

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 165**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2015 PCT/EP2015/073997**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2016 WO16066453**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2015 E 15783998 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3212713**

54 Título: **Polipropileno heterofásico con equilibrio mejorado de resistencia a impacto/tenacidad, fluidez de polvo mejorada, menores emisiones y baja contracción**

30 Prioridad:

**27.10.2014 EP 14190440**  
**08.07.2015 EP 15175779**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.05.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;**  
**LESKINEN, PAULI;**  
**HORILL, THOMAS;**  
**GAHLEITNER, MARKUS;**  
**TRANNINGER, CORNELIA;**  
**FRIEDRICH, KARLHEINZ y**  
**SHUTOV, PAVEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 713 165 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 equilibrio mejorado de resistencia a impacto/tenacidad, fluidez de polvo mejorada, menores emisiones y baja contracción.

5 La presente invención hace referencia a una composición de polipropileno heterofásica con una ventaja respecto a equilibrio mejorado de resistencia a impacto/tenacidad y elevada fluidez de polvo. Además, la composición de polipropileno heterofásico tiene menores emisiones y baja contracción, de modo que simultáneamente, debido a la elevada fluidez de polvo del polímero, se logra una estabilidad mejorada del proceso de polimerización para la producción de la composición de propileno heterofásico.

10 Además, la presente invención también va destinada a un artículo formado por la composición de polipropileno de la invención, en particular una película, un objeto moldeado por inyección o moldeado por soplado y sometido a extrusión. Por último, la presente invención también va destinada al uso de la composición de polipropileno de la invención así como combinaciones de dicha composición con cargas o refuerzos para la producción de películas, artículos moldeados por inyección o moldeados por soplado y sometidos a extrusión, tales como bolsas y bolsitas, tuberías y empalmes, recipientes de envase para el transporte así como componentes para exterior e interior de vehículos, tales como salpicaderos, revestimientos para puertas, consolas, parachoques y embellecedores.

### Antecedentes

20 Los polímeros, como polipropileno, cada vez se usan más en diferentes aplicaciones de demanda. Al mismo tiempo, existe una continua búsqueda de polímeros adaptados que cumplan los requisitos de estas aplicaciones. Las demandas pueden resultar desafiantes, ya que muchas propiedades poliméricas están directa o indirectamente interrelacionadas, es decir, la mejora de una propiedad específica únicamente se puede lograr a coste de otra propiedad. La tenacidad, por ejemplo, se puede mejorar aumentando la cristalinidad y/o la cantidad relativa de homopolímero en la composición. Como consecuencia, el material se vuelve frágil, dando como resultado de este modo unas pobres propiedades de impacto. Se sabe que la resistencia a impactos de polipropileno se puede mejorar dispersando una fase de caucho dentro de la matriz polimérica, obteniéndose de este modo una composición de polipropileno heterofásico.

30 Dichos copolímeros de propileno heterofásico comprenden una matriz que es bien un homopolímero de propileno o bien un copolímero de propileno aleatorio en el que se dispersa una fase amorfa, que contiene un caucho de copolímero de propileno (elastómero). De este modo, 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 diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico, de modo que dichas inclusiones, por ejemplo, son visibles por medio de microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza de dispersión o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico dinámico mecánico (DMTA). Además, el polipropileno heterofásico puede contener en cierto modo un polietileno cristalino, que es un sub-producto de reacción obtenido por medio de la preparación del copolímero de propileno heterofásico. Dicho polietileno cristalino está presente en forma de inclusión de la fase amorfa debido a las reacciones termodinámicas.

40 Una aplicación preferida de dichas composiciones de polipropileno heterofásico es su uso en el campo de las aplicaciones de automoción, debido a la tendencia a sustituir partes metálicas por plásticos, es decir, resulta particularmente deseable sustituir partes de automóvil de aleaciones metálicas que pueden estar sometidas a temperaturas extremadamente bajas tales como -30 o -40 °C por plásticos más ligeros. Además, los materiales heterofásicos de alto flujo resultan específicamente deseables en el campo de la automoción.

45 La fluidez de polvo, es decir, no adhesividad del polvo tal y como está polimerizado, resulta especialmente importante para el reactor formado por composiciones de polipropileno heterofásico de alto impacto (RTPOs), donde se producen una matriz de homopolímero de polipropileno (homo PP) y el caucho, como fase dispersada, en un proceso de multi-etapa con diversos reactores en serie.

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

Además, actualmente, los procesadores de polímero desean un material con bajas emisiones para cumplir de manera consistente la creciente demanda de las autoridades normativas así como de los consumidores.

Una desventaja adicional de las resinas de polipropileno es que en la mayoría de los procesos de moldeo están sometidas a una contracción de pos-moldeo significativa. Esto significa que en aplicaciones en las que las tolerancias

dimensionales son importantes, el molde se debe adaptar a la composición específica y la operación de moldeo específica, con el fin de dar lugar a una pieza terminada de la dimensión precisa que se desee. Este problema de contracción resulta particularmente molesto cuando el fabricante tiene moldes adaptados a una determinada composición y operación de moldeo y posteriormente desea sustituir una composición diferente o modificar el proceso para, por ejemplo, aumentar la tasa de enfriamiento. Este problema se mejora debido a que las resinas de polipropileno muestran una diferencia de contracción pos-moldeo en la dirección longitudinal y transversal.

El documento EP 2 275 485 A1 divulga una composición de copolímero de polipropileno heterofásico con buena fluidez, elevada tenacidad pero resistencia a impacto inferior también a baja temperatura.

Aunque se ha desarrollado mucho trabajo en el campo de las composiciones de polipropileno heterofásico, hasta ahora no ha sido posible encontrar una composición polimérica bien equilibrada con respecto a resistencia a impacto y tenacidad en combinación con elevada fluidez de polvo, bajas emisiones y baja contracción.

Por lo tanto, todavía existe demanda de una composición de polipropileno heterofásico que aunque mantenga una resistencia a impacto aceptable (baja temperatura) tenga elevada tenacidad y elevada fluidez de polvo en combinación con bajas emisiones y baja contracción.

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar dicho material.

### Sumario de la invención

La presente invención se basa en encontrar que los objetos anteriormente mencionados se pueden conseguir por medio de una composición particular de polipropileno heterofásico que comprende:

- (A) de un 48 a un 78 % en peso de una matriz de homopolímero de propileno isotáctico cristalino que tiene una concentración de pentada tal y como se determina por medio de espectroscopía RMN <sup>13</sup>C de más de un 96 % en moles y un índice de fluidez de la matriz (MFR<sub>M</sub>) tal y como se determina a 230 °C y una carga de 2,16 kg de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 15 a 200 g/10 min,
- (B) de un 22 a un 52 % en peso de un copolímero de propileno predominantemente amorfo, estando presentes un 25 a un 48 % en peso de etileno y/o una α-olefina con 4-10 átomos de carbono en la composición como partículas dispersadas, y
- (C) de un 0,0 a un 5,0 % en peso de un copolímero de etileno cristalino, estando presente una α-olefina con 3-10 átomos de carbono en la composición como inclusiones de las partículas dispersadas de (B) y
- (D) de un 0 a un 1,0 % en peso de un agente de nucleación alfa para la fase α y/o de polipropileno isotáctico,

estando dicha composición además caracterizada por

- (i) un índice de fluidez total (MFR<sub>T</sub>) tal y como se determina a 230 °C y una carga de 2,16 kg de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 2,0 a 50 g/10 min,
- (ii) una fracción soluble en xileno (XCS) determinada a 25 °C de acuerdo con ISO 16152 dentro del intervalo de un 22 a un 52 % en peso,
- (iii) una viscosidad intrínseca de la fracción XCS tal y como se mide de acuerdo con DIN ISO 1628/1 en decalina a 135 °C que está dentro del intervalo de 2,5 a 9,0 dl/g y
- (iv) un contenido relativo de secuencias aisladas con respecto a secuencias de etileno en forma de bloques (I(E)) de la fracción XCS que cumple la inequación (I)

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

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

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

donde

- I(E) es el contenido relativo de secuencias aisladas con respecto a secuencias de etileno en forma de bloques [en %];
- fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;
- fPEE es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la muestra;
- fEEE es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra en la que todas las concentraciones de secuencias están basadas en el análisis estadístico de tríadas de los datos de RMN <sup>13</sup>C.

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

La combinación especial de los Componentes (A) y (B) y sus combinaciones de propiedades dar lugar a una composición que tiene propiedades mejoradas, tales como un equilibrio mejorado de resistencia a impactos/tenacidad, elevada fluidez de polvo, menores emisiones y baja contracción. De manera especial, la elevada fluidez de polvo conduce a una estabilidad mejorada del proceso de polimerización para producir la composición de propileno heterofásica.

En una primera realización de la presente invención, la composición de polipropileno heterofásico está libre de ésteres de ácido ftálico así como también sus respectivos productos de descomposición, preferentemente la composición de polipropileno heterofásico está libre de compuestos ftálicos así como también sus respectivos productos de descomposición.

De acuerdo con la presente invención, la expresión "compuestos ftálicos" hace referencia a ácido ftálico (Nº. CAS 88-99-3), sus mono y diésteres con alcoholes alifáticos, alicíclicos y aromáticos así como también anhídrido ftálico.

En un aspecto adicional, la invención está relacionada con el uso de la composición para la producción de películas, artículos moldeados por inyección o moldeados por soplado y sometidos a extrusión, tales como bolsas y bolsitas, tuberías y empalmes, recipientes de envase para el transporte así como componentes para exterior e interior de vehículos, tales como salpicaderos, revestimientos para puertas, consolas, parachoques y embellecedores.

En este aspecto, la composición de la invención también se puede usar en combinaciones con cargas o refuerzos.

