

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 385**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/10** (2006.01)

**C08L 23/14** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

**C08L 23/16** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2014** **PCT/EP2014/067533**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015** **WO15024887**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2014** **E 14756004 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018** **EP 3036284**

54 Título: **Composición de poliolefina de alto flujo con alta rigidez y tenacidad**

30 Prioridad:

**21.08.2013 EP 13181231**

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

**04.06.2019**

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)  
IZD TOWER WAGRAMERSTRASSE 17-19  
1220 VIENNA, AT**

72 Inventor/es:

**SANDHOLZER, MARTINA;  
KAHLEN, SUSANNE y  
GRESTENBERGER, GEORG**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 715 385 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de poliolefina de alto flujo con alta rigidez y tenacidad

La presente invención se dirige a una composición de poliolefina que tiene propiedades mejoradas tales como un excelente equilibrio de rigidez, tenacidad y capacidad de flujo. La composición de poliolefina de acuerdo con la presente invención comprende una mezcla de dos copolímeros de propileno heterofásicos definidos.

El polipropileno es el material de elección en muchas aplicaciones ya que puede adaptarse a propósitos específicos requeridos. Por ejemplo, los polipropilenos heterofásicos se usan ampliamente en la industria automotriz (por ejemplo, en aplicaciones de parachoques) ya que combinan buena rigidez con un comportamiento razonable de resistencia al impacto. Los polipropilenos heterofásicos contienen una matriz de polipropileno en la cual se dispersa una fase amorfa.

La fase amorfa contiene un caucho de copolímero de propileno, tal como un caucho de etileno propileno (EPR) o un polímero de monómero de dieno etileno propileno (EPDM). Además, el polipropileno heterofásico contiene un polietileno cristalino hasta cierto punto. En la industria automotriz, tales grados de polipropileno heterofásico contienen una cantidad de aproximadamente el 30 % en peso del caucho de copolímero de propileno, que normalmente se produce directamente en uno o dos reactores de fase gaseosa o se añade externamente a la matriz a través de una etapa de composición.

Las piezas de automóviles se producen cada vez más por medio de moldeo por inyección. El moldeo por inyección de grandes piezas para automóviles, como los parachoques, los paneles de la carrocería o los tableros de instrumentos, requieren de polímeros que tengan una viscosidad suficientemente baja (es decir, una tasa de flujo en estado fundido suficientemente alta), pero aún con un rendimiento mecánico aceptable y equilibrado. Sin embargo, los polímeros de mayor tasa de flujo en estado fundido (es decir, mayor capacidad de flujo) habitualmente exhiben un peso molecular menor y por lo tanto propiedades mecánicas inferiores. La reducción en el peso molecular no solamente reduce la viscosidad y aumenta la fluidez sino que también altera o deteriora las propiedades mecánicas tales como la tenacidad. Por lo tanto, las composiciones poliméricas que exhiben una combinación de alta capacidad de flujo y excelentes propiedades mecánicas no se obtienen fácilmente.

El documento EP 2 410 007 A1 desvela una composición de polipropileno que comprende polipropileno y al menos dos cargas minerales diferentes en la que la primera carga mineral tiene un tamaño de partícula d50 menor determinado por la técnica de sedimentación en comparación con el tamaño de partícula d50 de la segunda carga mineral y la segunda carga mineral tiene un índice de laminación de más de 2,90.

El documento EP 2 551 299 A1 desvela una composición que comprende (a) al menos una composición de polímero heterofásico, que comprende una fase matriz de homopolímero de propileno y/o de copolímero de propileno que se dispersa dentro de dicha fase matriz y (b) una carga a base de celulosa.

### Sumario de la invención

El objeto de la presente invención es la provisión de una composición de poliolefina que tenga alta fluidez además de excelentes propiedades mecánicas, de manera que la composición pueda emplearse para la producción de partes automotrices, en particular partes automotrices grandes, usando por ejemplo moldeo por inyección.

Los inventores de la presente invención han descubierto que el objeto anterior puede lograrse mediante la combinación de dos copolímeros de propileno heterofásico diferentes que tienen características definidas.

Por lo tanto, la presente invención proporciona una composición de poliolefina que comprende

(a) un primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) que tiene

(i) una tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15,0 a 55,0 g/10 min, y

(ii) un contenido soluble en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 24 a 38 % en peso, en donde además

(iii) la viscosidad intrínseca (IV) determinada según la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) en la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) está en el intervalo de 2,0 a 3,5 dl/g, y

(b) un segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) que comprende un homopolímero de propileno (H-PP2) y un copolímero de propileno elastomérico (E2), en donde

(i) dicho homopolímero de propileno (H-PP2) tiene una tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) medida

de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 400 g/10 min, tal como por encima de 30 a 120 g/10 min;

(ii) la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene una viscosidad intrínseca determinada de acuerdo a la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) en el intervalo de 3,7 a 9,0 dl/g; y

(iii) el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está en el intervalo del 10,0 al 40,0 % en peso, tal como en el intervalo del 12,0 al 30,0 % en peso

en donde

(i) la composición de poliolefina comprende el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) en una relación en peso [(HECO1)(HECO2)] de 1,2:1 a 15:1,

y/o

(ii) los dos copolímeros de propileno heterofásico (HECO1) y (HECO2) componen al menos el 80 % en peso de la composición de poliolefina de la invención.

Preferentemente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un contenido soluble en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo a la norma ISO 16152 (25 °C) por debajo del 40 % en peso, preferentemente en el intervalo del 8 al 35 % en peso.

En una realización preferida el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) cumple con la inecuación (IV)

$$0,50 \geq \left( 0,241 \times \frac{C}{\% \text{ en peso}} \right) - \left( 1,14 \times \frac{IV}{dl/g} \right) \text{ (IV)}$$

en donde

C es el contenido de comonomero en % en peso de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), e

IV es la viscosidad intrínseca en dl/g de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

La presente invención también proporciona artículos de automoción que comprenden al menos un 60 % en peso de la composición de poliolefina de acuerdo con la presente invención.

La presente invención también proporciona un uso de la composición de poliolefina de acuerdo con la presente invención para la producción de artículos de automoción.

Algunas realizaciones preferidas adicionales de la presente invención se describen en las reivindicaciones dependientes anexas.

### Descripción detallada

Como se mencionó anteriormente, la composición de poliolefina de acuerdo con la presente invención comprende dos copolímeros específicos de propileno heterofásicos.

La expresión "copolímero de propileno heterofásico" o "heterofásico" como se usa en la presente invención indica que un copolímero de propileno elastomérico está (finamente) disperso en un polipropileno (semi) cristalino. En otras palabras, el polipropileno (semi) cristalino constituye una matriz en la cual el copolímero de propileno elastomérico forma inclusiones en la matriz, es decir, en el polipropileno (semi) cristalino. Por lo tanto, la matriz contiene inclusiones (finamente) dispersas que no hacen parte de la matriz y dichas inclusiones contienen al copolímero de propileno elastomérico. El término "inclusión" de acuerdo con esta invención indica preferentemente que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del sistema heterofásico, dichas inclusiones son, por ejemplo visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en DMTA, se puede identificar la presencia de una estructura multifase por la presencia de al menos dos temperaturas distintas de transición vítrea.

El primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) como se emplea de acuerdo con la presente invención se describen en forma más detallada a continuación.

**Primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1)**

Como se estableció anteriormente, la composición de poliolefina de acuerdo con la presente invención comprende un primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) como un componente esencial. Se prefiere que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) antes de la mezcla con los otros componentes mencionados aquí, comprende como componentes poliméricos únicamente el polipropileno matriz (PP1) y dispersado allí, el copolímero de propileno elastomérico (E1). En otras palabras, el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) puede contener aditivos adicionales pero no otro polímero en una cantidad que excede el 5 % en peso, más preferentemente que excede el 3 % en peso, tal como que excede el 1 % en peso, con base en la cantidad total del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), más preferentemente con base en los polímeros presentes en el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Un polímero adicional que puede estar presente en tales bajas cantidades es un polietileno que es un producto de reacción obtenido por la preparación del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Por lo tanto, se aprecia en particular que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) como se define en la presente invención contiene únicamente un polipropileno (PP1), un copolímero de propileno elastomérico (E1) y, opcionalmente, un polietileno en cantidades como se las mencionadas en este párrafo.

Un aspecto importante de la presente invención es, que el primero copolímero de propileno heterofásico (HECO1) tiene una tasa de flujo en estado fundido bastante alta, es decir, tiene una tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) de al menos 15,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 15,0 a 55,0 g/10 min, incluso más preferentemente en el intervalo de 20,0 a 50,0 g/10 min, incluso más preferentemente en el intervalo de 20,0 a 45,0 g/10 min.

Preferentemente, se desea que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) sea termo mecánicamente estable. Por lo tanto, se apreciará que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) tiene una temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) de al menos 135 °C, más preferentemente en el intervalo de 135 a 168 °C.

Preferentemente, el contenido de propileno en el copolímero de propileno heterofásico (HECO1) es de 83,0 a 94,0 % en peso, más preferentemente de 85,0 a 93,0 % en peso, con base en la cantidad total del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), más preferentemente con base en la cantidad de los componentes poliméricos del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), incluso más preferentemente con base en la cantidad de polipropileno (PP1) y el copolímero de propileno elastomérico (E1) juntos. La parte restante constituye los comonomeros como se definen para el polipropileno (PP1) que es un copolímero de propileno (R-PP1) y el copolímero de propileno elastomérico (E1), respectivamente, preferentemente etileno. Por lo tanto, el contenido de comonomero, preferentemente el contenido de etileno está en el intervalo de 6,0 a 17,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 7,0 a 15,0 % en peso.

Como se estableció anteriormente la matriz del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) es el polipropileno (PP1).

El polipropileno (PP1) de acuerdo con esta invención que constituye la matriz del primer copolímero heterofásico (HECO1) tiene una tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) de 60 a 400 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 100 a 350 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 150 a 300 g/10 min.

El polipropileno (PP1) puede ser un copolímero de propileno (R-PP1) o un homopolímero de propileno (H-PP1), siendo preferido este último.

Por lo tanto, se apreciará que el polipropileno (PP1) tiene un contenido de comonomero igual o inferior a 9,0 % en peso, más preferentemente igual o inferior a 7,0 % en peso, aún más preferentemente igual o inferior a 4,0 % en peso.

La expresión homopolímero de propileno, por ejemplo, las expresiones homopolímero de propileno (H-PP1) y homopolímero de propileno (H-PP2), utilizada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, de más de 99,0 % en peso, tal como al menos 99,5 % en peso, aún más preferentemente de al menos 99,7 % en peso, tal como de al menos 99,8 % en peso, de unidades de propileno. En caso de que estén presentes otras unidades monoméricas en cantidades menores, las unidades se seleccionan de etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> como se describe más adelante. En una realización preferida, únicamente son detectables unidades de propileno en el homopolímero de propileno.

En caso de que el polipropileno (PP1) sea un copolímero de propileno (R-PP1), comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonomeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno (R-PP1) comprende, consiste especialmente de, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno (R-PP1) comprende - aparte del propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida el copolímero de propileno (R-

PP1) comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente. El contenido de comonomero en el copolímero de propileno (R-PP1) está preferentemente en el intervalo de más de 1,0 a 9,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de más de 1,0 a 7,0 % en peso.

5 El polipropileno (PP1) puede tener un contenido soluble en xileno frío (XCS) en un intervalo amplio, es decir, hasta de 5,0 % en peso. Por lo tanto, el polipropileno (PP1) puede tener un contenido soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de 0,3 a 5 % en peso, preferentemente en el intervalo de 0,5 a 4,5 % en peso, tal como en el intervalo de 1,0 a 4,0 % en peso.

10 Sin embargo, en realizaciones preferidas, el polipropileno (PP1), en particular en el caso en que el polipropileno (PP1) sea un homopolímero de propileno (H-PP1), tiene un contenido soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de 0,5 a 5,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 4,0 % en peso, aún más preferentemente de 1,5 a 3,5 % en peso.

Un componente esencial adicional del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) es su copolímero de propileno elastomérico (E1).

15 El copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende preferentemente monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonomeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y/o 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende - aparte del propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. Por lo tanto, en una realización especialmente preferida, la fase de  
20 copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

En caso de que el polipropileno (PP1) sea un copolímero de propileno (R-PP1) se prefiere que el comonomero o comonomeros del copolímero de propileno (R-PP1) y el copolímero de propileno elastomérico (E1) sean iguales.

25 Las propiedades de la fase del copolímero de propileno elastomérico (E1) influyen principalmente sobre el contenido soluble en xileno frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, la fracción soluble en xileno frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) se considera como el copolímero de propileno elastomérico (E1) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1).

30 Por lo tanto, la cantidad del copolímero de propileno elastomérico (E1), es decir, de la fracción soluble en xileno frío (XCS), del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) está preferentemente en el intervalo de 24 a 38 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 25 a 37 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 26 a 36 % en peso. Estos valores se basan en el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y no en la composición total de poliolefina.

35 Un requisito importante de la presente invención es que el copolímero de propileno elastomérico (E1) tenga un peso molecular promedio en peso equilibrado. Se forman pequeñas partículas en el caso de que la matriz y la fase elastomérica tengan pesos moleculares similares. Se prefieren generalmente partículas pequeñas, ya que esto mejora las propiedades generales del sistema heterofásico. Sin embargo, en la presente invención, la matriz tiene tendencia a una alta tasa de flujo en estado fundido y por lo tanto un peso molecular promedio en peso bastante bajo. Por lo tanto, el copolímero de propileno elastomérico (E1) también debe tener un peso molecular promedio en peso bajo con el fin de obtener partículas pequeñas. Por otro lado, esto significaría en el presente caso, una severa reducción en el  
40 peso molecular promedio en peso bajo para el copolímero de propileno elastomérico (E1), que tiene impacto negativo sobre las propiedades mecánicas. Por lo tanto, la viscosidad intrínseca debe ser cuidadosamente elegida.

45 Los valores de viscosidad intrínseca (IV) baja reflejan un peso molecular promedio en peso bajo. Por lo tanto se apreciará que la fase del copolímero de propileno elastomérico (E1), es decir, la fracción soluble en xileno frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), tiene una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) en el intervalo de 2,0 a 3,5 dl/g, más preferentemente en un intervalo igual o superior a 2,1 a 3,2 dl/g, aún más preferentemente en un intervalo igual o superior a 2,3 a 3,0 dl/g.

