

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 727**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2015 E 15194948 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 3170864**

54 Título: **Composición de TPO de flujo elevado con excelente balance de propiedades mecánicas para interiores de automóviles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRESTENBERGER, GEORG y
SANDHOLZER, MARTINA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 704 727 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de TPO de flujo elevado con excelente balance de propiedades mecánicas para interiores de automóviles

5 La presente invención se refiere a un copolímero de propileno heterofásico (HECO), a una composición de poliolefina (PO) que comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO), a un artículo de automóvil que comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO) y a un proceso para la preparación de la composición de poliolefina (PO) así como al uso del copolímero de propileno heterofásico (HECO) para mejorar las propiedades mecánicas de una composición de poliolefina (PO).

10 El polipropileno es el material de elección en muchas aplicaciones, ya que se puede adaptar a los propósitos específicos necesarios. Por ejemplo, los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO) se utilizan ampliamente en la industria automotriz, por ejemplo en aplicaciones de parachoques, paneles de instrumentos, paneles de molduras laterales, peldaños bajo la puerta del automóvil y guardabarros. Los polipropilenos heterofásicos contienen una matriz de polipropileno en la cual se dispersa una fase amorfa.

15 El moldeo por inyección de estas partes automotrices grandes requiere polímeros con baja viscosidad (para el llenado fácil del molde) pero con un rendimiento mecánico todavía balanceado, particularmente una rigidez y tenacidad bien balanceadas. El aumento de la capacidad de flujo usualmente va junto con una reducción en el peso molecular de las cadenas del polímero. Un peso molecular inferior no solamente conduce a una viscosidad inferior del polímero sino que también altera sus propiedades mecánicas, por ejemplo reduce la tenacidad. Por lo tanto, la combinación de la alta capacidad de flujo y excelentes características mecánicas, es decir, la rigidez y tenacidad bien equilibradas, no es un logro que se considere insignificante.

20 Se han llevado a cabo muchos intentos en la técnica para proporcionar composiciones de poliolefina que comprenden copolímeros de propileno heterofásicos que tienen la buena capacidad de flujo requerida combinada con un excelente balance de rigidez y tenacidad. Por ejemplo, el documento WO 2013150057 A1 divulga las composiciones de poliolefina termoplástica que comprenden una fase de matriz y una fase dispersada. La viscosidad intrínseca de la fase dispersada es bastante baja y, en consecuencia, también la tenacidad de la composición de poliolefina es baja. El documento WO 2005113672 A1 divulga las composiciones de poliolefina que tienen rigidez y tenacidad aceptables, pero particularmente para aquellas realizaciones con bastante buen balance de rigidez y tenacidad, la capacidad de flujo es insuficiente.

30 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un material que proporcione una combinación de una buena capacidad de flujo con un excelente balance de rigidez/tenacidad.

El descubrimiento de la presente invención es proporcionar un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un homopolímero de propileno (HPP) y un copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) con características definidas.

35 De acuerdo con esto, la presente invención se refiere a un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende

a) un homopolímero de propileno (HPP) que tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 100 a 200 g/10 min, y

b) un copolímero de propileno-etileno elastomérico (E),

en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO)

40 (i) tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min,

(ii) comprende una fracción soluble en xileno frío (XCS) en una cantidad de 26 a 36 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO),

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

45 (iii) una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 2.8 a 3.8 dl/g, y

(iv) un contenido de etileno (EC) de 35 a 50 % en peso, basado en el peso total de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

50 De acuerdo con una realización del copolímero de propileno heterofásico (HECO), el homopolímero de propileno (HPP) es unimodal con respecto a la velocidad de flujo del material fundido MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 y/o tiene un contenido soluble en xileno frío (XCS) no mayor que 5 % en peso.

ES 2 704 727 T3

De acuerdo con otra realización del copolímero de propileno heterofásico (HECO), el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de etileno (EC-HECO) de 8 a 18 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

5 De acuerdo con todavía otra realización del copolímero de propileno heterofásico (HECO), la fracción soluble en xileno frío (XCS) es unimodal con respecto al contenido de etileno (EC) y/o unimodal con respecto a la distribución del peso molecular (MWD).

De acuerdo con una realización del copolímero de propileno heterofásico (HECO), la proporción en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO) con respecto al homopolímero de polipropileno (HPP) [HECO/HPP] es desde 3.0:1.0 hasta 1.0:1.0.

10 De acuerdo con otra realización del copolímero de propileno heterofásico (HECO), el copolímero de propileno heterofásico (HECO) está α -nucleado, es decir, comprende un agente de nucleación α .

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de poliolefina (PO). La composición de poliolefina (PO) comprende ≥ 95 % en peso, basado en el peso total de la composición, del copolímero de propileno heterofásico (HECO), como se define aquí.

15 De acuerdo con una realización de la composición de poliolefina (PO), la composición comprende un relleno inorgánico (F), preferiblemente el agente de relleno se selecciona del grupo que consiste en talco, wollastonita, mica, creta y mezclas de los mismos.

De acuerdo con otra realización de la composición de poliolefina (PO), la composición tiene

20 i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, y

ii) un módulo de tracción ≥ 850 MPa, y/o

iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m².

De acuerdo con todavía otra realización de la composición de poliolefina (PO), la composición tiene

i) un módulo de tracción en el intervalo de 850 a 1250 MPa, y/o

25 ii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C en el intervalo de 30 a 60 kJ/m².

La presente invención también se refiere a un artículo de automóvil que comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO), como se define aquí, y/o la composición de poliolefina (PO), como se define aquí.

30 Se prefiere que el artículo de automóvil sea un artículo del interior o exterior del automóvil seleccionado de un parachoques, paneles de carrocería, peldaños bajo la puerta del automóvil, paneles de moldura laterales, guarniciones internas, dispositivos de ayuda de escalón, alerones, guardabarros y paneles de instrumentos.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de la composición de poliolefina (PO), como se define aquí, por medio de la extrusión del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y el agente de relleno inorgánico opcional (F) en un extrusor.

35 De acuerdo con una realización del proceso, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene produciendo el homopolímero de propileno (HPP) en al menos un reactor, transfiriendo el homopolímero de propileno (HPP) en al menos un reactor subsiguiente, en donde en la presencia del homopolímero de propileno (HPP) se produce el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E).

40 Un aspecto adicional de la presente invención es el uso del copolímero de propileno heterofásico (HECO), como se define aquí, para mejorar las propiedades mecánicas de una composición de poliolefina (PO), en donde la mejora se logra cuando la composición tiene

i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, y

ii) un módulo de tracción ≥ 850 MPa, y/o

iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m².

45 A continuación, la invención se describirá con más detalle.

Copolímero de propileno heterofásico (HECO)

ES 2 704 727 T3

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

a) un homopolímero de propileno (HPP) que tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 100 a 200 g/10 min, y

b) un copolímero de propileno-etileno elastomérico (E),

5 en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO)

(i) tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min,

(ii) comprende una fracción soluble en xileno frío (XCS) en una cantidad de 26 a 36 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO),

10 en donde además la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

(iii) una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 2.8 a 3.8 dl/g, y

(iv) un contenido de etileno (EC) de 35 a 50 % en peso, basado en el peso total de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

15 Es evidente a partir de la redacción utilizada para los diferentes polímeros (HECO, HPP y E) de acuerdo con la presente invención que los mismos deben diferir (químicamente) entre sí. La expresión "heterofásico" indica que la matriz, es decir, el homopolímero de propileno (HPP), contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz y las inclusiones contienen el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E). El término "inclusión" de acuerdo con esta invención indicará preferiblemente que la matriz, es decir, el homopolímero de propileno (HPP), y la inclusión, es decir, el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) forman diferentes fases dentro del
20 copolímero de propileno heterofásico (HECO), las inclusiones son por ejemplo visibles por medio de la microscopía de alta resolución, tal como la microscopía electrónica o la microscopía de fuerza atómica de barrido. La composición de poliolefina final (PO) que comprende la matriz, es decir, el homopolímero de propileno (HPP), y el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) como parte del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es probablemente de una estructura compleja.

