tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato (CAS-No. 31570-04-4, nombre comercial Irgafos 168) suministrado por BASF AG, y 0.05 % en peso de estearato de calcio (CAS-No. 1592-23-0) suministrado por Croda Polymer Additives.

20 Los polímeros de polipropileno heterofásicos de los ejemplos Ex.2 a Ex. 6, así como también los polímeros de los ejemplos comparativos CE2 a CE4 fueron nucleados adicionalmente mediante la adición de talco (Steamic T1 CA de Luzenac, que tiene un tamaño de partícula de corte (d₉₅) de 6.2 µm). El agente de nucleación fue agregado en la etapa de combinación descrita antes en una cantidad de 0.5 % en peso de talco con base en la cantidad total de la composición de polipropileno heterofásica.

25 Las propiedades de polímero se listan en la tabla 3 y tabla 4:

Tabla 3: Propiedades de polímero de los ejemplos inventivos Ex.1 a Ex.6

Propiedades	unidad	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6
MFR ₂	[g/10min]	8	74	40	80	100	150
proporción VB		9.4	1.9	-	-	-	-
<mmm> RMN	[mol%]	96.9	97.0	97.4	97.5	97.4	97.2
Tm(PP, DSC)	[°C]	164	165	165	164	163	164
Hm(PP, DSC)	[J/g]	83	85	82	83	84	86
Tm(PE, DSC)	[°C]	113	118	119	118	118	119
Hm(PE, DSC)	[J/g]	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

ES 2 700 593 T3

Tc(DSC)	[°C]	119	124	123	123	124	123
Tq(PP, DMA)	[°C]	1.4	-1.0	0.1	-1.6	-1.7	-2.3
Tg(EPR, DMA)	[°C]	-58	-52	-52	-51	-51	-51
XCS	[% en peso]	19	19	19.2	19	19.9	17.5
C2(XCS, RMN)	[% en peso]	48.1	42.1	42.1	43.4	35.0	37.4
iV(XCS)	[dl/g]	2.2	2.9	3.2	3.2	3.0	2.5
FM ISO 178	[MPa]	986	1225	1262	1298	1233	1331
NIS ISO 179 1eA 23°C	[kJ/m ²]	10.4	5.5	7.4	5.6	4.2	3.1
NIS ISO 179 1eA -20°C	[kJ/m ²]	5.0	2.5	3.7	3.0	2.3	2.0
Energía de perforación 23°C	[J]	42.3	25.1	24.6	25.0	22.9	31.3
Energía de perforación - 20°C	[J]	33.2	26.8	23.3	20.5	18.9	24.7
VOC (pellas)	[ppm]	n.m.	n.m.	248	335	424	429
Relaciones							
Energía de perforación (23°C) > 80 -20*iV(XCS)		36	22	16	16	20	30
VOC < 270 + 1,8*MFR		-	-	342	414	450	540
proporción VB proporción de visco-reducción							
FM módulo de flexión							
n.m. no medido							

Tabla 4: Propiedades de polímero de los ejemplos comparativos CE1 a CE4

Propiedades	unidad	CE1	CE2	CE3	CE4
MFR ₂	[g/10min]	6	45	100	75
proporción VB		6.7	-	-	1.8
<mmm> RMN	[mol%]	96.3	96.6	96.7	96.6
Tm(PP, DSC)	[°C]	165	164	165	165
Hm(PP, DSC)	[J/g]	93	99	92	106
Tm(PE, DSC)	[°C]	118	118	118	118
Hm(PE, DSC)	[J/g]	1.1	0.3	0.2	0.1
Tc(DSC)	[°C]	114	125	131	124
Tg(PP, DMA)	[°C]	0.1	0.0	2.0	0.1
Tg(EPR, DMA)	[°C]	-58	-54	-52	-54
XCS	[% en peso]	16	16	20	17