50 El contenido de comonomero, preferentemente el contenido de etileno, dentro de la fase del copolímero de propileno elastomérico (E1) está preferentemente también en un intervalo específico. Por lo tanto, en una realización preferida, el contenido de comonomero, más preferentemente el contenido de etileno, del copolímero de propileno elastomérico (E1), es decir, de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), está en el intervalo de 26 a 40 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 28 a 38 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo de 31 a 38 % en peso. Por lo tanto, se prefiere que el contenido de propileno del copolímero de propileno elastomérico (E1), es decir, de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), está preferentemente en el intervalo de 60 a 74 % en peso, aún más preferentemente

en el intervalo de 62 a 72 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo de 62 hasta igual o menor a 69 % en peso.

Como se explicará más adelante, el primer polipropileno heterofásico (HECO1), así sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) pueden ser producidos mediante mezcla con diferentes tipos de polímeros, es decir, de diferente peso molecular y/o de contenido de comonomero. Sin embargo, se prefiere que el primer polipropileno heterofásico (HECO1), así como sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) sean producidos en un proceso de etapas secuenciales, utilizando reactores en configuración en serie y operando en diferentes condiciones de reacción. En consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de peso molecular y/o distribución de contenido de comonomero.

El primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) de acuerdo con esta invención se produce preferentemente en un proceso de polimerización secuencial, es decir, en un proceso de múltiples etapas, conocido en la técnica, en el que el polipropileno (PP1) se produce al menos en un reactor de suspensión, preferentemente en un reactor de suspensión y, opcionalmente, en un reactor posterior de fase gaseosa, y posteriormente se produce el copolímero de propileno elastomérico (E1) al menos en uno, es decir uno o dos, reactor o reactores en fase gaseosa.

Por lo tanto, se prefiere que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) se produzca en un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

(a) polimerización del propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> en un primer reactor (R1) obteniendo la primera fracción de polipropileno del polipropileno (PP1), preferentemente dicha primera fracción de polipropileno es un primer homopolímero de propileno,

(b) transferencia de la primera fracción de polipropileno en un segundo reactor (R2),

(c) polimerización en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicho primer propileno de la fracción de polipropileno y opcionalmente al menos un etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> obteniendo por lo tanto la segunda fracción de polipropileno, preferentemente dicha segunda fracción de polipropileno es un segundo homopolímero de propileno, dicha primera fracción de polipropileno y dicha segunda fracción de polipropileno forman el polipropileno (PP1), es decir, la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO1),

(d) transferencia del polipropileno (PP1) de la etapa (c) en un tercer reactor (R3),

(e) polimerización en el tercer reactor (R3) y en presencia del polipropileno (PP1) obtenido en la etapa (c) propileno y al menos uno de etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> obteniendo por lo tanto una primera fracción del copolímero de propileno elastomérico, la primera fracción del copolímero de propileno elastomérico se dispersa en el polipropileno (PP1),

(f) transferencia del polipropileno (PP1) en la que la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico se dispersa en un cuarto reactor (R4), y

(g) polimerización en el cuarto reactor (R4) y en presencia de la mezcla obtenida en la etapa (e) propileno y al menos un etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> obteniendo por lo tanto la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico,

el polipropileno (PP1), la primera fracción del copolímero de propileno elastomérico, y la segunda fracción del copolímero de propileno elastomérico forman el copolímero de propileno heterofásico (HECO1).

Desde luego, en el primer reactor (R1) puede producirse la segunda fracción de polipropileno y en el segundo reactor (R2) puede obtenerse la primera fracción de polipropileno. Lo mismo es cierto para la fase del copolímero de propileno elastomérico. Por lo tanto, en el tercer reactor (R3) puede producirse la segunda fracción del copolímero de propileno elastomérico mientras que en el cuarto reactor (R4) se elabora la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico.

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

La frase "proceso de polimerización secuencial" indica que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) se produce en al menos dos, tal como tres o cuatro reactores conectados en serie. Por lo tanto, el presente proceso comprende al menos un primer reactor (R1) y un segundo reactor (R2), más preferentemente un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), un tercer reactor (R3) y un cuarto reactor (R4). La frase "reactor de polimerización" indica que tiene lugar la polimerización principal. Por lo tanto, en caso en que el proceso consista de cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso total comprenda por ejemplo una etapa de polimerización previa en un reactor de polimerización previa. La frase "consiste en" solo es una formulación de cierre en vista de los principales reactores de polimerización.

El primer reactor (R1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque por lotes agitado, continuo o simple o un reactor de bucle que opera en lotes o en suspensión. En lotes significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos 60 % (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (en lotes) (LR).

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

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

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

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

Preferentemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO) como se definió anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), de la etapa (a) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, más preferentemente entre 68 y 95 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 2000 kPa a 8000 kPa (20 bar a 80 bar), preferentemente entre 4000 kPa a 7000 kPa (40 bar a 70 bar),
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una forma ya conocida.

Posteriormente, se transfiere la mezcla de reacción de la etapa (a) al segundo reactor (R2), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la etapa (c), mientras que las condiciones en la etapa (c) son preferentemente las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 500 kPa a 5000 kPa (5 bar a 50 bar), preferentemente entre 1500 kPa a 3500 kPa (15 bar a 35 bar),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera ya conocida.

La condición en el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4), preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y el tercer reactor en fase gaseosa (GPR-3), es similar al segundo reactor (R2).

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

En una realización del proceso para producir el polipropileno, el tiempo de residencia en el reactor en lotes, por ejemplo, de bucle está en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo 0,15 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, tal como 0,5 a 4,0 horas.

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

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

En una realización preferida, la polimerización previa se lleva a cabo como una polimerización en suspensión en lotes en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con cantidades menores de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos en la misma.

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

La presión en el reactor de polimerización previa no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 2000 kPa a 10000 kPa (20 a 100 bar), por ejemplo 3000 kPa a 7000 kPa (30 a 70 bar).

5 Los componentes del catalizador se introducen todos preferentemente en la etapa de polimerización previa. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) pueden ser alimentados separadamente es posible que solamente una parte del cocatalizador sea introducida en la etapa de polimerización previa y la parte restante en las etapas posteriores de la polimerización. También en tales casos, es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de polimerización previa que sea suficiente de tal manera que se obtenga allí suficiente reacción de polimerización.

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

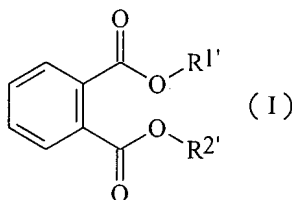
15 El control preciso de las condiciones de polimerización previa y de los parámetros de reacción está dentro de los conocimientos ordinarios de un experto en la materia.

De acuerdo con la invención, se obtiene el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) mediante un proceso de polimerización de múltiples etapas, como se describió anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprende como componente (i) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de trans-esterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

20 El procatalizador utilizado de acuerdo con la invención para la preparación del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) se prepara

a) haciendo reaccionar un aducto solidificado en emulsión o cristalizado por pulverización de  $MgCl_2$  y un alcohol  $C_1-C_2$  con  $TiCl_4$

b) haciendo reaccionar el producto de la fase a) con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



25 en donde  $R_1'$  y  $R_2'$  son independientemente al menos un alquilo  $C_5$  en condiciones donde tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol  $C_1$  a  $C_2$  y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el donador interno

30 c) lavando el producto de la fase b) o,  
d) opcionalmente, hacer reaccionar el producto de la fase c) con  $TiCl_4$  adicional.

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

35 Primero se forma un aducto de  $MgCl_2$  y un alcohol  $C_1-C_2$  de fórmula  $MgCl_2 \cdot nROH$ , en donde R es metilo o etilo y n es 1 a 6. Se usa preferentemente etanol como alcohol.