En otro aspecto, la invención va destinada a un objeto formado por la composición de polipropileno de la invención o combinaciones de dicha composición con cargas o refuerzos, en particular una película de un objeto moldeado por inyección o moldeado por soplado y sometido a extrusión.

### Descripción detallada

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

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

#### 25 **Componente Ad (A):**

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

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

La matriz de homopolímero de propileno es isotáctica y tiene una elevada concentración de pentada, es decir más de un 96 % en moles, tal como una concentración de pentada de al menos un 96,3 % en moles. Preferentemente, la concentración de pentada es de un 96,5 % en moles hasta un 99,9 % y más preferentemente de un 96,7 % en moles a un 99,8 %.

La matriz de homopolímero de propileno tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  (ISO 1133; 230 °C; 2,16 kg) dentro del intervalo de 15 a 200 g/10 min, preferentemente dentro del intervalo de 17 a 170 g/10 min y más preferentemente dentro del intervalo de 18 a 150 g/10 min. El  $MFR_2$  de la matriz se denomina índice de fluidez de la matriz ( $MFR_M$ ).

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

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

Preferentemente,  $T_{m1}$  del homopolímero de propileno está dentro del intervalo de 160 °C a 170 °C, más

preferentemente dentro del intervalo de 161 °C a 169 °C y lo más preferentemente dentro del intervalo de 162 °C a 168 °C.

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

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

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

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

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

#### **Componente Ad (b):**

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

Los comonómeros apropiados para el copolímero de propileno son etileno y/o  $\alpha$ -olefinas con 4-10 átomos de carbono. Las  $\alpha$ -olefinas  $C_4 - C_{10}$  apropiadas son 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Preferentemente, el componente (B) es un copolímero de propileno y etileno.

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

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

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

#### **Componente Ad (C)**

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

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

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

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

124 °C

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

**Componente Ad (D)**

5 Como componente (D) opcionalmente está presente un agente de nucleación alfa para la fase  $\alpha$ - y/o  $\gamma$  de polipropileno isotáctico.

Se sabe bien que diferentes tipos de agentes de nucleación de cristal afectan a la estructura de cristal del polímero de manera diferente, mejorando la presencia y las cantidades relativas de modificaciones de cristal especiales de polipropileno isotáctico, como la modificación  $\alpha$  monoclinica, la modificación  $\beta$  pseudo-hexagonal y la modificación  $\gamma$  ortorrómbica.

10 Aunque la estructura del polímero afecta al grado de expresión de la nucleación específica, el tipo de cristal formado viene determinado por el agente de nucleación.

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

15 El agente de nucleación  $\alpha$  (D) puede ser cualquier compuesto que actúe como agente de nucleación para la modificación  $\alpha$  monoclinica y/o la modificación  $\gamma$  ortorrómbica de polipropileno.

Hablando en general, se pueden distinguir dos clases de agentes de nucleación  $\alpha$ , concretamente agentes de nucleación en forma de partículas y agentes de nucleación solubles.

20 Los agentes de nucleación en forma de partículas muestran un mecanismo de dispersión convencional para el cual el tamaño de partícula y la diferencia de polaridad con respecto al polímero son decisivos. Los ejemplos de esta clase son agentes de nucleación inorgánicos tales como talco, pero también agentes de nucleación orgánicos tales como benzoato de sodio, organofosfatos y sales de ácido *p-terc*-butil benzoico, así como también agentes de nucleación poliméricos como compuestos de vinilo polimerizados tales como polivinilciclohexano o politetrafluoroetileno. Detalles adicionales de estos agentes de nucleación se pueden encontrar por ejemplo en los documentos WO 99/24479 y WO 99/24501.

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

35 Sin embargo, en caso de que la composición de polipropileno heterofásico comprenda un agente de nucleación  $\alpha$ , la composición de polipropileno heterofásico preferentemente tiene una temperatura de cristalización que está por encima de la temperatura de cristalización de la composición de polipropileno heterofásico no nucleado, de modo que la temperatura de cristalización de la composición de polipropileno heterofásico es mayor de 120 °C determinado por medio de análisis de DSC de acuerdo con ISO 11357.

40 **Composición heterofásica Ad**

La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención se caracteriza de forma adicional por un índice de fluidez ( $MFR_T$ ) (ISO 1133; 230 °C; 2,16 kg) dentro del intervalo de 2,0 a 50 g/10 min, preferentemente dentro del intervalo de 2,5 a 45 g/10 min, más preferentemente dentro del intervalo de 3,0 a 40 g/ 10 min e incluso más preferentemente dentro del intervalo de 3,5 a 35 g/10 min.

45 La relación total de índice de fluidez de la composición de polipropileno heterofásico con respecto al índice de fluidez de la matriz de homopolímero de propileno  $MFR_T/MFR_M$  es  $\leq 0,5$ . Preferentemente la relación  $MFR_T/MFR_M$  está dentro del intervalo de 0,05 a 0,45, más preferentemente dentro del intervalo de 0,07 a 0,40.

50 La fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) de la composición de polipropileno heterofásico está dentro del intervalo de un 22,0 a un 52,0 % en peso, preferentemente dentro del intervalo de un 23,0 a un 50,0 % en peso, y más preferentemente dentro del intervalo de un 24,0 a un 45,0 % en peso.

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

Para la presente invención, se aprecia que la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico tiene una viscosidad intrínseca (*iV*) medida de acuerdo con ISO 1628/1 (a 135 °C en decalina) dentro del intervalo de 2,5 a 9,0 dl/g, preferentemente dentro del intervalo de 2,6 a 8,5 dl/g y más preferentemente dentro del intervalo de 2,7 a menos de 7,0 dl/g.

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

El contenido *I(E)* se define por medio de la ecuación (II)

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

donde

*I(E)* es el contenido relativo de secuencias aisladas con respecto a secuencias de etileno en forma de bloques [en %]; *fPEP* es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra; *fPEE* es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la muestra; *fEEE* es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra en la que todas las concentraciones de secuencias están basadas en el análisis estadístico de tríadas de los datos de RMN <sup>13</sup>C.

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

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

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

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

Los comonomeros presentes en la fracción soluble en xileno frío (XCS) son aquellos que se han definido anteriormente para el copolímero de propileno (componente B). En una realización preferida, el comonomero es únicamente etileno.

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

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

Además, la composición de polipropileno heterofásico de la invención tiene al menos una primera temperatura de transición vítrea *T<sub>g</sub>(1)* y una segunda temperatura de transición vítrea *T<sub>g</sub>(2)*, en la que la primera temperatura de transición vítrea *T<sub>g</sub>(1)* está por encima de la segunda temperatura de transición vítrea *T<sub>g</sub>(2)*. La temperatura de transición vítrea *T<sub>g</sub>* viene determinada mediante análisis térmico dinámico mecánico (DMTA) de acuerdo con ISO 6721-7.

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

La estructura de multifase de la composición de polipropileno heterofásico (predominantemente copolímero de propileno amorfo dispersado en la matriz) se puede identificar por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas. La primera temperatura de transición vítrea (*T<sub>g</sub>(1)*) elevada representa la matriz, es decir el homopolímero de polipropileno cristalino, mientras que la segunda temperatura de transición vítrea más baja (*T<sub>g</sub>(2)*) refleja el copolímero de propileno predominantemente amorfo de la composición de polipropileno heterofásico.

Preferentemente, la primera temperatura de transición vítrea *T<sub>g</sub>(1)* está dentro del intervalo de -3 a +3 °C, más preferentemente dentro del intervalo de -2 a +2 °C.

Preferentemente, la segunda temperatura de transición vítrea *T<sub>g</sub>(2)* está dentro del intervalo de -58 a -37 °C, más preferentemente dentro del intervalo de -57 a -38 °C.

## ES 2 713 165 T3

La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención tiene una fluidez de polvo ventajosamente elevada medida con el ensayo de fluidez de polvo de acuerdo con IS 6186:1998, Método A, de menos de 20 segundos, preferentemente menos de 18 segundos.

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

Una parte formada por la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención tiene baja contracción en la dirección longitudinal. Preferentemente, la contracción en la dirección longitudinal es menor de un 1,2 % y de formar particular menor de un 1,1 %.

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

10 La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención tiene un módulo flexural (FM) medido de acuerdo con ISO 178 en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 80x10x4 mm<sup>3</sup> dentro del intervalo de 500 a 1100 MPa, preferentemente dentro del intervalo de 600 a 1050 MPa y más preferentemente dentro del intervalo de 650 a 1020 MPa.

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

20 La resistencia a impactos en probeta entallada de Charpy de la composición de polipropileno heterofásico a 23 °C tal y como se mide de acuerdo con ISO 179-1eA es de al menos 10,0 kJ/m<sup>2</sup>, aún más preferentemente dentro del intervalo de 12,0 a 100 kJ/m<sup>2</sup>, preferentemente dentro del intervalo de 14,0 a 95,0 kJ/m<sup>2</sup> y más preferentemente dentro del intervalo de 15,0 a 90,0 kJ/m<sup>2</sup>.

La resistencia a impactos en probeta entallada de Charpy de la composición de polipropileno heterofásico a -20 °C tal y como se mide de acuerdo con ISO 179-1eA está dentro del intervalo de 4,5 a 35,0 kJ/m<sup>2</sup>, preferentemente dentro del intervalo de 5,0 a 32,0 J/m<sup>2</sup> y más preferentemente dentro del intervalo de 5,5 a 30,0 J/m<sup>2</sup>.

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

30 La expresión "libre de" ésteres de ácido ftálico, preferentemente compuestos ftálicos, en el significado de la presente invención hace referencia a una composición de polipropileno heterofásico en la cual no se detecta nada de ésteres de ácido ftálico así como tampoco sus respectivos productos de descomposición, preferentemente tampoco compuestos ftálicos ni tampoco los respectivos productos de descomposición que se originan a partir del catalizador de Ziegler-Natta.