ES 2 700 593 T3

Propiedades	unidad	CE1	CE2	CE3	CE4
C2(XCS, RMN)	[% en peso]	42.8	37.8	31.7	34.2
iV(XCS)	[dl/g]	1.7	2.6	3.1	2.3
FM ISO 178	[MPa]	980	1237	1270	1226
NIS ISO 179 1eA 23°C	[kJ/m ²]	6.9	6.5	5.7	5.1
NIS ISO 179 1eA -20°C	[kJ/m ²]	3.1	3.5	2.2	3.3
VOC (pellas)	[ppm]	n.m.	394	553	455
Energía de perforación 23°C	[J]	40.4	25	11.8	26.7
Energía de perforación -20°C	[J]	31.5	11.8	5.4	13.6
Relaciones					
Energía de perforación (23°C) > 80 - 20*iV(XCS)	-	46	28	18	34
VOC < 270 + 1,8*MFR	-	-	351	450	405

De la tabla 3 y la tabla 4 puede verse claramente que las composiciones de polipropileno heterofásica de la invención tienen un balance mejorado de resistencia al impacto/rigidez con respecto a la perforación por sobre los ejemplos comparativos.

- 5 De las figuras 1 y 2 puede verse además que los ejemplos comparativos no cumplen los requisitos relacionados con las desigualdades de energía de perforación $(23^{\circ}\text{C}) > 80 - 20 \cdot iV(\text{XCS})$ y $\text{VOC} < 270 + 1,8 \cdot \text{MFR}$

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero de propileno que comprende

(A) 68 a 90 % en peso de una matriz de homopolímero de propileno isotáctico cristalino que tiene una regularidad de pentada tal como se determina mediante espectroscopia de RMN de ^{13}C de más de 96 % molar y una velocidad de flujo de masa fundida de matriz (MFR_M) tal como se determina a 230 °C y carga de 2.16 kg según ISO 1133 en el intervalo de 0.5 a 500 g/10 minutos,

(B) 10 a 32 % en peso de un copolímero de propileno predominantemente amorfo con 28 a 50 % en peso de etileno y/o una α -olefina con 4-10 átomos de carbono que está presente en la composición en forma de partículas dispersadas, y

(C) opcionalmente 0.5 a 10 % en peso de un copolímero de etileno cristalino con una α -olefina que tiene 3-10 átomos de carbono que está presente en la composición en forma de inclusiones de las partículas dispersadas de (B),

donde dicha composición se caracteriza además por una velocidad total de flujo de masa fundida (MFR_T) tal como se determina a 230°C y carga de 2.16 kg según ISO 1133 en el intervalo de 6.0 a 200 g/10 minutos, una fracción soluble en xileno (XCS) determinada a 25°C según ISO 16152 en el intervalo de 16 a 35 % en peso, y una viscosidad intrínseca de la fracción de XCS tal como se mide según DIN ISO 1628/1 en decalina a 135 °C se encuentra en el intervalo de 2.0 a 5.0 dl/g;

la composición de polímero de propileno se caracteriza además por al menos dos puntos de transición vítrea (T_g) tal como se determina mediante análisis térmico dinámico-mecánico según ISO 6721-7, con una T_g ($T_g(1)$) asociada a la matriz de homopolímero de propileno isotáctico cristalino que se encuentra en el intervalo de -4 a 4°C y otra T_g ($T_g(2)$) asociada con el copolímero de propileno predominantemente amorfo que se encuentra en el intervalo de -65 a -50°C.

2. Una composición de polímero de propileno según la reivindicación 1 que tiene un contenido de polipropileno cristalino con un punto de fusión (T_m) de análisis de DSC según ISO 11357 en el intervalo de 160 a 170°C con una entalpía de fusión (H_m) asociada en el intervalo de 70 a 100 J/g y opcionalmente un contenido de polietileno cristalino con un punto de fusión de análisis de DSC según ISO 11357 en el intervalo de 105 a 130°C con una entalpía de fusión asociada de menos de 7.0 J/g.