El aducto, que se funde primero y luego se cristaliza por pulverización o se solidifica por emulsión, se usa como vehículo de catalizador.

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

- añadir a dicho vehículo titanizado

(i) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo  $R_1'$  y  $R_2'$  independientemente al menos un alquilo  $C_5$ , tal como al menos un alquilo  $C_8$ ,



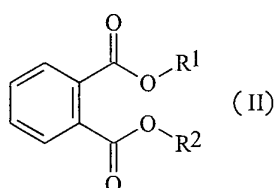
o preferentemente

(ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo  $R^1$  y  $R^2$  iguales y siendo al menos un alquilo  $C_5$ , tal como al menos un alquilo  $C_8$ ,

o más preferentemente

(iii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste en ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de diisodecilo (DIDP), y ftalato de ditrídecilo (DTDP), aún más preferentemente el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es un ftalato de dioctilo (DOP), tal como ftalato de diisooctilo o ftalato de dietilhexilo, en particular, ftalato de dietilhexilo, para formar un primer producto,

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



siendo  $R^1$  y  $R^2$  metilo o etilo, preferentemente etilo, siendo el ftalato de dialquilo de fórmula (II) el donador interno y

- recuperar dicho producto de transesterificación como la composición de procatalizador (componente (i)).

El aducto de fórmula  $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ , en donde R es metilo o etilo y n es 1 a 6, en una realización preferida se funde y después el fundido se inyecta preferentemente mediante un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, por lo cual el aducto se cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, como se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

Este aducto cristalizado se usa preferentemente como vehículo del catalizador y reacciona con el procatalizador útil en la presente invención como se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

A medida que se retira el residuo del catalizador mediante extracción, se obtiene un aducto del vehículo titanizado y el donador interno, en donde el grupo que deriva del alcohol del éster ha cambiado.

En caso de que permanezca suficiente titanio sobre el vehículo, actuará como un elemento activo del procatalizador.

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

Preferentemente el procatalizador usado de acuerdo con la invención contiene  $2,5\%$  en peso de titanio como mucho, preferentemente  $2,2\%$  en peso como mucho y más preferentemente  $2,0\%$  en peso como mucho. Su contenido de donador está preferentemente entre de  $4$  a  $12\%$  en peso y más preferentemente entre  $6$  y  $10\%$  en peso.

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

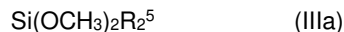
Aún más preferentemente el catalizador usado de acuerdo con la invención es el catalizador como se describe en la sección de ejemplos; especialmente con el uso de ftalato de dioctilo como ftalato de dialquilo de fórmula (I).

Para la producción del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) de acuerdo con la invención, el sistema catalizador usado preferentemente comprende además del procatalizador especial de Ziegler-Natta, un cocatalizador organometálico como el componente (ii).

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

El componente (iii) del sistema catalizador utilizado es un donador externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb).

La fórmula (IIIa) se define por



en donde  $\text{R}^5$  representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo que tiene 4 a 12 átomos de carbono, preferentemente un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 de carbono átomos.

Se prefiere en particular que  $\text{R}^5$  se seleccione del grupo que consiste en iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

La fórmula (IIIb) se define por



en donde  $\text{R}^x$  y  $\text{R}^y$  pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarbonado que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

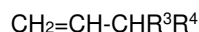
$\text{R}^x$  y  $\text{R}^y$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere particularmente que  $\text{R}^x$  y  $\text{R}^y$  se seleccionen independientemente del 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.

Más preferentemente tanto  $\text{R}^x$  como  $\text{R}^y$  son iguales, aún más preferentemente tanto  $\text{R}^x$  como  $\text{R}^y$  son un grupo etilo.

Más preferentemente, el donador externo es de fórmula (IIIa), tal como diciclopentil dimetoxi silano  $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentilo})_2]$  o diisopropil dimetoxi silano  $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ .

Lo más preferentemente, el donador externo de fórmula (IIIb) es dietil amino trietoxi silano.

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



en donde  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  juntos forman un anillo aromático saturado o insaturado de 5 o 6 miembros, o independientemente representan un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se utiliza para la preparación del copolímero de propileno heterofásico de acuerdo con esta invención. El compuesto de vinilo polimerizado puede actuar como un agente de  $\alpha$ -nucleación.

Con respecto a la modificación del catalizador se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y particularmente WO 00/68315, incorporada aquí como referencia con respecto a las condiciones de reacción relacionadas con la modificación del catalizador así como con respecto a la reacción de polimerización.

Por lo tanto, se aprecia que el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) está  $\alpha$ -nucleado. En caso de que no se efectúe la nucleación en  $\alpha$  por un polímero vinilcicloalcano o un polímero de vinilalcano como se indicó anteriormente, los siguientes agentes de  $\alpha$ -nucleación pueden estar presentes

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o terc-butilbenzoato de aluminio, y
- (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos en el alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, tal como metil dibencilidensorbitol, etil dibencilidensorbitol o dimetil dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 di (metilbenciliden) sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-tridesoxy-4,6: 5,7-bis-O-[(4-propilfenil) metilen]-nonitol, y
- (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, tales como 2,2'-metilenbis (4,6-di-terc-butilfenil) fosfato de sodio o hidrox-bis [2,2'-metilen-bis (4,6-di-terc-butilfenil) fosfato] de aluminio, y
- (iv) mezclas de los mismos.

## Segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2)

Como se mencionó anteriormente, la composición de poliolefina de acuerdo con la presente invención comprende además un segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) como un componente esencial. El segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene típicamente una tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> menor que el primero copolímero de propileno heterofásico (HECO1). Además, la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) debe ser significativamente superior que en el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO 1).

Por lo tanto, se prefiere que la relación de la tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) con respecto al segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) cumpla la inecuación (I), más preferentemente la inecuación (Ia), aún más preferentemente la inecuación (Ib), incluso más preferentemente la inecuación (Ic)

$$\frac{MFR(1)}{MFR(2)} \geq 1,5 \quad (I),$$

$$1,5 \leq \frac{MFR(1)}{MFR(2)} \leq 20 \quad (Ia),$$

$$2,0 \leq \frac{MFR(1)}{MFR(2)} \leq 15 \quad (Ib),$$

$$2,0 \leq \frac{MFR(1)}{MFR(2)} \leq 10 \quad (Ic),$$

donde

MFR (1) es la tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y

MFR (2) es la tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

En una realización adicional, se prefiere que la relación de la viscosidad intrínseca (IV) del contenido soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) con respecto a la viscosidad intrínseca (IV) del contenido soluble en xileno frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) cumpla con la inecuación (II), más preferentemente con la inecuación (IIa), aún más preferentemente con la inecuación (IIb), aún más preferentemente con la inecuación (IIc)

$$\frac{IV(2)}{IV(1)} \geq 1,1 \quad (II),$$

$$1,1 \leq \frac{IV(2)}{IV(1)} \leq 4,0 \quad (IIa),$$

$$1,2 < \frac{IV(2)}{IV(1)} \leq 3,8 \quad (IIb),$$

$$1,3 \leq \frac{IV(2)}{IV(1)} \leq 3,5 \quad (IIc),$$

en donde

IV (1) es la viscosidad intrínseca (IV) del contenido soluble en xileno frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) e

IV (2) es la viscosidad intrínseca (IV) del contenido soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

El segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) de la presente invención es un sistema heterofásico con una relación equilibrada de comonomero/viscosidad intrínseca en la fracción soluble de xileno frío (XCS) del mismo.