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

El Componente (A) está presente en una cantidad de un 48 a un 78 % en peso, preferentemente de un 46 a un 76 % en peso y más preferentemente de un 45 a un 75 % en peso

40 El Componente (B) está presente en una cantidad de un 22 a un 52 % en peso, preferentemente de un 25 a un 52 % en peso y más preferentemente de un 26 a un 50 % en peso.

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

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

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



La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención a partir de los componentes poliméricos y el agente de nucleación  $\alpha$  (D) pueden comprender componentes no poliméricos adicionales, por ejemplo, aditivos para diferentes fines.

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

Dependiendo del tipo de aditivo, éstos pueden estar presentes en una cantidad de un 0,001 a un 2,0 % en peso, basado en el peso de la composición de polipropileno heterofásico.

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

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

## 20 **Preparación de la composición de polipropileno heterofásico**

La composición de polipropileno heterofásico se puede producir en un proceso de multi-etapa que comprende al menos tres reactores conectados en serie, en la que la matriz (A) de homopolímero de polipropileno se produce en primer lugar y en una etapa posterior, el copolímero de propileno (B) se produce en presencia de la matriz (A) o por medio de mezcla del polímero de matriz (A) con el copolímero de propileno (B) tras su polimerización.

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

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

35 Por consiguiente, la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención se puede producir típicamente en una cascada de al menos 3 reactores con un 4<sup>º</sup> reactor opcional, donde el primer reactor es un reactor de volumen de líquidos preferentemente con diseño de bucle y todos los reactores siguientes son reactores en fase gas, preferentemente de diseño de lecho fluidizado.

40 Preferentemente, los componentes producidos en los dos primeros reactores son homopolímeros de propileno cristalizables (que obtienen la matriz), aunque el componente producido en el tercer reactor es un copolímero predominantemente amorfo con cantidades mayores de comonomero. Opcionalmente, se puede producir un componente adicional en el cuarto reactor, que es bien un copolímero predominantemente amorfo o bien un homo- o copolímero de etileno cristalino.

45 En el caso de la composición de polipropileno, es decir, la composición de polipropileno heterofásico, se produce en tres o cuatro reactores de polimerización (R1), (R2), (R3) y opcional (R4), la matriz (A) de la composición de polipropileno, es decir, el homopolímero de polipropileno, se produce en el reactor de polimerización (R1), como en el reactor de suspensión (SR1), por ejemplo en el reactor de bucle (LR1), y el reactor de polimerización (R2), como en el reactor en fase gas (GPR-1), mientras que el copolímero (B) predominantemente amorfo se produce en el reactor de polimerización (R3), por ejemplo, en el reactor de fase gas (GPR-2) y en el reactor de polimerización opcional (R4), por ejemplo en el reactor de fase gas (GPR-3).

50 Es preferible que

- (a) en un primer reactor se polimerice propileno obteniéndose una primera fracción de homopolímero de propileno,
- (b) transferir dicha primera fracción de homopolímero de propileno a un segundo reactor,
- (c) polimerizar propileno adicional en dicho segundo reactor en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno obteniéndose una segunda fracción de homopolímero de propileno, dicha primera fracción de homopolímero de propileno y dicha segunda fracción de homopolímero de propileno forman la matriz (A),
- (d) transferir dicha matriz (A) a un tercer reactor,
- (e) polimerizar en dicho tercer reactor en presencia de la matriz (A) propileno y etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> obteniéndose un copolímero (B) de propileno predominantemente amorfo, dicha matriz (A) y dicho copolímero (B)

de propileno predominantemente amorfo forman la composición de polipropileno heterofásico.

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

- 5 (f) transferir la composición obtenida en la etapa (e) a un cuarto reactor y  
 (g) polimerizar en dicho cuarto reactor en presencia de la composición de polipropileno heterofásico obtenido en la cuarta fracción de reactor, propileno y etileno y/o una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{10}$  obteniéndose un copolímero (B) adicional de propileno predominantemente amorfo, dicho copolímero (B) de propileno predominantemente amorfo junto con la composición de polipropileno heterofásico de la etapa (e) forman la composición final de polipropileno heterofásico.

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

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

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

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

- 30 Un proceso de multi-etapa preferido es un proceso de "bucle-fase gas", tal como el desarrollado por Borealis (conocido como tecnología BORSTAR®), que se describe por ejemplo en la bibliografía de patente, tal como en el documento EP 0 887 379, documentos WO 92/12182 WO 2004/000899, el documento WO 2004/111095, el documento WO 99/24478, WO 99/24479 o WO 00/68315.

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

Preferentemente, en el presente proceso para producir la composición de polipropileno heterofásico como se ha definido anteriormente las condiciones para el primer reactor, es decir, reactor de suspensión, como un reactor de bucle, puede ser el siguiente:

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

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

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

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

- 50 En una realización del proceso para producir la composición de polipropileno heterofásico, el tiempo de residencia en el reactor en volumen, por ejemplo, el bucle está dentro del intervalo de 0,1 a 3,5 horas, por ejemplo de 0,15 a 3,0 horas y el tiempo de residencia en el reactor en fase gas generalmente es de 0,2 a 6,0 horas, como de 0,5 a 5,0 horas. Si se desea, la polimerización se puede llevar a cabo de forma conocida bajo condiciones supercríticas en el primer reactor, es decir, el reactor en suspensión, como en el reactor de bucle, y/o como modo condensado en los reactores

en fase gas.

Preferentemente, el proceso comprende también una etapa de prepolimerización con el sistema de catalizador, como se describe con detalle en lo sucesivo, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donador externo y opcionalmente un co-catalizador.

- 5 En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como polimerización en suspensión en volumen en propileno líquido, es decir, la fase líquida principalmente comprende propileno, con una cantidad secundaria de otros reaccionantes y opcionalmente componentes inertes disueltos en los mismos.  
La reacción de polimerización se lleva a cabo típicamente a una temperatura de 10 a 60 °C, preferentemente de 15 a 50 °C, y más preferentemente de 20 a 45 °C.
- 10 La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero debe ser suficientemente elevada para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bar, por ejemplo de 30 a 70 bar.

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

- 15 Es posible añadir otros componentes también en la etapa de prepolimerización. Por lo tanto, se puede añadir hidrógeno en la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como se sabe en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran unas a otras o a las paredes del reactor.
- 20 El control preciso de las condiciones de polimerización y parámetros de reacción se encuentra dentro de la experiencia en la técnica.

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

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

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

El catalizador usado en la presente invención es un catalizador de Ziegler-Natta sólido, que comprende compuestos de metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, como titanio, un compuesto de metal del Grupo 2, como magnesio y un donador interno que preferentemente es un compuesto no ftálico, más preferentemente un éster de ácido no ftálico, aún más preferentemente un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos como se describe con más detalle a continuación. Por lo tanto, el catalizador se encuentra completamente libre de compuestos ftálicos no deseados. Además, el catalizador sólido se encuentra libre de cualquier material de soporte externo, tal como sílice o MgCl<sub>2</sub>, pero el catalizador está auto-soportado.

- 30 El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se puede definir de forma adicional por la forma en que se obtiene.
- 35 Por consiguiente, preferentemente el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene por medio de un proceso que comprende las etapas de

a)

a<sub>1</sub>) proporcionar una disolución de al menos un compuesto alcoxi de metal del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) que comprende además el resto hidroxilo, al menos un resto de éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

- 40 a<sub>2</sub>) una disolución de al menos un compuesto alcoxi de metal del Grupo 2 (Ax') que es el producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 y una mezcla de alcoholes de alcohol monohídrico (A) y alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

- 45 a<sub>3</sub>) proporcionar una disolución de una mezcla del compuesto alcoxi del Grupo 2 (Ax) y un compuesto alcoxi de metal del Grupo 2 (Bx) 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 líquido orgánico; o

- 50 a<sub>4</sub>) proporcionar una disolución del alcóxido del Grupo 2 de fórmula M(OR<sub>1</sub>)<sub>n</sub>(OR<sub>2</sub>)<sub>m</sub>X<sub>2-n.m.</sub> o mezcla de alcóxidos del Grupo 2 M(OR<sub>1</sub>)<sub>n</sub>X<sub>2-n'</sub> y M(OR<sub>2</sub>)<sub>m</sub>X<sub>2-m'</sub>, en la que M es un metal del Grupo 2, X es halógeno, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos alquilo diferentes de C<sub>2</sub> a C<sub>16</sub> átomos de carbono, y 0 ≤ n < 2, 0 ≤ m < 2 y n.m.+(2-n.m.) = 2, con la condición de que tanto n como m ≠ 0, 0 < n' ≤ 2 y 0 < m' ≤ 2; y

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

c) obtener partículas sólidas de componente de catalizador,

y añadir un donador de electrones interno, preferentemente un donador interno no ftálico, en cualquier etapa antes de la etapa c).

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

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

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

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

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

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

En una realización preferida de la etapa a) se usan la disolución a<sub>2</sub>) o a<sub>3</sub>), es decir, una disolución (Ax') o una disolución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

Preferentemente, el metal del Grupo 2 es magnesio.

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

Los ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son monoéteres de alcoholes dihidricos (monoéteres de glicol). Los alcoholes preferidos (A), son monoéteres de glicol C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, en los que los restos de éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y éter monobutílico-1,3-propilen-glicol, 3-butoxi-2-propanol, con 2-(2-etilhexiloxi)etanol y éter monobutílico-1,3-propilenglicol, prefiriéndose particularmente 3-butoxi-2-propanol.