25 Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención comprende

a) un homopolímero de propileno (HPP) como la matriz (M), y

b) un copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) que comprende, preferiblemente que consiste en, unidades derivadas de propileno y etileno.

30 Preferiblemente, el contenido de propileno (PC-HECO) en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es de 82 a 92 % en peso, más preferiblemente de 85 a 91 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), más preferiblemente basado en la cantidad de los componentes del polímero del copolímero de propileno heterofásico (HECO), aún más preferiblemente basado en la cantidad de la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP), y el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) juntos. La parte restante constituye los comonómeros, preferiblemente el etileno.

35 De acuerdo con esto, el contenido del comonómero, preferiblemente el contenido de etileno (EC-HECO), en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es preferiblemente de 8 a 18 % en peso, más preferiblemente de 9 a 15 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), más preferiblemente basado en la cantidad de los componentes del polímero del copolímero de propileno heterofásico (HECO), aún más preferiblemente basado en la cantidad de la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP), y el
40 copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) juntos.

Se prefiere que el contenido de homopolímero de propileno (HPP) en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) esté en el intervalo de 64 a 74 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 66 a 72 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

45 Por otra parte, el contenido de copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) está preferiblemente en el intervalo de 26 a 36 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 28 a 34 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Se prefiere que el homopolímero de propileno (HPP) esté presente en una proporción en peso específica comparado con el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

50 Por ejemplo, la proporción en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO) con respecto al homopolímero de polipropileno (HPP) [HECO/HPP] es desde 3.0:1.0 hasta 1.0:1.0. Preferiblemente, la proporción en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO) con respecto al homopolímero de polipropileno (HPP) [HECO/HPP] es

desde 2.5:1.0 hasta 1.0:1.0, más preferiblemente desde 2.0:1.0 hasta 1.1:1.0, y aún más preferiblemente desde 1.8:1.0 hasta 1.1:1.0.

5 Un requerimiento de la presente invención es que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 18 a 35 g/10 min.

La matriz de polipropileno (M) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es un homopolímero de propileno (HPP).

10 La expresión homopolímero de propileno (HPP) utilizada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, de más de 99.7 % en peso, todavía más preferiblemente de al menos 99.8 % en peso de unidades de propileno. En una realización preferida, solamente las unidades de propileno en el homopolímero de propileno (HPP) son detectables.

De acuerdo con esto, el contenido de comonomero de la matriz de polipropileno (M), es decir, del homopolímero de propileno (HPP), es preferiblemente igual o inferior a 0.3 % en peso, tal como no mayor que 0.2 % en peso, por ejemplo no detectable.

15 Es un requerimiento adicional que la matriz de polipropileno (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga una velocidad de flujo del material fundido relativamente elevada MFR₂ (230 °C). De acuerdo con esto, se prefiere que el homopolímero de propileno (HPP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 100 a 200 g/10 min, más preferiblemente de 100 a 190 g/10 min, aún más preferiblemente de 110 a 190 g/10 min.

Se prefiere que el homopolímero de propileno (HPP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea unimodal con respecto a la velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133.

Se prefiere que el homopolímero de propileno (HPP) tenga una velocidad de flujo del material fundido específica MFR₂ (230 °C) comparado con el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

25 Por ejemplo, la velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) del homopolímero de polipropileno (HPP) [HECO/HPP], medida de acuerdo con ISO 1133, con respecto a velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), medida de acuerdo con ISO 1133, [MFR₂ (HPP)/MFR₂ (HECO)] es desde 10.0:1.0 hasta 2.0:1.0. Preferiblemente, la velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) del homopolímero de polipropileno (HPP) [HECO/HPP], medida de acuerdo con ISO 1133, con respecto a la
30 velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), medida de acuerdo con ISO 1133, [MFR₂ (HPP)/MFR₂ (HECO)] es desde 9.0:1.0 hasta 3.0:1.0, más preferiblemente desde 8.0:1.0 hasta 3.5:1.0, y aún más preferiblemente desde 7.0:1.0 hasta 4.0:1.0.

Preferiblemente, el contenido soluble en xileno frío (XCS) de la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP), no es mayor que 5 % en peso, más preferiblemente no mayor que 4.5 % en peso, aún más preferiblemente no mayor que 3.5 % en peso, basado en el peso total del homopolímero de propileno (HPP). Todavía más preferiblemente, el contenido soluble en xileno frío de la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP), no es mayor que 2.5 % en peso, basado en el peso total del homopolímero de propileno (HPP).

40 Adicional o alternativamente, el contenido de comonomero, preferiblemente el contenido de etileno, de la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) no es mayor que 2% en peso, más preferiblemente no mayor que 1.5 % en peso, aún más preferiblemente no mayor que 1 % en peso, basado en el peso total del homopolímero de propileno (HPP). Preferiblemente, el contenido de comonomero, preferiblemente el contenido de etileno, de la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) no es mayor que 0.5 % en peso, más preferiblemente no mayor que 0.3 % en peso, aún más preferiblemente no mayor que 0.1 % en peso, basado en el peso total del homopolímero de
45 propileno (HPP).

En una realización, el homopolímero de propileno (HPP) tiene un peso molecular (Mw) preferiblemente entre 100,000-400,000, tal como desde 100,000-250,000.

Adicional o alternativamente, el homopolímero de propileno (HPP) tiene una distribución del peso molecular (MWD) preferiblemente entre 3-9, tal como desde 4-8.

50 Un componente adicional esencial del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E).

El copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) comprende, preferiblemente consiste de, unidades derivables de (i) propileno y (ii) etileno.

En la presente invención, el contenido de unidades derivables de propileno (PC) en el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) está preferiblemente en el intervalo de 50 a 65 % en peso, más preferiblemente de 52 a 64 % en peso, aún más preferiblemente de 54 a 63 % en peso y todavía más preferiblemente de 56 a 62 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno-etileno elastomérico (E).

- 5 Por consiguiente, el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) comprende preferiblemente unidades derivables de etileno (EC) de 35 a 50 % en peso, más preferiblemente de 36 a 48 % en peso, aún más preferiblemente de 37 a 46 % en peso y todavía más preferiblemente de 38 a 44 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno-etileno elastomérico (E). Preferiblemente, el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) es un polímero de monómero de dieno no conjugado de etileno propileno (EPDM1) o un caucho de etileno propileno (EPR1), este último especialmente preferido, con un contenido de propileno y/o de etileno como se define en éste y el párrafo anterior.

Se prefiere que el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea unimodal con respecto a la velocidad de flujo del material fundido MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133.

- 15 En una realización, el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) preferiblemente tiene una distribución del peso molecular unimodal. Preferiblemente, el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) tiene un peso molecular (M_w) preferiblemente entre 150,000-700,000, tal como desde 250,000-650,000.

Adicional o alternativamente, el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) tiene una distribución del peso molecular (MWD) preferiblemente entre 3.5-8, tal como desde 3.5-7.

- 20 En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un M_w (XCS) con respecto al M_w (XCU) entre 1.5-3.5, tal como desde 2-3.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende una fracción soluble en xileno frío (XCS).