Por lo tanto, la segunda composición de polipropileno heterofásico (HECO2) de la presente invención comprende un homopolímero de propileno (H-PP2) y un copolímero de propileno elastomérico (E2), en donde

(i) dicho homopolímero de propileno (H-PP2) tiene una tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230°C) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de por encima de 15 a 400 g/10 min;

(ii) la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene una viscosidad intrínseca determinado de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) en el intervalo

de más de 3,7 a 9,0 dl/g; y

(iii) el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está en el intervalo de 10,0 a 40,0 % en peso.

- 5 Preferentemente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un contenido soluble en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) por debajo de 40 % en peso, preferentemente por debajo de 35 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 8,0 a 35 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo de 15 a 35 % en peso, tal como en el intervalo de 20 a 35 % en peso.

En una realización preferida, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) cumple con la inecuación (III)

$$0,50 \geq \left( 0,241 \times \frac{C}{\% \text{ en peso}} \right) - \left( 1,14 \times \frac{IV}{dl/g} \right) \quad (III)$$

10 en donde

C es el contenido de comonomero en % en peso de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), e

IV es la viscosidad intrínseca en dl/g de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

- 15 Preferentemente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) como se definió anteriormente, tiene una tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 150 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 1,0 a 80 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 50 g/10 min, tal como en el intervalo de 3,0 a 20 g/10 min.

- 20 El segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende una matriz (M2) que es un homopolímero de propileno (H-PP2) y disperso allí el copolímero de propileno elastomérico (E2). Por lo tanto la matriz (M2) contiene inclusiones (finamente) dispersas que no hacen parte de la matriz (M2) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E2). Con respecto a una definición más precisa del término "copolímero de propileno heterofásico" este se refiere a la información proporcionada anteriormente.

- 25 Como se ha mencionó anteriormente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende un homopolímero de propileno (H-PP2). Dicho homopolímero de propileno (H-PP2) constituye la matriz (M2) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

- 30 Como el homopolímero de propileno (H-PP2) es casi insoluble en xileno frío y el copolímero de propileno elastomérico (E2) es predominantemente soluble en xileno frío, las propiedades de la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) y del homopolímero de propileno (H-PP2) son bastante similares.

- 35 Por lo tanto, la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) y el homopolímero de propileno (H-PP2) tienen una tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 400 g/10 min, preferentemente en el intervalo 20 a 300 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 30 a 120 g/10 min, incluso más preferentemente en el intervalo de 45 a 95 g/10 min.

El homopolímero de propileno (H-PP2) puede ser monomodal o multimodal, tal como bimodal, en su fracción de peso molecular.

- 40 En caso de que el homopolímero de propileno (H-PP2) sea multimodal, tal como bimodal, en su peso molecular, comprende al menos dos fracciones, preferentemente consiste en dos fracciones, las fracciones son una primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP2a) y una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2b). Preferentemente, las dos fracciones difieren en la tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C). Por lo tanto, se aprecia que la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP2a) difiere de la tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) de al menos 10 g/10 min, más preferentemente por al menos 20 g/10 min, aún más preferentemente en un intervalo de 10 a 200 g/10 min, incluso más preferentemente en un intervalo de 20 a 150 g/10 min, de la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2b). Preferentemente, la tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP2a) es mayor que la tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) de la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2b).

- 50 El copolímero de propileno elastomérico (E2) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) influye principalmente, sobre las propiedades y la cantidad de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2). Por lo tanto, en una primera aproximación, las propiedades del copolímero de

propileno elastomérico (E2) pueden ser equiparadas con las propiedades de fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2). Sin embargo, en realizaciones preferidas, la cantidad de copolímero de propileno elastomérico (E2) es mayor que el contenido total soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

- 5 Por lo tanto, la cantidad de copolímero elastomérico (E2) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está preferentemente por debajo de 40,0 % en peso, más preferentemente igual o por debajo de 38,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 15,0 a 40 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo de 17,0 hasta por debajo de 38 % en peso.

- 10 Por otro lado, la cantidad de xileno soluble en frío (XCS) fracción de la segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) preferentemente está por debajo de 40,0 % en peso, más preferentemente igual o por debajo de 35,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 8,0 a 35,0 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo de 15,0 a 35,0 % en peso, tal como en el intervalo de 20,0 a 35,0 % en peso.

- 15 El copolímero de propileno elastomérico (E2) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno elastomérico (E2) comprende, especialmente conste de, monómeros copolimerizables con propileno el grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (E2) comprende - aparte del propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. Por lo tanto, en una realización especialmente preferida, la fase de copolímero de propileno elastomérico (E2) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente, es decir, es un caucho de etileno-propileno (EPR).

- 20 El contenido de comonómero, preferentemente el contenido de etileno, del copolímero de propileno elastomérico (E2), con base en el peso total del copolímero de propileno elastomérico (E2) preferentemente no es mayor a 40,0 % en peso, aún más preferentemente no mayor a 35,0 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo de 10,0 a 40,0 % en peso, incluso aún más preferentemente en el intervalo de 12,0 a 35,0 % en peso, incluso aún más preferentemente en el intervalo de 14,0 a 30,0 % en peso.

- 30 A su vez, se prefiere que el contenido de comonómero, preferentemente el contenido de etileno, de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) no es mayor a 40,0 % en peso, aún más preferentemente no es mayor de 35,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 10,0 a 40,0 % en peso, incluso aún más preferentemente en el intervalo de 12,0 a 30,0 % en peso, aún incluso más preferentemente en el intervalo de 13,0 a 28,0 % en peso, tal como en el intervalo de 14,0 a 25,0 % en peso.

- 35 Adicionalmente, se requiere que el peso molecular de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) esté en un intervalo específico. Por lo tanto, se aprecia que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tenga una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) en el intervalo de más de 3,7 a 9,0 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 4,0 a 8,5 dl/g, incluso más preferentemente en el intervalo de 4,2 a 8,0 dl/g, tal como en el intervalo de 4,5 a 7,0 dl/g.

- 40 Un aspecto esencial de la presente invención es que la viscosidad intrínseca (IV) y el contenido de comonómero, preferentemente el contenido de etileno, de la fracción soluble en xileno frío del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) estén alineados entre sí. Por lo tanto, se requiere que el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) cumpla con la inecuación (III), preferentemente con la inecuación (IIIa), más preferentemente con la inecuación (IIIb), incluso más preferentemente con la inecuación (IIIc),

$$0,50 \geq \left(0,241 \times \frac{C}{\% \text{ en peso}}\right) - \left(1,14 \times \frac{IV}{dl/g}\right) \quad (III)$$

$$0,30 \geq \left(0,241 \times \frac{C}{\% \text{ en peso}}\right) - \left(1,14 \times \frac{IV}{dl/g}\right) \quad (IIIa)$$

$$0,00 \geq \left(0,241 \times \frac{C}{\% \text{ en peso}}\right) - \left(1,14 \times \frac{IV}{dl/g}\right) \quad (IIIb)$$

$$45 \quad -0,50 \geq \left(0,241 \times \frac{C}{\% \text{ en peso}}\right) - \left(1,14 \times \frac{IV}{dl/g}\right) \quad (IIIc)$$

en donde

C es el contenido de comonómero en % en peso de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2), e

IV es la viscosidad intrínseca en dl/g de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

Como se puede apreciar a partir de las inequaciones anteriores, los valores del contenido de comonomero y de la viscosidad intrínseca se usan sin dimensiones, ya que están divididas por la unidad respectiva, es decir, por " % en peso" y "dl/g", respectivamente.