3. Una composición de polímero de propileno según las reivindicaciones 1 o 2 que se caracteriza por una energía de perforación (23°C) tal como se determina en el ensayo de peso descendente instrumental (IFW) según ISO 6603-2 usando placas moldeadas por inyección de 60x60x2 mm a +23 °C y una velocidad de ensayo de 2.2 m/s de al menos 20 J y cumpliendo la desigualdad

$$\text{Energía de perforación (23°C)} > 80 - 20 \cdot iV(\text{XCS})$$

en la cual $iV(\text{XCS})$ es la viscosidad intrínseca de la fracción de XCS tal como se mide según DIN ISO 1628/1 en decalina a 135 °C.

4. Una composición de polímero de propileno según las reivindicaciones 1, 2 o 3 que tiene un contenido total de comonomero definido como la suma de contenidos de etileno y α -olefinas con 4-10 átomos de carbono que se encuentra en el intervalo de 5.0 a 18.0% en peso.

5. Una composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que se prepara mediante visco-reducción de una composición de polímero de un procedimiento de polimerización secuencial en reactores múltiples, que tiene una velocidad total inicial de flujo de masa fundida (MFR_R) tal como se determina a 230°C y carga de 2.16 kg según ISO 1133 en el intervalo de 0.5 a 50 g/10 minutos en un procedimiento de mezcla de masa fundida con peróxido a una velocidad total de flujo de masa fundida (MFR_T) con una proporción de visco-reducción VB definida como

$$\text{VB} = \text{MFR}_T / \text{MFR}_R$$

y dicha VB que se encuentra en el intervalo de 1.5 a 30.

6. Una composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que es una composición de polímero de un procedimiento de polimerización secuencial en reactores múltiples, libre de productos de descomposición del peróxido, en el cual el componente (A) se caracteriza además por una velocidad de flujo de masa fundida de matriz (MFR_M) tal como se determina a 230°C y carga de 2.16 kg según ISO 1133 en el intervalo de 5.0 a 500 g/10 minutos.

7. Una composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y la reivindicación 6 que se caracteriza por un contenido de volátiles (VOC) tal como se determina según VDA 278:2002 de menos de 500 ppm y, además, que cumple la desigualdad

$$\text{VOC}[\text{ppm}] < 270 + 1.8 * \text{MFR}_{\text{T}}[\text{g}/10\text{min}]$$

5 donde MFR_{T} es la velocidad total de flujo de masa fundida de dicha composición tal como se determina a 230°C y carga de 2.16 kg según ISO 1133.

8. Una composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la cual la composición se prepara en un procedimiento de polimerización secuencial en múltiples reactores en presencia de

10 a) un catalizador de Ziegler-Natta que comprende compuestos (TC) de un metal de transición de los grupos 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del grupo 2 y un donante interno, en cuyo caso dicho donante interno es un compuesto no ftálico, preferiblemente un éster de ácido no ftálico;

b) un co-catalizador (Co), y

c) opcionalmente un donante externo (ED).

15 9. Una composición de polímero de propileno según la reivindicación 8 donde dicho donante interno se selecciona del grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, 1,2-dicarboxilatos de ciclohexeno y benzoatos, y derivados y/o mezclas cualesquiera de los mismos.

10. Una composición de polímero de propileno según las reivindicaciones 7 o 8 donde la proporción molar entre el co-catalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] se encuentra en el intervalo de 5 a 45, y la proporción molar entre co-catalizador (Co) y el compuesto de titanio (TC)[Co/TC] se encuentra en el intervalo por encima de 80 a 500.