- 25 Es un requerimiento de la presente invención que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprenda una fracción soluble en xileno frío (XCS) en una cantidad de 26 a 36 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende la fracción soluble en xileno frío (XCS) en una cantidad más preferiblemente en el intervalo de 28 a 34 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

- 30 Es un requerimiento adicional de la presente invención que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga un contenido de etileno (EC) de 35 a 50 % en peso, más preferiblemente de 36 a 48 % en peso %, aún más preferiblemente de 37 a 46 % en peso y todavía más preferiblemente de 38 a 44% en peso, basado en el peso total de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Se prefiere que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea unimodal con respecto al contenido de etileno (EC).

- 35 Adicional o alternativamente, el propileno detectable en la fracción soluble en xileno frío (XCS) varía preferiblemente desde 50 hasta 65 % en peso, más preferiblemente desde 52 hasta 64 % en peso, aún más preferiblemente desde 54 hasta 63 % en peso y todavía más preferiblemente desde 56 hasta 62 % en peso.

- 40 En una realización de la presente invención, la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es bastante elevada. Los valores bastante elevados de la viscosidad intrínseca (IV) mejoran la tenacidad. De acuerdo con esto, se aprecia que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es mayor que 2.8 dl/g. Por otra parte, la viscosidad intrínseca (IV) no debería ser demasiado elevada, de lo contrario se reduce la capacidad de flujo. Por consiguiente, es un requerimiento adicional de la presente invención que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) esté en el intervalo de 2.8 a 3.8 dl/g.

Se prefiere que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea unimodal con respecto a la velocidad de flujo del material fundido MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133.

- 50 En una realización, la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene preferiblemente una distribución del peso molecular unimodal. Preferiblemente, la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un peso molecular (M_w) preferiblemente entre 150,000-700,000, tal como desde 250,000-650,000.

Adicional o alternativamente, la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una distribución del peso molecular (MWD) preferiblemente entre 3.5-8, tal como desde 3.5-7.

ES 2 704 727 T3

- Preferiblemente, se desea que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) muestre una buena tenacidad. De acuerdo con esto, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a +23 °C ≥ 30 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 30 a 56 kJ/m² y todavía más preferiblemente en el intervalo de 30 a 53 kJ/m².
- 5
- Adicional o alternativamente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a -20 °C en el intervalo de 5 a 20 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 5 a 16 kJ/m² y aún más preferiblemente en el intervalo de 6 a 13 kJ/m².
- 10
- Adicional o alternativamente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) debe tener un buen módulo de tracción. Se prefiere que el módulo de tracción del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea ≥ 850 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 850 a 1250 MPa, aún más preferiblemente de 900 a 1250 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1200 MPa y todavía aún más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1100 MPa.
- Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) preferiblemente tiene
- 15
- i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 18 a 35 g/10 min, y
- ii) un módulo de tracción ≥ 850 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 850 a 1250 MPa, aún más preferiblemente de 900 a 1250 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1200 MPa y todavía aún más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1100 MPa, y/o
- 20
- iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 30 a 56 kJ/m² y todavía más preferiblemente en el intervalo de 30 a 53 kJ/m².
- En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
- 25
- i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 18 a 35 g/10 min, y
- ii) un módulo de tracción ≥ 850 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 850 a 1250 MPa, aún más preferiblemente de 900 a 1250 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1200 MPa y todavía aún más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1100 MPa, o
- 30
- iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 30 a 56 kJ/m² y todavía más preferiblemente en el intervalo de 30 a 53 kJ/m².
- Alternativamente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
- 35
- i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 18 a 35 g/10 min, y
- ii) un módulo de tracción ≥ 850 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 850 a 1250 MPa, aún más preferiblemente de 900 a 1250 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1200 MPa y todavía aún más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1100 MPa, y
- 40
- iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 30 a 56 kJ/m² y todavía más preferiblemente en el intervalo de 30 a 53 kJ/m².
- Por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
- 45
- i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 18 a 35 g/10 min, y
- ii) un módulo de tracción ≥ 850 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 850 a 1250 MPa, aún más preferiblemente de 900 a 1250 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1200 MPa y todavía aún más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1100 MPa, y
- 50
- iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 30 a 56 kJ/m² y todavía más preferiblemente en el intervalo de 30 a 53 kJ/m², y

iv) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el intervalo de 5 a 20 kJ/m^2 , más preferiblemente en el intervalo de 5 a 16 kJ/m^2 y aún más preferiblemente en el intervalo de 6 a 13 kJ/m^2 .

Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) está α -nucleado. Aún más preferiblemente, la presente invención está libre de agentes de nucleación β . De acuerdo con esto, el agente de nucleación α se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en

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

(ii) dibencilidenosorbitol (por ejemplo, el 1,3:2,4 dibencilidenosorbitol) y derivados de dibencilidenosorbitol sustituidos con un alquilo de C_1 - C_8 , tales como el metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo el 1,3:2,4 di(metilbencilideno)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como el 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol, y

(iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo el 2,2'-metileno-bis(4,6,-di-*tert*-butilfenil)fosfato de sodio o hidroxibis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-*t*-butilfenil) fosfato] de aluminio, y

(iv) polímeros de vinilcicloalcano y polímeros de vinilalcano (como se describirá con más detalle posteriormente), y

(v) mezclas de los mismos.

Tales aditivos generalmente están disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 5/a. edición, 2001 de Hans Zweifel, páginas 871 a 873.

Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) contiene hasta 5 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), del agente de nucleación α . En una realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) contiene no más de 200 ppm, más preferiblemente de 1 a 200 ppm, aún más preferiblemente de 5 a 100 ppm de un agente de nucleación α , en particular seleccionado del grupo que consiste en dibencilidenosorbitol (por ejemplo, el 1,3:2,4 dibencilideno sorbitol), un derivado de dibencilidenosorbitol, preferiblemente el dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo, el 1,3:2,4 di(metilbencilideno)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como el 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) contenga un vinilcicloalcano, tales como el vinilciclohexano (VCH), un polímero y/o un polímero de vinilalcano. Preferiblemente, el vinilcicloalcano es un polímero de vinilciclohexano (VCH) que se introduce en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) por medio de la tecnología de BNT.

El presente copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene preferiblemente por medio de un proceso específico. De acuerdo con esto, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene preferiblemente por medio de un proceso de polimerización secuencial en donde en el primer reactor (1er R) y opcionalmente en un segundo reactor (2do R) se produce el homopolímero de propileno (HPP), mientras que en el tercer reactor (3er. R) y opcionalmente en un cuarto reactor (4to R) se obtiene el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene preferiblemente por medio de un proceso de polimerización secuencial en donde en el primer reactor (1er R) se produce el homopolímero de propileno (HPP), mientras que en el tercer reactor (3er R) se obtiene el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Alternativamente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene preferiblemente por medio de un proceso de polimerización secuencial en donde en el primer reactor (1er R) y en un segundo reactor (2do R) se produce el homopolímero de propileno (HPP), mientras que en el tercer reactor (3er R) y el cuarto reactor (4to R) se obtiene el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

El término "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en al menos dos reactores, preferiblemente en tres reactores o más, tal como en cuatro reactores, conectados en serie. De acuerdo con esto, el presente proceso comprende al menos un primer reactor (1er R), un segundo reactor opcional (2do R), un tercer reactor (3er R) y un cuarto reactor opcional (4to R). Por ejemplo, el presente proceso comprende al menos un primer reactor (1er R), un segundo reactor (2do R), un tercer reactor (3er R) y un cuarto reactor opcional (4to R), preferiblemente al menos un primer reactor (1er R), un segundo reactor (2do R), un tercer reactor (3er R) y un cuarto reactor (4to R). El término "reactor de polimerización" indicará que se lleva a cabo la polimerización principal. Por lo tanto, en el caso de que el proceso consista en tres o cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso total comprenda por ejemplo una etapa de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. El término "consiste en" es solamente una formulación incluyente en vista de los principales reactores de polimerización.