Como se mencionó anteriormente el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende al homopolímero de propileno (H-PP2) y al copolímero de propileno elastomérico (E2). Por lo tanto, los comonomeros del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) son preferentemente iguales que para el copolímero de propileno elastomérico (E2). Por lo tanto, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende aparte del propileno, comonomeros tales como etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, en particular etileno y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende - aparte del propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. Por lo tanto, en una realización especialmente preferida, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende unidades derivables del etileno y propileno únicamente.

El contenido de comonomero, preferentemente el contenido de etileno, del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) preferentemente está por debajo de 20,0 % en peso, más preferentemente no más de 16,0 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo de 3,5 a 16,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de más de 4,0 a 14,0 % en peso.

Preferentemente, se desea que el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) sea termo mecánicamente estable. Por lo tanto, se aprecia que el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene una temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) de al menos 135 °C, más preferentemente en el intervalo de 135 a 168 °C.

El segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) como se define en la presente invención puede contener hasta 5,0 % en peso de aditivos (excluyendo los agentes de  $\alpha$ -nucleación), tal como antioxidantes y agentes deslizantes, así como agentes antibloqueo. Preferentemente, el contenido de aditivo es menor al 3,0 % en peso, tal como menor al 1,0 % en peso.

Preferentemente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) comprende un agente de  $\alpha$ -nucleación. Incluso más preferentemente, la presente invención está libre de agentes de  $\beta$ -nucleación. Por lo tanto, el agente de  $\alpha$ -nucleación se selecciona preferentemente del grupo que consiste en

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o terc-butilbenzoato de aluminio, y
- (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, tal como metil dibencilidensorbitol, etil dibencilidensorbitol o dimetil dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 di (metilbenciliden) sorbitol), o derivados de nonitol sustituido, tales como 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil) metilen]-nonitol, y
- (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, de 2,2'-metilenbis (4,6-di-terc-butilfenil) fosfato de sodio o hidroxibis [2,2'-metilen-bis (4,6-di-t-butilfenil) fosfato] de aluminio, y
- (iv) polímero de vinilcicloalcano y el polímero vinilalcano (como se discute en más detalle más adelante), y
- (v) mezclas de los mismos.

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

Preferentemente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) contiene hasta 5 % en peso del agente de  $\alpha$ -nucleación. En una realización preferida, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) contiene no más de 200 ppm, más preferentemente del 1 al 200 ppm, más preferentemente de 5 a 100 ppm de un agente de  $\alpha$ -nucleación, en particular seleccionado del grupo que consiste en derivado de dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 dibenciliden sorbitol), preferentemente dimetil dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-tridesoxi-4,6: 5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

Se prefiere especialmente que el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) contenga un vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), polímero y/o polímero de vinilalcano. En una realización específica, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) contiene un vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano (VCH), polímero y/o polímero de vinilalcano. Preferentemente, el vinilcicloalcano es polímero de vinilciclohexano (VCH) que se introduce en el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) mediante la tecnología BNT.

El segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) se obtiene preferentemente mediante un segundo proceso. Por lo tanto, el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) se obtiene preferentemente mediante un proceso de polimerización secuencial en el primer reactor (1<sup>er</sup> R') y, opcionalmente, en un segundo reactor (2<sup>do</sup> R') se produce el homopolímero de propileno (H-PP2), mientras que en el tercer reactor (3<sup>er</sup> R') y opcionalmente en un cuarto reactor (4<sup>to</sup> R') se obtiene el copolímero de propileno elastomérico (E2) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

La frase "proceso de polimerización secuencial" indica que el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) se produce en al menos dos reactores, preferentemente en tres o cuatro reactores, conectados en serie. Por lo tanto, el presente proceso comprende al menos un primer reactor (1<sup>er</sup> R'), un segundo reactor opcional (2<sup>do</sup> R'), un tercer reactor (3<sup>er</sup> R') y opcionalmente un cuarto reactor (4<sup>to</sup> R'). La frase "reactor de polimerización" deberá indicar que tiene lugar la polimerización principal. Por lo tanto, en el caso en el que el proceso consiste en tres o cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que todo el proceso comprenda por ejemplo una etapa de polimerización previa en un reactor de polimerización previa. La frase "consiste en" solo es una formulación de cierre en vista de los principales reactores de polimerización.

Como se estableció anteriormente en el primer (1<sup>er</sup> R') o en el primero de los dos reactores (1<sup>ro</sup> y 2<sup>do</sup> R') se produce la matriz (M2), es decir, el homopolímero de propileno (H-PP2). En el caso de utilizar dos reactores para la preparación del homopolímero de propileno (H-PP2), se produce en cada reactor una fracción de homopolímero de propileno (H-PP2a) y (H-PP2b) que pueden diferir en la tasa de flujo en estado fundido como se indicó anteriormente. Preferentemente, la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP2a) se produce en el primer reactor (1<sup>er</sup> R') mientras que la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2b) se produce en el segundo reactor (2<sup>do</sup> R').

Preferentemente, la relación en peso entre la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP2a) y la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2b) es de 20/80 a 80/20, más preferentemente de 30/70 a 70/30, incluso más preferentemente de 40/60 a 65/35.

Después del primero reactor (1<sup>er</sup> R') u opcional el segundo reactor (2<sup>do</sup> R'), se obtiene la matriz (M2), es decir, el homopolímero de propileno (H-PP2), del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2). Esta matriz (M2) es transferida posteriormente al tercer reactor (3<sup>er</sup> R') y opcional cuarto reactor (4<sup>to</sup> R') en donde se produce el copolímero de propileno elastomérico (E2) y por lo tanto el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) de la presente invención.

Preferentemente la relación en peso entre la matriz (M2), es decir, el homopolímero de propileno (H-PP2), y el copolímero de propileno elastomérico (E2) [(M2)/(E2)] es de 91/9 a 60/40, más preferentemente de 90/10 hasta por debajo de 70/30.

El primer reactor (1<sup>er</sup> R') es preferentemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque por lotes agitado, continuo o simple o un reactor de bucle que opera en lotes o en suspensión. En lotes significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos 60 % (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (en lotes) (LR).

El segundo reactor (2<sup>do</sup> R'), el tercer reactor (3<sup>er</sup> R') y el cuarto reactor (4<sup>to</sup> R') son preferentemente reactores en fase gaseosa (GPR). Tales reactores en fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o mezclado mecánicamente. Preferentemente, los reactores en fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluidizado agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor del tipo de lecho fluidizado preferentemente con un agitador mecánico.

Por lo tanto, en una realización preferida, el primer reactor (1<sup>er</sup> R') es un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (2<sup>do</sup> R'), el tercer reactor (3<sup>er</sup> R') y el cuarto reactor opcional (4<sup>to</sup> R') son reactores en fase gaseosa (GPR). Por lo tanto, para el presente proceso se usan al menos dos, preferentemente dos o tres reactores de polimerización, a saber un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), un primer reactor en fase gaseosa (GPR-1), un segundo reactor en fase gaseosa (GPR-2) y opcionalmente un tercer reactor en fase gaseosa (GPR-3) conectados en serie. Si se requiere, se coloca antes del reactor de suspensión (SR) un reactor de polimerización previa.