Los alcoholes monohídricos ilustrativos (B) son de fórmula ROH, siendo R un residuo de alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> de cadena lineal o ramificada. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

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

El compuesto de alcoxi magnesio puede ser un producto de reacción de alcohol(es), como se ha definido anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado entre dialquil magnesios, alcóxidos de alquil magnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoxi magnesio y haluros de alquil magnesio. Los grupos arilo pueden ser un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> similar o diferente, preferentemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>. Los 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. Preferentemente se usan dialquil magnesios. Los dialquil magnesios más preferidos son butil octil magnesio o butil etil magnesio.

También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar además de con el alcohol (A) y alcohol (B) también con un poli(alcohol hídrico) (C) de fórmula R''(OH)<sub>m</sub> para obtener dichos compuestos de alcóxido de magnesio. Los poli(alcoholes hídricos) preferidos, si se utilizan, son alcoholes, en los que R'' es un residuo de hidrocarburo C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> ramificado o cíclico, y m es un número entero de 2 a 6.

Los compuestos de alcoxi magnesio de la etapa a) están seleccionados de este modo entre el grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloxi magnesios, haluros de alquiloxi magnesio, alcóxidos de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio. Además se puede usar una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

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

Típicamente Mg es un compuesto proporcionado como disolución al 10 a un 50 % en peso en un disolvente como se ha indicado con anterioridad. El compuesto de Mg disponible típicamente de forma comercial, especialmente disoluciones de dialquil magnesio son disoluciones al 20-40 % en peso en tolueno o heptanos.

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

El compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 es preferentemente un compuesto de titanio, lo más preferentemente un haluro de titanio, tal como TiCl<sub>4</sub>.

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

20 En el método de emulsión, se puede formar un sistema líquido-líquido de dos fases por medio de agitación simple y opcionalmente adición (además) de disolvente(s) y aditivos, tales como el agente de minimización de turbulencias (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizadores de emulsión, tales como tensioactivos, que se usan de manera conocida en la técnica por facilitar la formación y/o estabilizar la emulsión. Preferentemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. En particular, se prefieren (met)acrilatos C<sub>12</sub> a C<sub>20</sub> no ramificados tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato y mezclas de los mismos. El agente de minimización de turbulencias (TMA), si se utiliza, está seleccionado preferentemente entre polímeros de α-olefina y monómeros de α-olefina con 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dolidodeceno o mezclas de los mismos. Lo más preferentemente es polideceno.

30 El producto sólido en forma de partículas obtenido por medio del método de solidificación-emulsión o precipitación se puede lavar al menos una vez, preferentemente al menos dos veces, lo más preferentemente al menos tres veces con hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, preferentemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador además se puede secar, por medio de evaporación o lavado con nitrógeno, o se puede suspender en un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

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

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

Preferentemente, el catalizador Ziegler-Natta se usa en asociación con un co-catalizador de alquil aluminio y opcionalmente donadores externos.

45 Como componente adicional en el presente proceso de polimerización preferentemente está presente un donador externo. Los donadores externos apropiados incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Se prefiere especialmente el uso de un silano. Lo más preferido es el uso de silanos de fórmula general



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



en la que R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser iguales o diferentes y representar un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

5 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> están seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un grupo de hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. De forma particularmente preferida, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, *terc*-butilo, *terc*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

10 Más preferentemente ambos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales, aún más preferentemente ambos R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son un grupo etilo.

Donantes externos especialmente preferidos son el donador dicitopentil dimetoxi silano (donador-D) o el donador ciclohexilmetil dimetoxi silano (donador-C).

15 Además del catalizador de Ziegler-Natta y el donador externo opcional se puede usar un co-catalizador. El co-catalizador es preferentemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, un organo aluminio, tal como un compuesto de aluminio, como un alquil aluminio, haluro de aluminio o compuesto de haluro de alquil aluminio. Por consiguiente, en una realización específica el co-catalizador es un trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquilo aluminio o dicloruro de alquil aluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica el co-catalizador es trietilaluminio (TEAL).

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

Por consiguiente,

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

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

30 (a) un catalizador de Ziegler-Natta que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 y un donador interno, en el que dicho donador interno es un compuesto no ftálico, preferentemente es un éster de ácido no ftálico y aún más preferentemente es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos;

35 (b) opcionalmente un co-catalizador (Co), y  
 (c) opcionalmente un donador externo (ED).

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

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

45 El agente de  $\alpha$ -nucleación y opcionalmente los aditivos adicionales se añaden a la composición de polipropileno heterofásico, que se recoge del reactor final de la serie de reactores. En el caso de preparar la composición de polipropileno heterofásico por medio de formación de compuestos de las fracciones anteriormente definidas, se pueden añadir cualesquiera aditivos junto con o después de dicha etapa de formación de compuestos.

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

50 Para la mezcla, se puede usar un aparato convencional de mezcla o formación de compuestos, por ejemplo, un

mezclador de Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, un co-amasador de Buss o un extrusor de husillo gemelar. El extrusor de husillo gemelar puede estar en co-rotación o contra-rotación, preferentemente en co-rotación. Preferentemente, la composición se puede preparar por medio de mezcla de los aditivos junto con el material polimérico a una temperatura, que sea suficientemente elevada para ablandar y plastificar el polímero. Las temperaturas y presiones usadas en la operación del extrusor se conocen en la técnica. Típicamente, la temperatura puede estar seleccionada a partir del intervalo de 150 a 350 °C. La presión usada para la extrusión preferentemente es de 50 a 500 bares. Los materiales poliméricos recuperados del extrusor normalmente están en forma de gránulos. A continuación, estas pellas preferentemente se procesan adicionalmente, por ejemplo, mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos de las composiciones de la invención.

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

Por lo tanto, en una realización adicional se mezcla una composición de polipropileno heterofásico, preparada como se ha descrito anteriormente, con un material (A) de matriz de homopolímero de polipropileno adicional.

15 En la presente realización la composición de polipropileno heterofásico, preparada como se ha descrito anteriormente, se denomina la "composición de polipropileno heterofásico de base".

Un material (A) de matriz de homopolímero de polipropileno obtenido después del primer reactor en fase gas de un proceso como se ha descrito anteriormente se toma como miembro de mezcla, que conduce a una "dilución" de la "composición de polipropileno heterofásico de base", de manera que las propiedades de la fracción XCS se puedan optimizar a la vista de la cantidad de XCS y rendimiento mecánico, mediante la adición con precaución de cantidades específicas de material (A) de matriz de homopolímero de polipropileno adicional.

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

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

#### **Uso de la composición de polipropileno heterofásico**

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

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

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

En el caso de que la composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la invención se combine con cargas o refuerzos, el contenido de dichas cargas o refuerzos es menor de un 30 % en peso, preferentemente menor de un 25 % en peso, más preferentemente menor de un 22 % en peso basado en la composición de polipropileno heterofásico.

#### **PARTE EXPERIMENTAL**

##### **45 A. Métodos de medición**

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

##### **Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN**

50 Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar la isotacticidad y la regio-

regularidad de los homopolímeros de polipropileno.

Se registraron espectros de RMN cuantitativa de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en el estado en solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 NMR que opera a 400,15 y 100,62 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Todos los espectros registrados que usan un cabezal de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizado para  $^{13}\text{C}$  a 125 °C usando gas nitrógeno para todas las unidades neumáticos.

Para los homopolímeros de polipropileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg del material en 1,2-tetracloroetano- $d_2$  (TCE- $d_2$ ). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó la excitación de pulso único convencional que utiliza el sistema 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. Chem. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 8.192 (8k) transitorios por espectros.

Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios.

En cuanto a los homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos sirven de referencia interna a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

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

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

Específicamente, la influencia de los regio-defectos y el comonomero en la cuantificación de la distribución de tacticidad se corrigió mediante la sustracción del regio-defecto representativo y las integrales de comonomero de las regiones integrales específicas de las estereo-secuencias.

Se determinó la isotacticidad al nivel de elemento pentavalente y se indicó como el porcentaje de secuencias de elemento pentavalente isotáctico (mmmm) con respecto a todas las secuencias de elemento pentavalente:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todos los elementos pentavalentes})$$

La presencia de regio-defectos de 2,1 eritro se indicó mediante la presencia de los dos sitios de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó mediante otros sitios característicos. No se observaron las señales características que corresponden a otros tipos de regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

La presencia de regio-defectos de 2,1 eritro se cuantificó usando la integral promedia de los dos sitios característicos de metilo a 17,7 y 17,2 ppm:

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

La cantidad de propeno con inserción primaria 1,2 se cuantificó basándose en la región de metilo con la corrección realizada para los sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para los sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{\text{CH}_3} + P_{12e}$$

Se cuantificó la cantidad total de propeno como la suma de propeno con inserción primaria y el resto de los regio-defectos presentes:

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

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



$$[21e] \% \text{ en moles} = 100 * (P_{21e} / P_{\text{total}})$$

### Determinación de comonomero por medio de espectroscopia RMN

Se usó de forma adicional resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de secuencia de comonomero de los polímeros. Se registraron espectros de RMN cuantitativa de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en el estado en solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 NMR que opera a 400,15 y 100,62 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Todos los espectros registrados que usan un cabezal de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizado para  $^{13}\text{C}$  a 125 °C usando gas nitrógeno para todas las unidades neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- $\text{d}_2$  (TCE- $\text{d}_2$ ) junto con acetilacetato-cromo (III) ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ) dando como resultado una disolución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación con pulso individual convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclaje 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kueimmerle, 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. Chem. 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectros.

Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios. Todos los cambios químicos se referenciaron indirectamente con respecto al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió la referenciación comparable incluso cuando esta unidad estructura no estuvo presente. Se observaron señales características que correspondían a la incorporación de etileno Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

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

La fracción de comonomero se cuantificó usando el método de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) a través de la integración de señales múltiples a través de toda la región espectral en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Este método se escogió por su naturaleza robusta y la capacidad de dar cuenta de la presencia de regio-defectos cuando sea necesario. Las regiones internas se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenido de comonomero encontrado.