- Después del primer reactor (1er R) y el segundo reactor opcional (2do R), se obtiene la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Esta matriz (M) se transfiere subsiguientemente hacia el tercer reactor (3er R) y el cuarto reactor opcional (4to R), preferiblemente hacia el tercer reactor (3er R) y el cuarto reactor (4to R), en el cual se produce el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) y, por consiguiente se obtiene el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de la presente invención.
- Preferiblemente la relación en peso entre la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP), y el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) [(M)/(E)] es de 85/15 a 55/45, más preferiblemente de 80/20 a 60/40.
- El primer reactor (1er R) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque por lotes agitado continuo o simple o un reactor de circuito cerrado que opera a granel o en suspensión. A granel significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos 60 % (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de circuito cerrado (a granel) (LR).
- El segundo reactor opcional (2do R), el tercer reactor (3er R) y el cuarto reactor opcional (4to R) son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualesquiera reactores de lecho fluidizado o mezclados mecánicamente. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluidizado agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0.2 m/s. Por consiguiente se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor del tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.
- Por consiguiente, en una realización preferida, el primer reactor (1er R) es un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de circuito cerrado (LR), mientras que el segundo reactor opcional (2do R), el tercer reactor (3er R) y el cuarto reactor opcional (4to R) son reactores de fase gaseosa (GPR). De acuerdo con esto, para el presente proceso se utilizan al menos dos, preferiblemente dos o tres o cuatro reactores de polimerización, principalmente un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de circuito cerrado (LR), opcionalmente un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y opcionalmente un tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3) conectados en serie. Si es necesario antes del reactor de suspensión (SR), se coloca un reactor de prepolimerización.
- En una realización, el segundo reactor (2do R) puede ser un reactor de suspensión (SR). En esta realización, el primer reactor (1er R) y el segundo reactor (2do R) son reactores de suspensión (SR) y el tercer reactor (3er R) y el cuarto reactor opcional (4to R) son reactores de fase gaseosa (GPR).
- Un proceso de etapas múltiples preferido es un proceso de "circuito cerrado-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como la tecnología de BORSTAR®) descrito, por ejemplo en la literatura de patentes, tal como en EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479, o en WO 00/68315.
- Otro proceso de suspensión-fase gaseosa adecuado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.
- Preferiblemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO), como se definió anteriormente, las condiciones para el primer reactor (1er R), es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de circuito cerrado (LR), pueden ser las siguientes:
- la temperatura está dentro del intervalo de 40 °C a 110 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C, tal como de 68 a 95 °C,
 - la presión está dentro del intervalo de 20 bares a 80 bares, preferiblemente entre 35 bares y 70 bares,
 - se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.
- Subsiguientemente, la mezcla de la reacción del primer reactor (1er R) se puede transferir al segundo reactor opcional (2do R), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-1), y por esto las condiciones son preferiblemente las siguientes:
- la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C,
 - la presión está dentro del intervalo de 5 bares a 50 bares, preferiblemente entre 15 bares y 35 bares,
 - se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.
- Si el primer reactor (1er R) y el segundo reactor (2do R) son reactores de suspensión, las condiciones en el segundo reactor (2do R), es decir, el reactor de suspensión, son preferiblemente semejantes a las del primer reactor (1er R).
- La condición en el tercer reactor (3er R) y el cuarto reactor opcional (4to R), preferiblemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y opcionalmente en el tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3), es semejante a la del

segundo reactor (2do R). Esto se aplica preferiblemente en caso de que el segundo reactor (2do R) sea un reactor de fase gaseosa (GPR-1). En esta realización, las condiciones en el segundo reactor (2do R), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-1), difieren preferiblemente de las condiciones en el primer reactor (1er R).

5 Si el primer reactor (1er R) y el segundo reactor (2do R) son reactores de suspensión, las condiciones en el tercer reactor (3er R) y el cuarto reactor opcional (4to R) son preferiblemente las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 5 bares a 50 bares, preferiblemente entre 10 bares y 35 bares,
- se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

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

10 En una realización del proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO), el tiempo de residencia en el primer reactor (1er R), es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de circuito de cerrado (LR), está en el intervalo de 0.2 a 4 horas, por ejemplo de 0.3 a 1.5 horas y el tiempo de residencia en los reactores de fase gaseosa generalmente será de 0.2 a 6.0 horas, tal como de 0.5 a 4.0 horas.

15 Si se desea, la polimerización se puede efectuar de manera conocida bajo condiciones supercríticas en el primer reactor (1er R), es decir, en el reactor de suspensión (SR), tal como en el reactor de circuito de cerrado (LR), y/o como un modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

Preferiblemente, el proceso comprende también una pre-polimerización con el sistema catalizador utilizado.

20 En una realización preferida, la pre-polimerización se lleva a cabo como una polimerización en suspensión a granel en propileno líquido, es decir, la fase líquida principalmente comprende propileno, con una cantidad menor de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos allí.

La reacción de pre-polimerización se lleva a cabo típicamente a una temperatura de 0 a 50 °C, preferiblemente de 10 a 45 °C, y más preferiblemente de 15 a 40 °C.

25 La presión en el reactor de pre-polimerización no es crítica, pero debe ser lo suficientemente elevada para mantener la mezcla de la reacción en la fase líquida. Por consiguiente, la presión puede ser de 20 a 100 bares, por ejemplo de 30 a 70 bares.

30 Los componentes del catalizador preferiblemente se introducen todos en la etapa de pre-polimerización. Sin embargo, en donde el componente del catalizador sólido (i) y el co-catalizador (ii) se pueden alimentar por separado, es posible que solamente una parte del co-catalizador se introduzca en la etapa de pre-polimerización y la parte restante en las etapas de polimerización subsiguientes. También en tales casos es necesario introducir tanto co-catalizador en la etapa de pre-polimerización de tal modo que se obtenga allí una reacción de polimerización suficiente.

35 Es posible agregar también otros componentes a la etapa de pre-polimerización. Por consiguiente, se puede agregar hidrógeno a la etapa de pre-polimerización para controlar el peso molecular del pre-polímero como se conoce en la técnica. Además, se puede utilizar un aditivo antiestático para prevenir que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de pre-polimerización y los parámetros de la reacción están dentro de los conocimientos de la técnica.

40 De acuerdo con la invención, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene por medio de un proceso de polimerización secuencial, como se describió anteriormente, en la presencia de un sistema catalizador. Se aprecia que no existen restricciones específicas con respecto al sistema catalizador siempre que se utilice un catalizador de Ziegler-Natta. Con respecto a los sistemas catalizadores adecuados para preparar el copolímero de propileno heterofásico (HECO), se hace referencia a, por ejemplo WO2014/023603, EP591224, WO2012/007430, EP2610271, EP 261027 y EP2610272, que se incorporan aquí para referencia.

Composición de poliolefina (PO)

45 Se apreciará que la composición de poliolefina (PO) comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) en una cantidad ≥ 95 % en peso, basado en el peso total de la composición.

50 En una realización de la presente invención, la composición de poliolefina (PO) comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) en una cantidad ≥ 96 % en peso, basado en el peso total de la composición. Preferiblemente, la composición de poliolefina (PO) comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) en una cantidad ≥ 97 % en peso o ≥ 98 % en peso, basado en el peso total de la composición.