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

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

Preferentemente, en el presente proceso para producir el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2)

como se definió anteriormente, las condiciones para el primer reactor (1<sup>er</sup> R'), es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), puede ser el siguiente:

- la temperatura está dentro del intervalo de 40 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, más preferentemente entre 68 y 95 °C,
- 5    – la presión está dentro del intervalo de 2000 kPa a 8000 kPa (20 bar a 80 bar), preferentemente entre 4000 kPa a 7000 kPa (40 bar a 70 bar),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar en una forma ya conocida.

Posteriormente, se transfiere la mezcla de reacción del primer reactor (1<sup>er</sup> R') al segundo reactor (2<sup>do</sup> R'), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-1), por lo cual las condiciones son preferentemente las siguientes:

- 10    – la temperatura está dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 500 kPa a 5000 kPa (5 bar a 50 bar), preferentemente entre 1500 kPa a 3500 kPa (15 bar a 35 bar),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar en una manera ya conocida.

15    Las condiciones en el tercer reactor (3<sup>er</sup> R') y el cuarto reactor (4<sup>to</sup> R'), preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y el tercer reactor en fase gaseosa (GPR-3), son similares al segundo reactor (2<sup>do</sup> R').

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

20    En una realización del proceso para producir el segundo copolímero de polipropileno heterofásico (HECO2), el tiempo de residencia del primer reactor (1<sup>er</sup> R') en lotes, es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR) está en el intervalo de 0,2 a 4,0 horas, por ejemplo 0,3 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en los reactores de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, tal como de 0,5 a 4,0 horas.

Si se desea, puede efectuarse la polimerización de una forma conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor (1<sup>er</sup> R'), es decir, en el reactor de suspensión (SR), tal como en el reactor de bucle (LR), y/o en modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

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

En una realización preferida, la polimerización previa se lleva a cabo como una polimerización en suspensión en lotes en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con cantidades menores de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos en la misma.

30    La reacción de polimerización previa se realiza típicamente a una temperatura de 0 a 50 °C, preferentemente de 10 a 45 °C, y más preferentemente de 15 a 40 °C.

La presión en el reactor de polimerización previa no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 2000 kPa a 10000 kPa (20 a 100 bar), por ejemplo 3000 kPa a 7000 kPa (30 a 70 bar).

35    Los componentes del catalizador se introducen todos preferentemente en la etapa de polimerización previa. Sin embargo, cuando se pueden alimentar separadamente el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii), es posible que se introduzca únicamente una parte del cocatalizador en la etapa de polimerización previa y la parte restante en las etapas de polimerización posteriores. También en tales casos es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de polimerización previa de manera que se obtenga allí una reacción suficiente de  
40    polimerización.

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

45    El control preciso de las condiciones de polimerización previa y los parámetros de reacción está dentro del conocimiento de una persona experta en la materia.

De acuerdo con la invención, se obtiene el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) mediante un proceso de polimerización secuencial, como se describió anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que



comprende un catalizador de Ziegler-Natta y, opcionalmente, un donador externo, preferentemente un sistema catalizador que comprende tres componentes, conocidos como, el componente (i) un procatalizador de Ziegler-Natta, y opcionalmente, como componente (ii) un cocatalizador organometálico y como componente (iii) un donador externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb), preferentemente representado por la fórmula (IIIa), como se describió anteriormente de acuerdo con la preparación del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1).

Más preferentemente, el donador externo es de fórmula (IIIa), tal como dicitopentil dimetoxi silano  $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentil})_2]$  o diisopropil dimetoxi silano  $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ .

Se añaden los aditivos mencionados anteriormente al segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) preferentemente mediante extrusión. Para la mezcla/extrusión, se puede usar por ejemplo un equipo de mezcla convencional o un aparato de mezclado, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una amasadora Buss o una extrusora de doble tornillo. Los materiales poliméricos recuperados de la extrusora están habitualmente en forma de gránulos.

### Composición de poliolefina y su uso

Se combinan el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) para formar la composición de poliolefina de la invención. La mezcla se puede lograr en cualquier forma convencional tal como por ejemplo en una extrusora.

Con el fin de obtener las propiedades deseadas, se mezclan preferentemente los copolímeros de propileno heterofásicos en una relación de mezcla específica. Por lo tanto, la composición de poliolefina de la invención preferentemente comprende el primero copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) en una relación en peso  $[(\text{HECO1}):(\text{HECO2})]$  de 1,2:1 a 15:1, más preferentemente de 1,3:1 a 10:1, aún más preferentemente en el intervalo de 1,4:1 a 8:1. La composición de poliolefina de la invención puede comprender polímeros adicionales, sin embargo, se prefiere que los dos copolímeros heterofásicos de propileno (HECO1) y (HECO2) constituyan la cantidad principal de la composición. Por lo tanto, se prefiere que los dos copolímeros de propileno heterofásicos (HECO1) y (HECO2) constituyan al menos 80 % en peso, de la composición de poliolefina de la invención. La parte restante pueden ser aditivos, rellenos, polímeros utilizados como portadores para los aditivos o elastómeros.

La composición de poliolefina de la presente invención se usa preferentemente para la producción de artículos para automóviles, tales como artículos moldeados para automóviles, preferentemente artículos moldeados por inyección para automoción. Incluso se prefiere más el uso para la producción de interiores y exteriores para automóviles, tal como parachoques, molduras laterales, auxiliares de estribo, paneles de la carrocería, deflectores aerodinámicos, salpicaderos, molduras interiores y similares.

La presente invención también proporciona artículos (para automóviles), tales como artículos moldeados por inyección, que comprende al menos hasta 60 % en peso, más preferentemente hasta 80 % en peso, aún más preferentemente hasta al menos 95 % en peso, como consta, de la composición de poliolefina de la invención. Por lo tanto, la presente invención está dirigida especialmente a artículos para automóviles, especialmente a interiores y exteriores de automóviles, tal como parachoques, molduras laterales, auxiliares de estribo, paneles de la carrocería, deflectores aerodinámicos, salpicaderos, molduras interiores y similares, que comprenden al menos hasta un 60 % en peso, más preferentemente al menos un 80 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 95 % en peso, como consta, de la composición de poliolefina de la invención.

La presente invención será descrita a continuación en forma detallada mediante los ejemplos que se proporcionan a continuación

### Ejemplos

#### 1. Definiciones/métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación aplican para la descripción general anterior de la invención, así como los ejemplos a continuación a menos que se defina lo contrario. El **Cálculo** del contenido de comonomero de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1):

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

en donde

- w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1),  
w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2),  
C(PP1) es el contenido de comonomero [en % en peso] de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1),  
C(PP) es el contenido de comonomero [en % en peso] del copolímero de propileno (R-PP),  
5 C(PP2) es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2).

El **cálculo** del contenido soluble en xileno frío (XCS) de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO 1):

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

10

en donde

- w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1),  
w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2),  
15 XS(PP1) es el contenido soluble en xileno frío (XCS) [en % en peso] de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1),  
XS(PP) es el contenido soluble en xileno frío (XCS) [en % en peso] del copolímero de propileno (R-PP),  
XS(PP2) es el contenido soluble en xileno frío (XCS) [en % en peso] de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2).  
20 C(PP2) es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2).

El **Cálculo** de la tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO 1):

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

en donde

- 25 w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1),  
w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2),  
MFR(PP1) es la tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10 min] de la primera fracción del copolímero de propileno (R-PP1),  
30 MFR(PP) es la tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10 min] del copolímero de propileno (R-PP),  
MFR(PP2) es la tasa de flujo en estado fundido calculada MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10 min] de la segunda fracción del copolímero de propileno (R-PP2).