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

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

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

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

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

La incorporación de comonomero en porcentaje en moles se calculó a partir de la fracción en moles:

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

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

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

Se determinó la distribución de secuencias de comonomero a nivel de tríada usando el método de análisis de Kakugo

et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). El presente método se escogió por su naturaleza robusta y regiones de integración ligeramente ajustadas por aumentar la aplicabilidad a una gama más amplia de contenidos de comonomero.

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

#### Viscosidad intrínseca (iV)

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

10 **Análisis DSC, Temperatura de fusión (T<sub>m</sub>), Entalpía de fusión (H<sub>m</sub>), temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) y entalpía de cristalización (H<sub>c</sub>):** medida con un instrumento de calorimetría de barrido diferencial (DSC) Q200 de TA Instruments en muestras de 5 a 7 mg. DSC se realiza según la ISO 11357 / parte 3 / método 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<sub>c</sub>) y la entalpía de cristalización (H<sub>c</sub>) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) y la entalpía de fusión (H<sub>m</sub>) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento respectivamente a partir de la primera etapa de calentamiento en el caso de redes.

15 La **temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub>** se determina mediante análisis térmico dinámico mecánico según ISO 6721-7. Las mediciones se realizan en modo de torsión de muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm<sup>3</sup>) entre -100 °C y +150 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

20 El **MFR<sub>2</sub> (230 °C)** se mide según la ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga). El índice de fluidez se mide como MFR2 de acuerdo con ISO 1133 15 (230 °C, 2,16 kg de carga) para polipropileno y de acuerdo con ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga) para polietileno y se indica en g/10 minutos. El MFR es un indicativo de la fluidez, y además de la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero.

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

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

#### Emissiones totales de volátiles

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

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

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

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

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

#### Contracción

45 Se determina la contracción por medio de moldeo por inyección de la resina con una máquina de moldeo por inyección en un molde que tenía una cavidad para formar una placa de 150 x 80 x 2 mm<sup>3</sup> en línea con ISO 1873. Después de enfriar a temperatura ambiente durante 96 horas, se determinan la longitud y la anchura de la placa para calcular la contracción transversal y longitudinal en porcentaje.

**Resistencia a impacto en probeta entallada de Charpy**

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

5 **Módulo Flexural:** Se determinó el módulo flexural en plegado de 3 puntos de acuerdo con ISO 178 sobre barras de ensayo de 80x10x4 mm<sup>3</sup> moldeadas a 23 °C en línea con EN ISO 1873-2.

**Módulo de Tracción:**

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

10 **Fluidez de polvo:**

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

**B. Ejemplos**

Se preparó el catalizador usado en el proceso de polimerización para la composición de polipropileno heterofásico de los ejemplos de la invención (IE 1 a 5) como se muestra a continuación:

15 **Sustancias químicas usadas:**

disolución al 20 % en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), proporcionada por Chemtura 2-etilhexanol, proporcionada por Amphochem

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

bis(2-etilhexil)citraconato, proporcionada por SynphaBase

20 TiCl<sub>4</sub>, proporcionada por Millenium Chemicals

tolueno, proporcionado por Aspokem

Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik

Heptano, proporcionado por Chevron

**Preparación del compuesto de alcoxi Mg**

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

30 etilhexil)citraconato a la disolución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo 25 °C. Se continuó la mezcla durante 15 minutos bajo agitación (70 rpm).

**Preparación del componente de catalizador sólido**

35 Se añadieron 20,3 kg de TiCl<sub>4</sub> y 1,1 kg de tolueno a un reactor de acero inoxidable de 20 l. Bajo mezcla de 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0 °C, se añadieron 14,5 kg de compuesto de alcoxi Mg preparados en el ejemplo 1 durante 1,5 horas. Se añadieron 1,7 l de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano y tras una 1 hora de mezcla a 0 °C, se aumentó la temperatura de la emulsión formada a 90 °C en 1 hora. Transcurridos 30 minutos, se detuvo la mezcla, se solidificaron las gotas de catalizador y se permitió la sedimentación de las partículas de catalizador formadas. Tras la sedimentación (1 hora), se sometió el líquido sobrenadante a sifonado. Posteriormente, se lavaron las partículas de catalizador con 45 kg de tolueno a 90 °C durante 20 minutos seguido de dos lavados con heptano (30 kg, 15 minutos).

40 Durante el primer lavado con heptano, se disminuyó la temperatura a 50 °C y durante el segundo lavado hasta temperatura ambiente.

El catalizador obtenido de este modo se usó junto con trietil-aluminio (TEAL) como co-catalizador y di(ciclopentil)dimetoxi silano (donador-D) como donador.

45 La relación molar de co-catalizador (Co) con respecto a donador externo (ED) [Co/ED] y la relación molar de co-catalizador (Co) con respecto a compuesto de titanio (TC) [Co/TC] vienen indicadas en la tabla 1.

Se llevó a cabo la polimerización en una planta piloto Borstar, que comprendía un reactor de prepolimerización, un

reactor de bucle y dos o tres reactores en fase gas. Las condiciones de polimerización también vienen indicadas en la tabla 1.

**Tabla 1: Polimerización de los ejemplos de la invención**

		Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5
<b>Prepoli</b>						
Tiempo de residencia	[h]	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
Temperatura	[°C]	28	28	30	30	30
Relación Co/ED	[mol/ mol]	7,1	20	6,71	6,76	6,81
Relación Co/TC	[mol/ mol]	323	273	315	217	251
<b>Bucle (R1)</b>						
Tiempo de residencia	[h]	0,41	0,41	0,24	0,25	0,21
Temperatura	[°C]	70	80	70	70	70
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	4,61	10,4	12,4	12,3	12,5
mfr <sub>2</sub>	[g/10m]in	20	86	71	72	66
XCS	[% en peso]	2,4	3	2,6	2,7	2,7
contenido de C2	[% en peso]	0	0	0	0	0
separación	[% en peso]	36	40	33	33	38
<b>1er GPR (R2)</b>						
Tiempo de residencia	[h]	0,16	0,4	0,39	0,38	0,35
Temperatura	[°C]	80	85	80	80	80
Presión	[kPa]	15	22	15	15	15
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	42	149	13	13	12
MFR <sub>2</sub> (MFR <sub>M</sub> )	[g/10min]	21	92	75	75	79
XCS	[% en peso]	2	3,3	2,8	2,8	2,8
contenido de C2	[% en peso]	0	0	0	0	0
separación	[% en peso]	38	35	33	31	30
<b>2º GPR (R3)</b>						
Tiempo de residencia	[h]	0,08	0,09	0,13	0,14	0,14
Temperatura	[°C]	70	75	70	70	70
Presión	[kPa]	15	19	14	14	14
Relación C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	550	440	250	460	450
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	[mol/kmol]	119	90	7	4,5	7
mfr <sub>2</sub>	[g/10min]	5,3	17	32	22	15
contenido de C2	[% en peso]	15,6	15,8	7,2	12,6	15,3
XCS	[% en peso]	26	28,9	21	24	23
separación	[% en peso]	26	15	17	18	16
<b>3er GPR (R4)</b>						
Tiempo de residencia	[h]	-	0,11	1,19	1,28	1,26
Temperatura	[°C]	-	80	75	75	75

		Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5
Presión	[kPa]	-	19	14	14	14
Relación C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	-	649	250	450	460
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	[mol/kmol]	-	193	4	7	4
MFR <sub>2</sub>	[g/10min]	-	8,6	32	23	15
contenido de C <sub>2</sub>	[% en peso]	-	19,5	7,2	12,6	15,3
XCS	[% en peso]		35,1	31	34	365
separación	[% en peso]	-	10	17	18	16
MFR(último reactor)/MFR <sub>M</sub>	-	0,25	0,09	0,43	0,31	0,19
Fluidez de polvo	[s]	n.m	n.m	17	16	16

No se midieron las propiedades de los productos obtenidos en los reactores individuales de forma natural sobre material homogeneizado sino en las muestras del reactor (muestras punteadas). Se miden las propiedades de la resina final sobre material homogeneizado, los MFR<sub>2</sub> sobre gránulos formados a partir de los mismos en un proceso de mezcla por extrusión como se describe a continuación.

- 5 Para los **Ejemplos de Invención Ej. 6** se tomó el polímero obtenido en Ej. 2 como "composición de polipropileno heterofásico de base" que posteriormente se mezcló. Como miembro de mezcla, se usó un polímero (PP-H) de matriz de homopolímero de propileno producida con el catalizador descrito anteriormente en condiciones de polimerización anteriormente descritas para Ej. 2 en prepoli, reactor de bucle (R1) y 1º GPR (R2).

10

**Tabla 2: homopolímero de propileno de miembro de mezcla (PP-H)**

		PP-H
<b>Prepoli</b>		
Tiempo de residencia	[h]	0,2
Temperatura	[°C]	28
Relación Co/ED	[mol/ mol]	20
Relación Co/TC	[mol/ mol]	273
<b>Bucle (R1)</b>		
Tiempo de residencia	[h]	0,41
Temperatura	[°C]	80
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	10,4
MFR <sub>2</sub>	[g/10m]in	86
XCS	[% en peso]	3
contenido de C <sub>2</sub>	[% en peso]	0
separación	[% en peso]	65
<b>1er GPR (R2)</b>		
Tiempo de residencia	[h]	0,4
Temperatura	[°C]	85
Presión	[kPa]	22
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	149
MFR <sub>2</sub> (MFR <sub>M</sub> )	[g/10min]	92

		<b>PP-H</b>
XCS	[% en peso]	3,3
contenido de C2	[% en peso]	0
separación	[% en peso]	35
<b>Ej. 6:</b> Mezcla que contiene un 90 % en peso de "composición de polipropileno heterofásico de base" (Ej. 2) y un 10 % en peso de homopolímero de propileno (PP-H).		