ES 2 704 727 T3

- 5 Por ejemplo, la composición de poliolefina (PO) comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) en una cantidad de 95 a 100 % en peso, preferiblemente de 96 a 99.8 % en peso, basado en el peso total de la composición. Preferiblemente, la composición de poliolefina (PO) comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) en una cantidad de 97 a 100 % en peso, más preferiblemente de 97 a 99.8 % en peso, basado en el peso total de la composición.
- En una realización, la composición de poliolefina (PO) consiste del copolímero de propileno heterofásico (HECO).
- Opcionalmente, las inclusiones de la composición de poliolefina final (PO) también pueden contener el agente de relleno inorgánico (F); sin embargo, preferiblemente el agente de relleno inorgánico (F) forma inclusiones separadas dentro de la matriz, es decir, el homopolímero de propileno (HPP).
- 10 Además de los componentes del polímero, la composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la presente invención puede comprender un relleno inorgánico (F), preferiblemente en una cantidad < 5 % en peso, basado en el peso total de la composición. Se apreciará que el agente de relleno inorgánico (F) se puede seleccionar del grupo que consiste en talco, wollastonita, mica, creta y mezclas de los mismos.
- En una realización de la presente invención, el agente de relleno inorgánico (F) es el talco.
- 15 El agente de relleno inorgánico (F) tiene preferiblemente un tamaño de partícula promedio d_{50} en el intervalo de 0.5 a 20.0 μm , más preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 15.0 μm , aún más preferiblemente en el intervalo de 0.75 a 10.0 μm .
- Típicamente, el agente de relleno inorgánico (F) tiene un tamaño de partícula de corte d_{95} [porcentaje en masa] igual o menor que 25.0 μm , más preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 17.5 μm , aún más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 15.0 μm .
- 20 La composición de poliolefina (PO) tiene una buena capacidad de flujo, es decir, una velocidad de flujo del material fundido bastante baja. Por consiguiente se apreciará que la composición de poliolefina (PO) tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min. Más específicamente, la composición de poliolefina (PO) tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 18 a 35 g/10 min.
- 25 Se prefiere además que la composición de poliolefina (PO) tenga un excelente balance de rigidez/tenacidad. Por consiguiente se prefiere que la composición de poliolefina (PO) muestre una buena tenacidad. De acuerdo con esto, se aprecia que la composición de poliolefina (PO) tiene una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a +23 °C $\geq 30 \text{ kJ/m}^2$, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m^2 , aún más preferiblemente en el intervalo de 30 a 56 kJ/m^2 y todavía más preferiblemente en el intervalo de 30 a 53 kJ/m^2 .
- 30 Adicional o alternativamente, la composición de poliolefina (PO) tiene una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a -20 °C en el intervalo de 5 a 20 kJ/m^2 , más preferiblemente en el intervalo de 5 a 16 kJ/m^2 y aún más preferiblemente en el intervalo de 6 a 13 kJ/m^2 .
- 35 Adicional o alternativamente, la composición de poliolefina (PO) debería tener un buen módulo de tracción. Se prefiere que el módulo de tracción de la composición de poliolefina (PO) sea $\geq 850 \text{ MPa}$, más preferiblemente en el intervalo de 850 a 1250 MPa, aún más preferiblemente de 900 a 1250 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1200 MPa y todavía aún más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1100 MPa.
- Por consiguiente, la composición de poliolefina (PO) tiene
- 40 i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 18 a 35 g/10 min, y
- ii) un módulo de tracción $\geq 850 \text{ MPa}$, más preferiblemente en el intervalo de 850 a 1250 MPa, aún más preferiblemente de 900 a 1250 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1200 MPa y todavía aún más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1100 MPa, y/o
- 45 iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de $\geq 30 \text{ kJ/m}^2$, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m^2 , aún más preferiblemente en el intervalo de 30 a 56 kJ/m^2 y todavía más preferiblemente en el intervalo de 30 a 53 kJ/m^2 .
- En una realización, la composición de poliolefina (PO) tiene
- i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 18 a 35 g/10 min, y
- 50 ii) un módulo de tracción $\geq 850 \text{ MPa}$, más preferiblemente en el intervalo de 850 a 1250 MPa, aún más preferiblemente de 900 a 1250 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1200 MPa y todavía aún

más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1100 MPa, o

iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 30 a 56 kJ/m² y todavía más preferiblemente en el intervalo de 30 a 53 kJ/m².

5 Alternativamente, la composición de poliolefina (PO) tiene

i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 18 a 35 g/10 min, y

10 ii) un módulo de tracción ≥ 850 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 850 a 1250 MPa, aún más preferiblemente de 900 a 1250 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1200 MPa y todavía aún más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1100 MPa, y

iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 30 a 56 kJ/m² y todavía más preferiblemente en el intervalo de 30 a 53 kJ/m².

Por ejemplo, la composición de poliolefina (PO) tiene

15 i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 18 a 35 g/10 min, y

ii) un módulo de tracción ≥ 850 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 850 a 1250 MPa, aún más preferiblemente de 900 a 1250 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1200 MPa y todavía aún más preferiblemente en el intervalo de 950 a 1100 MPa, y

20 iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 30 a 56 kJ/m² y todavía más preferiblemente en el intervalo de 30 a 53 kJ/m², y

iv) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a -20 °C en el intervalo de 5 a 20 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 5 a 16 kJ/m² y aún más preferiblemente en el intervalo de 6 a 13 kJ/m².

25 Para preparar la composición de poliolefina (PO), se puede utilizar un aparato de composición o de mezclado convencional, por ejemplo un mezclador de Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una co-amasadora de Buss o un extrusor de tornillos gemelos. La composición de poliolefina (PO) recuperada del extrusor está usualmente en la forma de gránulos. Luego estos gránulos se procesan adicionalmente de manera preferente, por ejemplo por medio del moldeo por inyección para generar los artículos y productos de la composición de poliolefina (PO) de la invención.

30 De acuerdo con esto la presente invención también se refiere a un proceso para la preparación de la composición de poliolefina (PO) que comprende las etapas de agregar el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y opcionalmente el agente de relleno inorgánico (F) a un extrusor (como se mencionó anteriormente) y de extruir el mismo obteniendo por esto la composición de poliolefina (PO).

35 Se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtenga produciendo el homopolímero de propileno (HPP) en al menos un reactor, por ejemplo dos reactores, que transfieren el homopolímero de propileno (HPP) a al menos un reactor subsiguiente, por ejemplo dos reactores, en donde en la presencia del homopolímero de propileno (HPP) se produce el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E).

40 La composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la invención se puede granular y componer utilizando cualquiera de la variedad de métodos de composición y de mezclado bien conocidos y comúnmente utilizados en la técnica de la composición de la resina.

Artículos de automóviles y usos de acuerdo con la invención

45 Se apreciará que el presente copolímero de propileno heterofásico (HECO) proporciona una combinación de buena capacidad de flujo con un excelente balance de rigidez/tenacidad, preferiblemente a las composiciones de poliolefina preparadas a partir del mismo.

De acuerdo con esto, se va a señalar que los artículos moldeados preparados a partir del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO) muestran una buena capacidad de flujo con un excelente balance de rigidez/tenacidad.