20 11. Un procedimiento para polimerizar propileno en combinación con etileno y/o una α -olefina que tiene 4-10 átomos de carbono en dos o más reactores en presencia de

a) un catalizador de Ziegler-Natta que comprende compuestos (TC) de un metal de transición de los grupos 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del grupo 2 y un donante interno, donde dicho donante interno es un compuesto no ftálico, preferiblemente un éster de ácido no ftálico;

25 b) un co-catalizador (Co), y

c) opcionalmente un donante externo (ED)

a fin de obtener una composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, 6 o 7 y opcionalmente visco-reducción del copolímero de propileno según la reivindicación 5.

30 12. Un procedimiento para polimerizar propileno según la reivindicación 11, en el cual el donante interno se selecciona opcionalmente de malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, 1,2-dicarboxilatos de ciclohexeno, benzoatos sustituidos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferiblemente el donante interno es un citraconato.

13. Una película, un artículo extrudido, moldeado por soplado o moldeado por inyección que comprende una composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

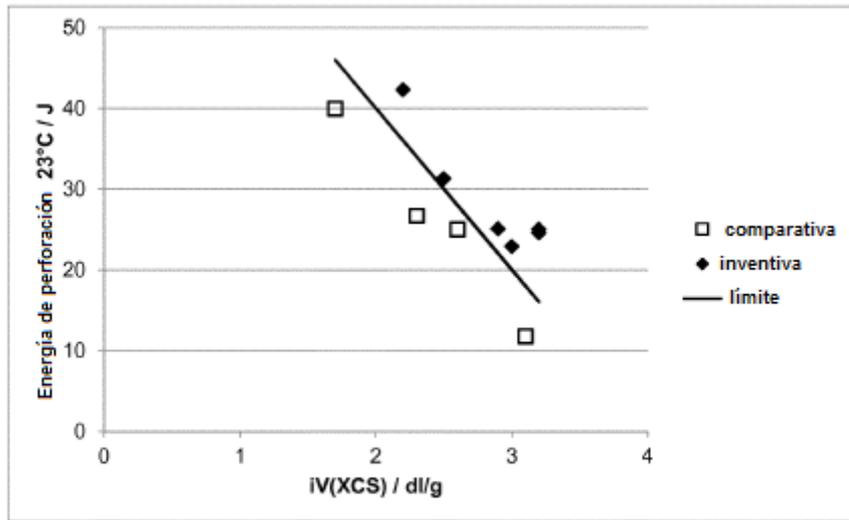


Figura 1: Relación entre energía de perforación (23 °C) y la viscosidad intrínseca

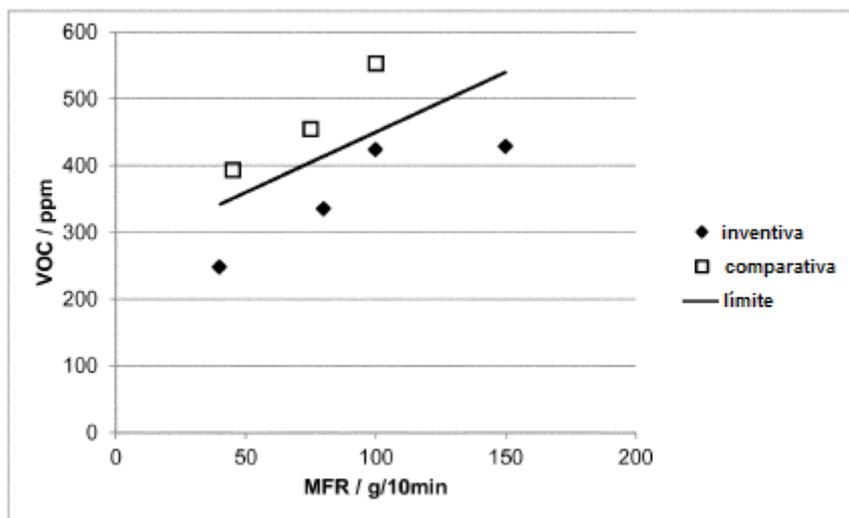


Figura 2: Relación entre VOC y MFR (composiciones no sometidas a visco-reducción)