Se llevó a cabo la mezcla en combinación con la mezcla de aditivo en un extrusor de husillo gemelar Coperion W&P ZSK40 en un intervalo de temperaturas de 220-240 °C.

- 5 Aditivos usados para todas las resinas: 0,1 % en peso de pentaeritritil-tetraquis(3-(3',5'-di-*terc.* butil-4-hidroxifenol)-propionato, (no-CAS 6683-19-8, nombre comercial Irganox 1010) proporcionado por BASF AG, 0,1 % en peso de tris (2,4-di-*t*-butilfenil) fosfato (no-CAS. 31570-04-4, nombre comercial 10 Irgafos 168) proporcionado por BASF AG, y 0,05 % en peso de estearato de calcio (no-CAS. 1592-23-0) proporcionado por Croda Polymer Additives

*Para los Ejemplos Comparativos CE1 y CE2, se prepararon los siguientes polímeros de polipropileno heterofásico como se describe a continuación:*

#### **Ejemplo comparativo CE1**

- 10 Se usó ZN104 comercialmente disponible en Basell en el caso de CE1

#### **Ejemplos comparativos CE2 y CE3**

#### **Preparación de catalizador para CE2 y CE3**

- 15 En primer lugar, se suspendieron 0,1 ml de  $MgCl_2 \times 3 EtOH$  en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. Se enfrió la disolución a la temperatura de -15 °C y se añadieron 300 ml de  $TiCl_4$  frío al tiempo que se mantenía la temperatura en dicho valor. A continuación, se aumentó lentamente la temperatura de la suspensión hasta 20 °C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 moles de dioctilftalato (DOP) a la suspensión. Tras la adición de ftalato, se aumentó la temperatura a 135 °C durante 90 minutos y se permitió que la suspensión reposara durante 60 minutos. A continuación, se añadieron otros 300 ml de  $TiCl_4$  y se mantuvo la temperatura en 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, se filtró el catalizador a partir del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 20 °C. A continuación, se filtró y secó el componente sólido de catalizador. El catalizador y su concepto de preparación se describen en general por ejemplo en las publicaciones de patente EP 491566, EP 591224 y EP 586390.

El catalizador se modificó de forma adicional (modificación VCH del catalizador).

- 25 Se añadieron 35 ml de aceite mineral (Paraffinum Liquidum PL68) a un reactor de acero inoxidable de 125 ml seguido de 0,82 g de trietil aluminio (TEAL) y 0,33 g de dicitlopentil dimetoxi silano (donador D) en condiciones inertes a temperatura ambiente. Trascorridos 10 minutos, se añadieron 5,0 g del catalizador preparado anteriormente (contenido de Ti de 1,4 % en peso) y después de 20 minutos se añadieron 5,0 g de vinilciclohexano (VCH). Se aumentó la temperatura a 60 °C durante 30 minutos y se mantuvo durante 20 horas. Por último, se disminuyó la temperatura a 20 °C y se analizó la concentración de VCH que no había reaccionado en la mezcla de aceite/catalizador y se encontró que era de 200 ppm en peso.

- 30 Como donador externo se usó di(ciclopentil)dimetoxi silano (donador D) para CE1 así como para CE2.

#### **Ejemplo comparativo CE4:**

Se usó el mismo catalizador que para CE2 (véase preparación de Catalizador anterior), con la excepción de que el catalizador no se purificó de forma adicional (sin modificación VCH del catalizador).

#### **Ejemplo comparativo CE5:**

- 35 Se preparó el Ejemplo Comparativo 5 CE5 por medio del uso del catalizador usado para Ej. 1 y Ej. 2 en un cuarto reactor ajustado para el Ej. 2.

**Tabla 3 + 4: Polimerización del ejemplo comparativo CE1, CE2, CE3, CE4 y CE5**

		<b>CE1</b>
<b>Prepoli</b>		
Tiempo de residencia	[h]	0,06
Temperatura	[°C]	20
Relación Co/ED	[mol/ mol]	9,0
Relación Co/TC	[mol/ mol]	120
<b>1<sup>er</sup> Buclé (R1)</b>		
Tiempo de residencia	[h]	0,50
Temperatura	[°C]	70
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	3,10
mfr <sub>2</sub>	[g/10m]in	23
XCS	[% en peso]	2,0
contenido de C2	[% en peso]	0
separación	[% en peso]	38
<b>2<sup>o</sup> Buclé (R2)</b>		
Tiempo de residencia	[h]	0,50
Temperatura	[°C]	70
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	3,10
MFR <sub>2</sub> (MFR <sub>M</sub> )	[g/10min]	23
XCS	[% en peso]	2,0
contenido de C2	[% en peso]	0
separación	[% en peso]	38
<b>1<sup>er</sup> GPR (R3)</b>		
Tiempo de residencia	[h]	0,30
Temperatura	[°C]	85
Presión	[kPa]	2800
Relación C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	920
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	[mol/kmol]	140
mfr <sub>2</sub>	[g/10min]	6
contenido de C2	[% en peso]	8,5
separación	[% en peso]	14
<b>2<sup>o</sup> GPR (R4)</b>		
Tiempo de residencia	[h]	0,30
Temperatura	[°C]	85
Presión	[kPa]	2750
Relación C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	920
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	[mol/kmol]	140
MFR <sub>2</sub> (MFR <sub>T</sub> )	[g/10min]	6

ES 2 713 165 T3

		<b>CE1</b>
contenido de C2	[% en peso]	16,5
separación	[% en peso]	10
Relación MFR (MFR <sub>V</sub> /MFR <sub>M</sub> )	-	0,26

**Tabla 4: Polimerización del ejemplo comparativo CE2, CE3, CE 4 y CE5**

		<b>CE2</b>	<b>CE3</b>	<b>CE4</b>	<b>CE5</b>
<b>Prepoli</b>					
Tiempo de residencia	[h]	0,08	0,2	0,28	0,2
Temperatura	[°C]	30	30	30	28
Relación Co/ED	[mol/ mol]	8,0	7,20	7,0	8,11
Relación Co/TC	[mol/ mol]	160	220	230	173,12
<b>Bucle (R1)</b>					
Tiempo de residencia	[h]	0,6	0,25	0,33	0,33
Temperatura	[°C]	70	70	70	80
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	20,5	14,8	1,28	3,73
mfr <sub>2</sub>	[g/10m]in	85	55	2,17	24
XCS	[% en peso]	2,2	2,0	4,5	2,5
contenido de C2	[% en peso]	0	0	0	0
separación	[% en peso]	64	25	30	30
<b>1<sup>er</sup> GPR (R2)</b>					
Tiempo de residencia	[h]	0,75	0,35	0,20	3,25
Temperatura	[°C]	80	80	80	80
Presión	[kPa]	2300	21	22	2800
Relación C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol/kmol	0	0	13,7	0
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	130,2	55	32,5	41,5
mfr <sub>2</sub> [MFR <sub>M</sub> ]	[g/10min]	85	2,0	1,69	23
XCS	[% en peso]	2,0	0	5,0	1,8
contenido de C2	[% en peso]	0	40	2,3	0
separación	[% en peso]	13	55	30	49
<b>2<sup>o</sup> GPR (R3)</b>					
Tiempo de residencia	[h]	0,6	0,20	0,35	0,92
Temperatura	[°C]	80	70	70	75
Presión	[kPa]	2250	20	20	2701
Relación C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[mol/kmol]	680	580	302	144
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	[mol/kmol]	265,5	11,6	214	979
mfr <sub>2</sub>	[g/10min]	28	20	1,11	6,3
contenido de C2	[% en peso]	12	8,5	14,3	19,2
separación	[% en peso]	13	20	44	15



		CE2	CE3	CE4	CE5
<b>3<sup>er</sup> GPR (R4)</b>					
Tiempo de residencia	[h]	0,6	1,10	0,40	0,92
Temperatura	[°C]	80	84	70	75
Presión	[kPa]	2200	13	18	2701
Relación C2/C3	[mol/kmol]	1040	585	282	144
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	[mol/kmol]	350,1	9,2	192	979
MFR <sub>2</sub> (MFR <sub>T</sub> )	[g/10min]	18	11	0,97	6,32
contenido de C2	[% en peso]	20	13	16,4	19,2
separación	[% en peso]	10	32	44	9
Relación MFR (MFR <sub>t</sub> /MFR <sub>m</sub> )	-	0,21	0,2	0,57	0,27
Fluidez de polvo	[s]	n.m.	14	18	n.m.

Los **ejemplos comparativos CE6 y CE7** son mezclas.

Para la preparación de las mezclas el polímero obtenido en Ej. 2 se tomó como "composición de polipropileno heterofásico de base" que posteriormente se sometió a mezcla.

5 Como miembro de mezcla, se usó un polímero (PP-H) de matriz de homopolímero de propileno producida con el catalizador descrito anteriormente en condiciones de polimerización anteriormente descritas para Ej. 2 en prepoli, reactor de bucle (R1) y 1<sup>er</sup> GPR (R2). (condiciones mostradas en la Tabla 2).

**CE6:** Mezcla que contiene un 40 % en peso de "composición de polipropileno heterofásico de base" (Ej. 2) y un 60 % en peso de homopolímero de propileno (PP-H).

10 **CE7:** Mezcla que contiene un 20 % en peso de "composición de polipropileno heterofásico de base" (Ej. 2) y un 80 % en peso de homopolímero de propileno (PP-H).