50 Por consiguiente, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso del copolímero de propileno heterofásico (HECO), como se define aquí, para mejorar las propiedades mecánicas de una composición de poliolefina (PO), en donde la mejora se logra cuando la composición de poliolefina (PO) tiene

ES 2 704 727 T3

- i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, y
- ii) un módulo de tracción ≥ 850 MPa, y/o
- iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m².
- 5 En una realización, la mejora se logra cuando la composición de poliolefina (PO) tiene
- i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, y
- ii) un módulo de tracción ≥ 850 MPa, o
- iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m².
- 10 Preferiblemente, la mejora se logra cuando la composición de poliolefina (PO) tiene
- i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, y
- ii) un módulo de tracción ≥ 850 MPa, y
- iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m².
- 15 Con respecto a la definición del copolímero de propileno heterofásico (HECO), la composición de poliolefina (PO) y las realizaciones preferidas de la misma, se hace referencia a las declaraciones provistas anteriormente cuando se describen los detalles técnicos del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y la composición de poliolefina (PO).
- 20 El copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO) es/son preferiblemente parte de un artículo de automóvil, preferiblemente un artículo de automóvil moldeado (por inyección), es decir, del artículo de automóvil (interior o exterior). Por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO) es/son parte de una composición, que a su vez es parte del artículo de automóvil, preferiblemente un artículo de automóvil moldeado (por inyección), es decir, del artículo de automóvil (interior o exterior).
- 25 Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea parte de la composición de poliolefina (PO), que a su vez es parte del artículo de automóvil, preferiblemente un artículo de automóvil moldeado (por inyección), es decir, del artículo de automóvil (interior o exterior).
- En vista de los muy buenos resultados obtenidos, la presente invención no se refiere solamente al copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o a la composición de poliolefina (PO), sino también a un artículo de automóvil en el cual el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO) es parte del mismo.
- 30 De acuerdo con esto, la presente invención se refiere adicionalmente a un artículo de automóvil, que comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO).
- Preferiblemente, el artículo de automóvil comprende la composición de poliolefina (PO), la composición de poliolefina (PO) comprende, preferiblemente consiste de, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende
- 35 a) un homopolímero de propileno (HPP) que tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 100 a 200 g/10 min, y
- b) un copolímero de propileno-etileno elastomérico (E),
- en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO)
- (i) tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min,
- 40 (ii) comprende una fracción soluble en xileno frío (XCS) en una cantidad de 26 a 36 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO),
- en donde además la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
- (iii) una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 2.8 a 3.8 dl/g, y
- (iv) un contenido de etileno (EC) de 35 a 50 % en peso basado en el peso total de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).
- 45

El término "artículo de automóvil" utilizado en la presente invención indica que es un artículo tridimensional formado para el interior o exterior de automóviles. Los artículos de automóviles típicos son parachoques, paneles de carrocería, peldaños bajo la puerta del automóvil, paneles de molduras laterales, guarniciones internas, dispositivos de ayuda de escalón, alerones, guardabarros, paneles de instrumentos y semejantes. El término "exterior" indica que el artículo no es parte del interior del automóvil sino parte del exterior del automóvil. De acuerdo con esto, los artículos exteriores de automóviles preferidos se seleccionan del grupo que consiste en parachoques, paneles de molduras laterales, dispositivos de ayuda de escalón, paneles de carrocería, guardabarros y alerones. Por el contrario, el término "interior" indica que el artículo es parte del interior del automóvil, pero no es parte del exterior del automóvil. De acuerdo con esto, los artículos interiores de automóviles preferidos se seleccionan del grupo que consiste en peldaños bajo la puerta del automóvil, paneles de instrumentos y molduras internas.

Preferiblemente, el artículo de automóvil, es decir, el artículo interior o exterior de automóvil, comprende igual o más de 50.0 % en peso, más preferiblemente igual o más de 55.0 % en peso, aún más preferiblemente igual o más de 70.0 % en peso, todavía más preferiblemente igual o mayor que 80.0 % en peso, todavía aún más preferiblemente consiste del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO).

En una realización, el artículo de automóvil, es decir, el artículo del interior o del exterior automóvil, comprende igual o más de 80.0 % en peso, más preferiblemente igual o más de 90.0 % en peso, aún más preferiblemente igual o más de 95.0 % en peso %, todavía más preferiblemente igual o más de 99.0% en peso, todavía aún más preferiblemente consiste del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO).

Para mezclar los componentes individuales de la presente composición de poliolefina (PO), se puede utilizar un aparato de composición o de mezclado convencional, por ejemplo un mezclador de Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una co-amasadora de Buss o un extrusor de tornillos gemelos. Los materiales del polímero recuperados del extrusor están usualmente en la forma de gránulos. Luego estos gránulos se procesan adicionalmente de manera preferente, por ejemplo por medio del moldeo por inyección para generar los artículos, es decir, los artículos de automóviles (interiores o exteriores).

La presente invención se describirá ahora con más detalle por medio de los ejemplos provistos a continuación.

Ejemplos

A. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los ejemplos posteriores, a menos que se defina de otra manera. Cálculo del contenido de comonomero de la segunda fracción (F2):

$$\frac{C(R2) - w(F1)x C(F1)}{w(F2)} = C(F2)$$

en donde

w(F1) es la fracción en peso de la primera fracción (F1), es decir, el producto del primer reactor (R1),

w(F2) es la fracción en peso de la segunda fracción (F2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),

C(F1) es el contenido de comonomero [en % en peso] de la primera fracción (F1), es decir, del producto del primer reactor (R1),

C(R2) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),

C(F2) es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] de la segunda fracción (F2).

Cálculo del contenido soluble en xileno frío (XCS) de la segunda fracción (F2):

$$\frac{XS(R2) - w(F1)x XS(F1)}{w(F2)} = XS(F2)$$

en donde

w(F1) es la fracción en peso de la primera fracción (1), es decir, el producto del primer reactor (R1),

w(F2) es la fracción en peso de la segunda fracción (F2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),

XS(F1) es el contenido soluble en xileno frío (XCS) [en % en peso] de la primera fracción (F1), es decir, del producto del primer reactor (R1),

- 5 XS(R2) es el contenido soluble en xileno frío (XCS) [en % en peso] del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),

XS(F2) es el contenido soluble en xileno frío calculado (XCS) [en % en peso] de la segunda fracción (F2).

Cálculo de la velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) de la segunda fracción (F2):

$$MFR(F2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(R2)) - w(F1) \times \log(MFR(F1))}{w(F2)} \right]}$$

- 10 en donde

w(F1) es la fracción en peso de la primera fracción (F1), es decir, el producto del primer reactor (R1),

w(F2) es la fracción en peso de la segunda fracción (F2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),

- 15 MFR(F1) es la velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] de la primera fracción (F1), es decir, del producto del primer reactor (R1),

MFR(R2) es la velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),

MFR(F2) es la velocidad de flujo del material fundido calculada MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] de la segunda fracción (F2).

- 20 Cálculo del contenido de comonomero de la tercera fracción (F3):

$$\frac{C(R3) - w(R2) \times C(R2)}{w(F3)} = C(F3)$$

en donde

w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción (1) y la segunda fracción (F2),

- 25 w(F3) es la fracción en peso de la tercera fracción (F3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),

C(R2) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),

C(R3) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2), y la tercera fracción (F3),

- 30 C(F3) es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] de la tercera fracción (F3).

Cálculo del contenido soluble en xileno frío (XCS) de la tercera fracción (F3):

$$\frac{XS(R3) - w(R2) \times XS(R2)}{w(F3)} = XS(F3)$$

en donde

- 35 w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),

w(F3) es la fracción en peso de la tercera fracción (F3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),

XS(R2) es el contenido soluble en xileno frío (XCS) [en % en peso] del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),

XS(R3) es el contenido soluble en xileno frío (XCS) [en % en peso] del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2), y la tercera fracción (F3),

5 XS(F3) es el contenido soluble en xileno frío calculado (XCS) [en % en peso] de la tercera fracción (F3).

Cálculo de la velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) de la tercera fracción (F3):

$$\text{MFR}(F3) = 10^{\left[\frac{\log(\text{MFR}(R3)) - w(R2) \times \log(\text{MFR}(R2))}{w(F3)} \right]}$$

en donde

10 w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),

w(F3) es la fracción en peso de la tercera fracción (F3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),

MFR(R2) es la velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),

15 MFR(R3) es la velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2) y la tercera fracción (F3),

MFR(F3) es la velocidad de flujo del material fundido calculada MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] de la tercera fracción (F3).

Cálculo del contenido de comonomero de la cuarta fracción (F4):

$$\frac{C(R4) - w(R3) \times C(R3)}{w(F4)} = C(F4)$$

20 en donde

w(R3) es la fracción en peso del tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2) y la cuarta fracción (F4),

w(F4) es la fracción en peso de la cuarta fracción (F4), es decir, del polímero producido en el cuarto reactor (R4),

25 C(R3) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto del tercer reactor (R3), es decir, de la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2) y la tercera fracción (F3),

C(R4) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto obtenido en el cuarto reactor (R4), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2), la tercera fracción (F3) y la cuarta fracción (F4),

C(F4) es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] de la cuarta fracción (F4).

Cálculo del contenido soluble en xileno frío (XCS) de la cuarta fracción (F4):

$$\frac{XS(R4) - w(R3) \times XS(R3)}{w(F4)} = XS(F4)$$

30 en donde

w(R3) es la fracción en peso del tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2) y la tercera fracción (F3),

w(F4) es la fracción en peso de la cuarta fracción (F4), es decir, del polímero producido en el cuarto reactor (R4),

35 XS(R3) es el contenido soluble en xileno frío (XCS) [en % en peso] del producto del tercer reactor (R3), es decir, de la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2) y la tercera fracción (F3),

XS(R4) es el contenido soluble en xileno frío (XCS) [en % en peso] del producto obtenido en el cuarto reactor (R4), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2), la tercera fracción (F3) y la cuarta fracción,

XS(F4) es el contenido soluble en xileno frío calculado (XCS) [en % en peso] de la cuarta fracción (F4).

Cálculo de la velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) de la cuarta fracción (F4):

$$5 \quad \text{MFR}(F4) = 10^{\left[\frac{\log(\text{MFR}(R4)) - w(R3) \times \log(\text{MFR}(R3))}{w(F4)} \right]}$$

en donde

w(R3) es la fracción en peso del tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2) y la tercera fracción (F3),

w(F4) es la fracción en peso de la cuarta fracción (F4), es decir, del polímero producido en el cuarto reactor (R4),

10 MFR(R3) es la velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] del producto del tercer reactor (R3), es decir, de la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2) y la tercera fracción (F3),

MFR(R4) es la velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] del producto obtenido en el cuarto reactor (R4), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2), la tercera fracción (F3) y la cuarta fracción (F4),

15 MFR(F4) es la velocidad de flujo del material fundido calculada MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] de la cuarta fracción (F4).

Mediciones de espectroscopía de RMN:

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

La medición de RMN se utilizó para determinar la concentración mmmm de la pentada de una manera bien conocida en la técnica.

Quantificación del contenido del comonomero por medio de la espectroscopía de FTIR

25 El contenido de comonomero se determinó por medio de la espectroscopía infrarroja usando la transformada de Fourier cuantitativa (FTIR) después de la asignación básica calibrada a través de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear ¹³C cuantitativa (RMN) de una manera bien conocida en la técnica. Las películas delgadas se comprimen hasta un espesor entre 100-500 μm y los espectros se registraron en un modo de transmisión.

30 Específicamente, el contenido de etileno de un copolímero de polipropileno-co-etileno se determinó utilizando el área del pico corregida de la línea base de las bandas cuantitativas encontradas a 720-722 y 730-733 cm⁻¹. Específicamente, el contenido de buteno o hexeno de un copolímero de polietileno se determinó utilizando el área del pico corregida de la línea base de las bandas cuantitativas encontradas a 1377-1379 cm⁻¹. Los resultados cuantitativos se obtienen con base en la referencia al espesor de la película. La densidad se midió de acuerdo con ISO 1183-187. La preparación de la muestra se llevó a cabo por medio del moldeo por compresión de acuerdo con ISO 1872-2: 2007.

La MFR₂ (230 °C) se midió de acuerdo con ISO 1133 (230 °C, carga de 2.16 kg).

La MFR₂ (190 °C) se midió de acuerdo con ISO 1133 (190 °C, carga de 2.16 kg).

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

40 Fracción soluble en xileno frío (XCS % en peso): El contenido de sustancias solubles en xileno frío (XCS) se determinó a 25 °C de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 2005-07-01. La parte que permanece insoluble es la fracción insoluble en xileno frío (XCI).

45 La temperatura de fusión T_m, la temperatura de cristalización T_c, se midieron con la calorimetría de barrido diferencial (DSC) en un aparato de Mettler TA820 en muestras de 5-10 mg. Ambas curvas de cristalización y fusión se obtuvieron durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10 °C/min entre 30 °C y 225 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de endoterminia y exoterminia.

También se midieron la entalpía de fusión y de cristalización (H_m y H_c) por medio del método de DSC de acuerdo con ISO 11357-1.

El peso molecular promedio numérico (M_n), el peso molecular promedio ponderado (M_w) y la distribución del peso molecular (MWD) se determinaron por medio de la cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

El peso molecular promedio ponderado M_w y la distribución del peso molecular (MWD = M_w/M_n en donde M_n es el peso molecular promedio numérico y M_w es el peso molecular promedio ponderado) se midieron por medio de un método basado en ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Se utilizó un instrumento de Waters Alliance GPCV 2000, equipado con un detector del índice de refracción y con un viscosímetro en línea con 3 columnas de gel TSK (GMHXL-HT) de TosohHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-Di terc butil-4-metil-fenol) como disolvente a 145 °C y a una velocidad de flujo constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216.5 μ m de la solución de la muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró utilizando una calibración relativa con 19 estándares de poliestireno (PS) de MWD estrecho en el intervalo de 0.5 kg/mol a 11 500 kg/mol y un conjunto de estándares de polipropileno amplios bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5-10 mg de polímero en 10 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y se mantuvieron durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

El tamaño de partícula promedio d_{50} (Sedimentación) se calculó a partir de la distribución del tamaño de partícula [porcentaje en masa] como se determinó por medio de la sedimentación gravitacional de líquidos de acuerdo con ISO 13317-3 (Sedigraph).

El módulo de tracción; el esfuerzo de tracción en la rotura se midieron de acuerdo con ISO 527-2 (velocidad de la cruceta = 50 mm/min; 23 °C) utilizando muestras moldeadas por inyección como se describe en EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, espesor de 4 mm).

El módulo de flexión se midió de acuerdo con ISO 178 utilizando una muestra de prueba moldeada por inyección como se describe en EN ISO 1873-2 con dimensiones de 80 x 10 x 4 mm³. La velocidad de la cruceta fue de 2 mm/min para determinar el módulo de flexión.

Prueba de impacto de Charpy: La resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy (Charpy NIS) se midió de acuerdo con ISO 179-1/1eA/DIN 53453 a 23 °C, -20 °C y -30 °C, utilizando muestras de prueba de barras moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm³ preparadas de acuerdo con ISO 294-1:1996.

La contracción (SH) radial; la contracción (SH) tangencial se determinaron en discos circulares moldeados por inyección, abiertos en el centro (diámetro de 180 mm, espesor de 3 mm, con un ángulo de flujo de 355° y un corte de 5°). Dos muestras se moldearon aplicando dos tiempos de presión de mantenimiento diferentes (10 s y 20 s respectivamente). La temperatura de fusión en la abertura fue de 260 °C, y la velocidad de avance del flujo promedio en el molde fue de 100 mm/s. Temperatura de la herramienta: 40 °C, contrapresión: 600 bares.

Después de acondicionar la muestra a temperatura ambiente durante 96 horas, se midieron los cambios dimensionales radiales y tangenciales con respecto a la dirección del flujo para ambos discos. El promedio de los valores respectivos de ambos discos se informó como los resultados finales.

El tamaño de partícula de corte d_{95} (Sedimentación) se calculó a partir de la distribución del tamaño de partícula [porcentaje en masa] como se determinó por medio de la sedimentación gravitacional de líquidos de acuerdo con ISO 13317-3 (Sedigraph).