El polímero del **Ejemplo Comparativo 8** es el polímero (PP-H) de matriz de homopolímero de propileno producido con el catalizador descrito anteriormente en las condiciones de polimerización descritas para el Ej. 2 en prepoli, reactor de bucle (R1) y se usó 1<sup>er</sup> GPR (R2). (condiciones mostradas en la Tabla 2).

15 No se midieron las propiedades de los productos obtenidos en los reactores individuales de forma natural sobre material homogeneizado sino en las muestras del reactor (muestras punteadas). Se miden las propiedades de la resina final sobre material homogeneizado, los MFR<sub>2</sub> sobre gránulos formados a partir de los mismos en un proceso de mezcla por extrusión como se describe a continuación.

20 Se mezclaron todas las resinas en un extrusor de husillo gemelar con 0,1 % en peso de pentaeritritil-tetraquis(3-(3',5'-di-*terc.* butil-4-hidroxifenil)-propionato, (no-CAS 6683-19-8, nombre comercial Irganox 1010) proporcionado por BASF AG, 0,1 % en peso de tris (2,4-di-*t*-butilfenil) fosfato (no-CAS. 31570-04-4, nombre comercial 10 Irgafos 168) proporcionado por BASF AG, y 0,05 % en peso de estearato de calcio (no-CAS. 1592-23-0) proporcionado por Croda Polymer Additives.

Las propiedades del polímero se recogen en la Tabla 5 y la Tabla 6:

**Tabla 5: Propiedades poliméricas de los Ejemplos de Invención Ej.1 a Ej. 6**

Propiedades	Unidad	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej.6
mfr <sub>2</sub>	[g/10min]	5	9	16	11	8	12
<mmmm> RMN	[% en moles]	97,4	97,6	97,6	97,6	97,2	97,6
Tm(PP, DSC)	[°C]	164	165	167	166	166	165
Hm(PP,DSC)	[J/g]	75	70	n.d.	n.d.	n.d.	74
Tm(PE, DSC)	[°C]	119	117	114	117	117	117
Hm(PE,DSC)	[J/g]	0,3	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	0,3

Propiedades	Unidad	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej.6
T <sub>c</sub> (DSC)	[°C]	119	120	127	128	128	120
T <sub>g</sub> (PP, DMA)	[°C]	0,8	2	-0,1	2,0	1,9	2
T <sub>g</sub> (EPR, DMA)	[°C]	-54	-52	-40	-50	-48	-52
XCS	[% en peso]	27	36	31,3	34,3	35,5	31
C2(XCS, RMN)	[% en peso]	45	44	30,8	41,7	40,7	44
iV(XCS)	[dl/g]	3,8	3,9	2,9	3,3	3,7	3,9
FM ISO 178	[MPa]	990	721	n.d.	n.d.	n.d.	803
TM ISO 178	[MPa]	n.d.	n.d.	946	889	847	n.d.
NIS ISO 179 1eA 23 °C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	67,4	70,0	63	68,3	67,8	49
NIS ISO 179 1eA - 20 °C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	11,9	15,1	8,9	13,7	15,4	9,9
C2 total (RMN)	% en peso	16,4	18,7	11,4	18,7	19,2	16,4
EEE total	% mol	12,0	12,9	6,4	12,7	12,9	12,0
EEP total	% mol	8,1	9,4	6,23	9,07	9,37	8,1
PEP total	% mol	2,9	4,2	4,18	3,75	4,24	2,9
PEP total normalizado	%	12,5	16,0	25	15	16	12,5
EEE (XCS)	% mol	21,5	18,9	11,6	18,9	18,6	21,5
EEP (XCS)	% mol	23,6	22,0	16,6	21,9	22,2	23,6
PEP (XCS)	% mol	10,0	10,0	12,3	11,0	11,1	10,0
PEP (XCS) normalizado	%	18,2	19,6	30,4	21,2	21,4	18,2
emisión total	ppm	n.m.	n.m.	17	12	14	n.m.
Flujo Sh-in	%	n.m.	n.m.	0,96	1,0	1,05	n.m.
Cumplimiento de Inecuación (I)		sí	sí	sí	sí	sí	sí

módulo flexural FM  
módulo de tracción TM  
n.m. no medido  
n.d. no determinado  
Contracción de flujo Sh-in en la dirección de flujo  
PEP (XCS) normalizado = I(E)

Tabla 6: Propiedades poliméricas de los Ejemplos Comparativos CE1 a CE8

Propiedades	Unidad	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7	CE8
MFR2	[g/10min]	6	18	50	3,6	7	43	68	89
<mmmm> RMN	[% en moles]	96,6	96,6	96,6	96,2	96,9	97,6	97,6	97,6
T <sub>m</sub> (PP, DSC)	[°C]	165	163	165	166	164	165	165	165
H <sub>m</sub> (PP, DSC)	[J/g]	76	71	n.d.	n.d.	72	93	100	106
T <sub>m</sub> (PE, DSC)	[°C]	117	119	117	-	119	117	117	-
H <sub>m</sub> (PE, DSC)	[J/g]	0,3	2,7	n.d.	n.d.	1,2	0,1	0,0	-
T <sub>c</sub> (DSC)	[°C]	112	121	128	116	119	120	120	120
T <sub>g</sub> (PP, DMA)	[°C]	0	2	0,0	1,5	0,8	2	2	2

ES 2 713 165 T3

Propiedades	Unidad	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7	CE8
Tg(EPR, DMA)	[°C]	-58	-50	-52	-40	-54	-52	-52	-
XCS	[% en peso]	26	29	31,6	44,0	26	16	9,2	2,6
C2(XCS, RMN)	[% en peso]	46	48	36,6	21,2	55	44	44	n.d.
iV(XCS)	[dl/g]	3,9	3,2	3,15	1,97	3,6	3,9	3,9	n.d.
FM ISO 178	[MPa]	870	750	n.m.	n.m.	901	1125	1364	1649
TM ISO 178	[MPa]	n.m.	n.m.	976	522	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
NIS ISO 179 1eA 23 °C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	48	33	66	75	14	8,7	3,5	1,1
NIS ISO 179 1eA -20 °C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	7,5	7,0	12,0	16,5	6,6	4,3	1,2	1,0
C2 total (RMN)	% en peso	17,7	n.d.	13,5	16,4	n.d.	18,7	18,7	0
EEE total	% mol	11,2	n.d.	7,5	8,6	n.d.	12,9	12,9	-
EEP total	% mol	9,5	n.d.	7,32	8,5	n.d.	9,4	9,4	-
PEP total	% mol	4,7	n.d.	4,05	5,2	n.d.	4,2	4,2	-
PEP total normalizado	%	18,4	n.d.	21	24	n.d.	16,0	16,0	-
EEE (XCS)	% mol	10,5	n.d.	13,1	6,0	n.d.	18,9	18,9	-
EEP (XCS)	% mol	2,5	n.d.	20,7	10,2	n.d.	22,0	22,0	-
PEP (XCS)	% mol	1,0	n.d.	12,7	12,4	n.d.	10,0	10,0	-
PEP (XCS) normalizado	%	7,1	n.d.	27,3	43,4	n.d.	19,6	19,6	-
<i>emisión total</i>	ppm	n.m.	n.m.	60	n.d.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Flujo Sh-in	%	n.m.	n.m.	1,23	1,45	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Cumplimiento de Inecuación (I)		no	no	no	no	no	no	no	no

A partir de la Tabla 5 y Tabla 6

A partir de las Tablas 5 y 6, se puede apreciar claramente que las composiciones de polipropileno heterofásico de la invención tienen una fluidez de polvo elevada comparable, emisiones reducidas y menor contracción, al tiempo que mantienen un equilibrio ventajoso de resistencia a impacto/tenacidad en comparación con los ejemplos comparativos.

- 5 Esto también se puede apreciar a partir de la Figura 1 que hace referencia al Ej. 1 y CE1 y CE5 y también a partir de las Figuras 2 a 4.

## REIVINDICACIONES

## 1. Una composición de polipropileno heterofásico que comprende

(A) de un 48 a un 78 % en peso de una matriz de homopolímero de propileno isotáctico cristalino que tiene una concentración de pentada tal y como se determina por medio de espectroscopía RMN <sup>13</sup>C de más de un 96 % en moles y un índice de fluidez de la matriz (MFR<sub>M</sub>) tal y como se determina a 230 °C y una carga de 2,16 kg de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 15 a 200 g/10 min,

(B) de un 22 a un 52 % en peso de un copolímero de propileno predominantemente amorfo, estando presentes un 25 a un 48 % en peso de etileno y/o una α-olefina con 4-10 átomos de carbono en la composición como partículas dispersadas, y

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

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

estando dicha composición además **caracterizada por**

(i) un índice de fluidez total (MFR<sub>T</sub>) tal y como se determina a 230 °C y una carga de 2,16 kg de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 2,0 a 50 g/10 min,

(ii) una fracción soluble en xileno (XCS) determinada a 25 °C de acuerdo con ISO 16152 dentro del intervalo de un 22 a un 52 % en peso,

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

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

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

en la que C es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción XCS y

en la que el contenido de I(E) se define por medio de la ecuación (II)

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

donde

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

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

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

fEEE es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra en la que todas las concentraciones de secuencias están basadas en el análisis estadístico de tríadas de los datos de RMN <sup>13</sup>C.

2. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la reivindicación 1 en la que la relación de MFR<sub>T</sub>/MFR<sub>M</sub> es ≤ 0,5.

3. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 que tiene un contenido de polipropileno cristalino con un punto de fusión (T<sub>m</sub>) a partir de análisis DSC de acuerdo con ISO 11357 dentro del intervalo de 160 a 170 °C y opcionalmente un contenido de polietileno cristalino con un punto de fusión a partir de análisis DSC de acuerdo con ISO 11357 dentro del intervalo de 105 a 130 °C.

4. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3, **caracterizada por** un módulo flexural determinado de acuerdo con ISO 178 (FM) en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 80x10x4 mm<sup>3</sup> dentro del intervalo de 500 a 1100 MPa o un módulo de tracción (TM) medido a 23 °C de acuerdo con ISO 527-1 (velocidad de cruceta de 1 mm/min) dentro del intervalo de 500 a 1100 MPa y además por una resistencia a impactos en probeta entallada (NIS) de Charpy determinada de acuerdo con ISO 179 1 eA a 23 °C en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 80x10x4 mm<sup>3</sup> de al menos 10,0 kJ/m<sup>2</sup>.

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

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

**caracterizada por** al menos dos puntos de transición vítrea ( $T_g$ ) tal y como viene determinado por análisis térmico dinámico mecánico de acuerdo con ISO 6721-7, estando una  $T_g$  ( $T_g(1)$ ) asociada a la matriz de homopolímero de propileno isotáctico cristalino en el intervalo de -4 a 4 °C y estando otra  $T_g$  ( $T_g(2)$ ) asociada al copolímero de propileno predominantemente amorfo dentro del intervalo de -60 a -35 °C.

5 7. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por** una resistencia a impactos en probeta entallada de Charpy determinada de acuerdo con ISO 179 1eA a -20 °C en una muestra de ensayo moldeada por inyección de 80x10x4 mm<sup>3</sup> dentro del intervalo de 4,5 a 35 kJ/m<sup>2</sup>.

10 8. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por** una fluidez de polvo determinada de acuerdo con ISO 6186:1998, Método A, de menos de 20 segundos, una emisión total de volátiles determinada de acuerdo con VDA 277:1995 por debajo de 25 ppm y una contracción en la dirección longitudinal determinada de acuerdo con el método descrito en "Descripción de los métodos de medición" menor de un 1,2 %.

15 9. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende cargas o refuerzos en una cantidad menor de un 30 % en peso basado en la composición.

10. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la composición se ha polimerizado en presencia de

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

25 11. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el donador interno (ID) está seleccionado entre el grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualesquiera derivados y/o mezclas de los mismos.

12. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11, en la que la relación molar de co-catalizador (Co) con respecto a donador externo (ED) [Co/ED] está dentro del intervalo de 5 a 45, y la relación molar de co-catalizador (Co) con respecto a compuesto de titanio (TC) [Co/TC] está dentro del intervalo de más de 80 a 500.

30 13. Un proceso para la polimerización de propileno en combinación con etileno y/o una  $\alpha$ -olefina con 4-10 átomos de carbono en tres o más reactores en presencia de

35 a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y un donador interno (ID), en el que dicho donador interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferentemente un éster de ácido no ftálico  
 b) un co-catalizador (Co) y  
 c) opcionalmente un donador externo (ED)  
 con el fin de obtener una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

40 14. Un proceso de polimerización de propileno de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el donador interno (ID) está seleccionado entre malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y derivados y/o mezclas de los mismos, opcionalmente sustituidos, preferentemente el donador interno (ID) es un citraconato.

45 15. Un proceso para preparar una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que usa un reactor de pre-polimerización (I), un reactor en fase líquida (II) y dos o más reactores en fase gas (III), (IV) y opcionalmente (V) en serie en presencia de

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

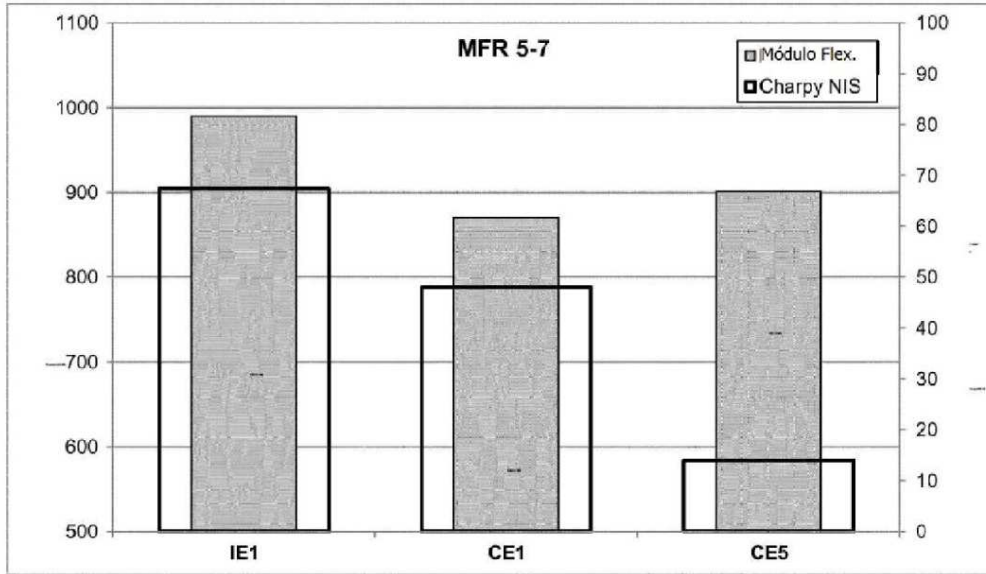
de manera que se produce una matriz (A) de homopolímero de polipropileno en el reactor en fase líquida (II) y el

posterior primer reactor en fase gas (III) y posteriormente se produce el copolímero de propileno (B) en el segundo reactor en fase gas (IV) y el cuarto reactor en fase gas (V) opcional, dando lugar a una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o

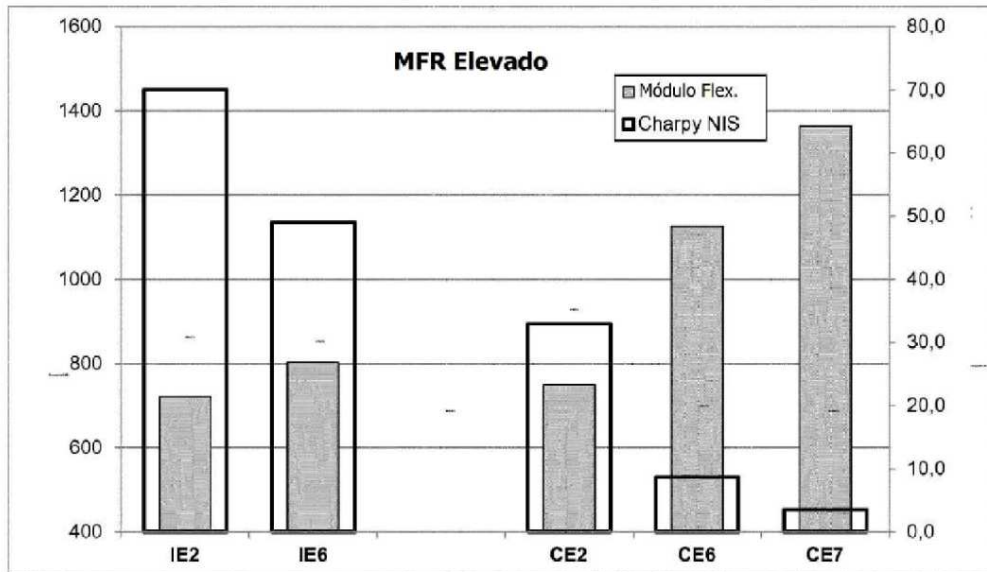
- 5 dando lugar a una "composición de polipropileno heterofásico de base", que se mezcla con un 1,0 a un 40 % en peso, basado en la "composición de polipropileno heterofásico de base", de una matriz adicional de homopolímero de polipropileno obtenida en un reactor en fase líquida (II) y un posterior primer reactor en fase gas (III), dando lugar a una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

16. Uso de una composición de polímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para la producción de películas, artículos moldeados por inyección, moldeados por soplado o sometidos a extrusión.

- 10 17. Una película, un artículo moldeado por inyección, moldeado por soplado o sometido a extrusión que comprende una composición de polímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

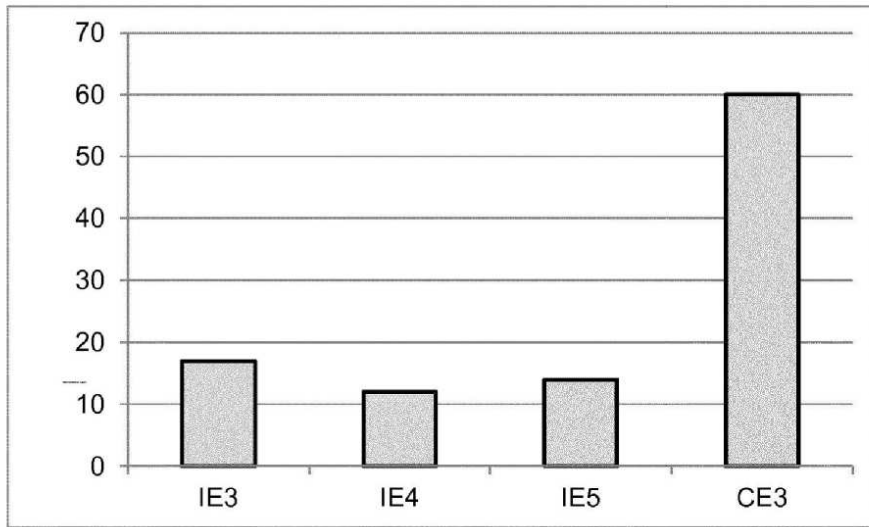


**Figura 1** - Equilibrio de tenacidad/impacto para ejemplos de la invención y comparables en el intervalo de MFR inferior



**Figura 2** - Equilibrio de tenacidad/impacto para ejemplos de la invención y comparables en el intervalo de MFR superior

**Figura 3** - Emisiones totales en comparación



**Figura 4** - Contracción en la dirección longitudinal