2. Ejemplos

Todos los polímeros se produjeron en una planta piloto de Borstar con un reactor de pre-polimerización, un reactor de circuito cerrado de suspensión y tres reactores de fase gaseosa. El catalizador utilizado en el proceso de polimerización para el ejemplo de la invención fue el catalizador BCF55P disponible comercialmente (catalizador de Ti-Ziegler-Natta al 1.9 % en peso como se describe en EP 591 224) de Borealis AG con trietilaluminio (TEAL) como el co-catalizador y dietilaminotrietoxisilano [Si(OCH₂CH₃)₃(N(CH₂CH₃)₂)] (donador U) o dicitlo pentil dimetoxi silano (donador D). La preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende el homopolímero de propileno (HPP) y el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) que incluye la relación del aluminio con respecto al donador se describe en la siguiente tabla 1. La tabla 1 también describe las condiciones de preparación para los ejemplos comparativos (CE).

La tabla 2 resume los perfiles de las propiedades de los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO) de la invención y los ejemplos comparativos (CE).

Tabla 1: Condiciones de polimerización de los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO) de la invención y ejemplos comparativos (CE)

	HECO1	HECO2	HECO3	HECO4	HECO5	HECO6	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7
Donador	U	D	D	D	U	U	D	D	U	U	U	U	D
TEAL/D [mol/mol]	5	13	13	13	11	6	13	13	11	11	11	11	13
Matriz													
separación [% en peso]	66	72	66	64	68	71	68	61	53	66	52	57	61
MFR ₂ [g/10min]	183	120	176	176	188	113	113	177	285	300	323	339	63
E													
Separación [% en peso]	34	28	34	36	32	29	32	39	47	34	48	43	39
rel. H2/C3 [mol/kmol]	80	140	140	140	90	nd	140	140	90	36/152*	36/152*	150/35*	140
rel. C2/C3 [mol/kmol]	450	555	550	550	460	nd	555	550	470	440	440	240/440*	555

*: bimodal

nd: no determinado

Tabla 2: Propiedades de los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO) y los ejemplos comparativos (CE)

Ejemplo	HECO1	HECO2	HECO3	HECO4	HECO5	HECO6	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7
Matriz	70.5	69.7	68.0	66.1	68.8	71.0	63.5	61.8	63.2	63.4	64.2	71.2	65.0
Matriz de MFR ₂	183	120	176	176	188	113	113	177	285	300	323	339	63
XCS	29.5	30.3	32.0	33.9	31.2	29.0	36.5	38.2	36.8	36.6	35.8	28.8	35.0
IV (XCS)	3.3	3.5	3.2	3.2	3.0	3.1	3.3	3.0	3.2	3.0	3.2	3.7	3.1
C2 (XCS)	41.0	40.5	40.9	40.9	42.4	42	40.6	40.7	44.2	47.1	40.2	45.3	40
MFR _{2total}	34	25	26	25	32	24	17.9	17.2	22.8	30.3	22.6	30.4	13.0
C2 total	12 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15	13	15.7	16.4	19.5	20.1	16.2	16	15
Módulo de tracción	1045	1093	1036	962	963	1041	844	801	750	760	775	970	856
Esfuerzo de tracción en la ruptura	20	33	23	30	39	53	66.8	47.8	44	14	35	13	221
Módulo de flexión	nd	905	863	804	nd	927	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Charpy NIS +23 °C	30.3	42.7	51.4	47.6	44.6	46.0	67.8	67.8	67.9	52.4	64.6	17.5	68.7
Charpy NIS -20 °C	8.1	7.9	9.0	10.5	9.6	8.7	15.3	15.8	14.9	13.4	11.6	8.4	13.5
SH radial	1.77	1.65	1.67	1.65	1.7	1.76	1.54	1.54	1.65	1.66	1.65	1.74	1.55
SH tangencial	1.60	1.5	1.52	1.48	1.53	1.63	1.38	1.38	1.47	1.48	1.43	1.57	1.33

nd: no determinado

[#]: se determinaron los valores

En contraste con los ejemplos comparativos, los materiales de la invención HECO1 a HECO5 proporcionan una excelente combinación de propiedades mecánicas. En particular, se puede deducir que los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO) de la invención proporcionan una buena capacidad de flujo en combinación con un excelente balance de rigidez/tenacidad.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de propileno heterofásico, que comprende
 - a) un homopolímero de propileno que tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 100 a 200 g/10 min, y
 - 5 b) un copolímero de propileno-etileno elastomérico (E),
en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO)
 - (i) tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min,
 - (ii) comprende una fracción soluble en xileno frío (XCS) en una cantidad de 26 a 36 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO),
 - 10 en donde además la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
 - (iii) una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con DIN ISO 1628/1 en el intervalo de 2.8 a 3.8 dl/g, y
 - (iv) un contenido de etileno (EC) de 35 a 50 % en peso, basado en el peso total de la fracción soluble en xileno frío del copolímero de propileno heterofásico (HECO).
- 15 2. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el homopolímero de propileno (HPP) es unimodal con respecto a la velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 y/o tiene un contenido soluble en xileno frío (XCS) no mayor que 5 % en peso.
3. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de etileno (EC-HECO) de 8 a 18 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO).
- 20 4. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción soluble en xileno frío (XCS) es unimodal con respecto al contenido de etileno (EC) y/o unimodal con respecto a la distribución del peso molecular (MWD).
5. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la proporción en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO) con respecto al homopolímero de polipropileno (HPP) [HECO/HPP] es desde 3.0:1.0 hasta 1.0:1.0.
- 25 6. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) está α -nucleado, es decir, comprende un agente de nucleación α .
7. Composición de poliolefina (PO), que comprende ≥ 95 % en peso, basado en el peso total de la composición, del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 30 8. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la composición comprende un agente de relleno (F) inorgánico, preferiblemente el agente de relleno se selecciona del grupo que consiste en talco, wollastonita, mica, creta y mezclas de los mismos.
9. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en donde la composición tiene
 - i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, y
 - ii) un módulo de tracción ≥ 850 MPa medido de acuerdo con ISO 527-2, y/o
 - 40 iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m² medida de acuerdo con ISO 179-1/1eA.
10. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la composición tiene
 - i) un módulo de tracción en el intervalo de 850 a 1250 MPa medido de acuerdo con ISO 527-2, y/o
 - ii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C en el intervalo de 30 a 60 kJ/m² medida de acuerdo con ISO 179-1/1eA.
 - 45

11. Artículo de automóvil, que comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6 y/o la composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 7 a 10.
- 5 12. Artículo de automóvil de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el artículo de automóvil es un artículo del interior o exterior del automóvil seleccionado de un parachoques, paneles de carrocería, peldaños bajo la puerta del automóvil, paneles de moldura laterales, guarniciones internas, dispositivos de ayuda de escalón, alerones, guardabarros y paneles de instrumentos.
- 10 13. Proceso para la preparación de una composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 7 a 10, mediante la extrusión del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y el agente de relleno (F) inorgánico opcional en un extrusor.
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene produciendo el homopolímero de propileno (HPP) en al menos un reactor, transfiriendo dicho homopolímero de propileno (HPP) en al menos un reactor subsiguiente, en donde en la presencia del homopolímero de propileno (HPP) se produce el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E).
- 15 15. Uso del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6 para mejorar las propiedades mecánicas de una composición de poliolefina (PO), en donde la mejora se logra cuando la composición tiene
- i) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, y
- 20 ii) un módulo de tracción ≥ 850 MPa medido de acuerdo con ISO 527-2, y/o
- iii) una resistencia al impacto con formación de muescas de Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m² medida de acuerdo con ISO 179-1/1eA.