El **Cálculo** de la tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) de la segunda fracción del copolímero de propileno (H-PP2b) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2):

35 
$$MFR(PP2) = 10^{\left[ \frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]}$$

en donde

- w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción del copolímero de propileno (H-PP2),  
es decir, de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP2a),  
40 w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción del copolímero de propileno (H-PP2),  
es decir, de la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2b),  
MFR(PP1) es la tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10 min] de la primera fracción del copolímero de propileno (H-PP2), es decir, de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP2a),  
45 MFR(PP) es la tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10 min] del homopolímero de propileno (H-PP2),  
MFR(PP2) es la tasa de flujo en estado fundido calculada MFR<sub>2</sub> (230 °C) [en g/10 min] de la segunda fracción del copolímero de propileno (H-PP2), es decir, de la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2b).

El **Cálculo** del contenido de comonomero del copolímero de propileno elastomérico (E) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1):

$$\frac{C(\text{HECO}) - w(\text{PP}) \times C(\text{PP})}{w(\text{E})} = C(\text{E}) \text{ (IV)}$$

en donde

- 5     $w(\text{PP})$         es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno (R-PP), es decir, el polímero producido en el primero y segundo reactor (R1 + R2),
- $w(\text{E})$         es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, el polímero producido en el tercero y cuarto reactor (R3 + R4)
- 10    $C(\text{PP})$         es el contenido de comonomero [en % en peso] del copolímero de propileno (R-PP), es decir, el contenido de comonomero [en % en peso] del polímero producido en el primero y segundo reactor (R1 + R2),
- $C(\text{HECO})$     es el contenido de comonomero [en % en peso] del copolímero de propileno, es decir, es el contenido de comonomero [en % en peso] del polímero obtenido después de la polimerización en el cuarto reactor (R4),
- 15    $C(\text{E})$         es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] de copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, es el contenido de comonomero [en % en peso] del polímero producido en el tercer y cuarto reactor (R3 + R4).

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

20    Se utilizó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros. Se registraron los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  cuantitativos en estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 operando a 400,15 y 100,62 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Todos los espectros fueron registrados utilizando un cabezal medidor para temperatura extendida de 10 mm optimizado para  $^{13}\text{C}$  a 125 °C utilizando gas nitrógeno para todos los neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- $d_2$  (TCE- $d_2$ ) junto con acetilacetato de cromo (III) ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ), resultando en una solución 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 de calentamiento, se calentó adicionalmente el tubo de RMN en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Después de la inserción en el imán, se centrifugó el tubo a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución y precisión cuantitativa requerida para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó una excitación estándar de un solo pulso sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, un retraso de reciclaje de 1 s y un esquema de desacoplamiento de dos niveles WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirió un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

35    Se procesaron espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  cuantitativos, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas de cómputo patentados. Todos los desplazamientos químicos fueron indirectamente referenciados al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) en 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió referencias comparables incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Las señales características correspondientes a la incorporación de etileno fueron observadas por Cheng, H.N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

40    Con señales características correspondientes a regiodefectos 2,1 eritro (como se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100 (4), 1253, en Cheng, HN, Macromolecules 1984, 17, 1950, y en W.J. Wang y S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157), se requirió la corrección por la influencia de los regiodefectos sobre propiedades determinadas. Las señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos no fueron observadas.

45    La fracción de comonomero se cuantificó usando el método de Wang y colaboradores (Wang, WJ., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) a través de la integración de múltiples señales a través de toda la región espectral en los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Este método fue escogido por su naturaleza robusta y capacidad para dar cuenta de la presencia de regiodefectos cuando fuera necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad a través de todo el intervalo de contenidos de comonomero encontrados.

50    Para los sistemas en donde únicamente se observó etileno aislados en secuencias PPEPP, se modificó el método de Wang y colaboradores para reducir la influencia de integrales distintas de cero de sitios que se sabe que no están presentes. Este enfoque redujo la sobreestimación del contenido de etileno para tales sistemas y se logró mediante la reducción del número de sitios utilizados para determinar el contenido absoluto de etileno con:

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

Mediante el uso de este conjunto de sitios, la ecuación integral correspondiente se convierte en:

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

utilizando la misma notación usada en el artículo de Wang colaboradores (Wang, W.J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Las ecuaciones utilizadas para el contenido absoluto de propileno no fueron modificadas.

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

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

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

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

- 10 La distribución de la secuencia del comonomero en el nivel de triada se determinó usando el método de análisis de Kakugo colaboradores (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T., *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Este método se escogió por su naturaleza robusta y regiones de integración ligeramente ajustables para aumentar la aplicabilidad a un rango más amplio de contenidos de comonomero.

- 15 **Análisis DSC, temperatura de fusión ( $T_m$ ) y calor de fusión ( $H_f$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y calor de cristalización ( $H_c$ ):** medidos con un instrumento TA Q2000 de calorimetría de barrido diferencial (DSC) sobre muestras de 5 a 7 mg. La DSC se corrió de acuerdo con la norma 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 y el calor de cristalización ( $H_c$ ) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión ( $H_f$ ) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.
- 20

**MFR<sub>2</sub> (230 °C)** se mide de acuerdo a la norma ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

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

La **viscosidad intrínseca** se mide de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135 °C).

- 25 **Módulo de tracción; la deformación por tracción hasta rotura** se mide de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad de cruceta = 1 mm/min; 23 °C), usando especímenes moldeados por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, 4 mm de espesor).

- 30 **Prueba de impacto Charpy:** la resistencia al impacto Charpy con muesca (Charpy NI) se mide de acuerdo con la norma ISO 179 2C/DIN 53453 a 23 °C y -20 °C, usando especímenes de prueba de una barra moldeada por inyección de 80x10x4 mm<sup>3</sup>mm<sup>3</sup> preparados de acuerdo con la norma ISO 294-1 : 1996.

## 2. Ejemplos

- El catalizador usado en los procesos de polimerización se ha producido de la siguiente forma: primero, se suspendieron 0,1 mol de MgCl<sub>2</sub> x 3 EtOH en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. Se enfrió la solución a la temperatura de -15 °C y se añadieron 300 ml de TiCl<sub>4</sub> frío mientras se mantenía la temperatura en dicho nivel. Entonces, se aumentó la temperatura de la suspensión lentamente hasta 20 °C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 moles de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, se elevó la temperatura a 135 °C durante 90 minutos y se dejó la suspensión en reposo durante 60 minutos. Luego, se añadieron otros 300 ml de TiCl<sub>4</sub> y se mantuvo la temperatura a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, se filtró el catalizador del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. Luego, se filtró el componente del catalizador sólido y se secó. El catalizador y su concepto de preparación se describe en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390. El catalizador se polimerizó previamente con vinil ciclohexano en una cantidad para lograr una concentración de 200 ppm de poli (vinil ciclohexano) (PVCH) en el polímero final (véase el documento EP 1183307 A1). Como cocatalizador se utilizaron trietil-aluminio (TEAL) y como donador dicio pentil dimetoxi silano (donador D) (HECO2a y HECO2b) y dietil aminotrietoxisilano [donador U] (HECO1), respectivamente. La relación de aluminio con respecto al donador se indica en la Tabla 1.
- 45

**Tabla 1:** Preparación de copolímeros de propileno heterofásico (HECO)

Parámetro	unidad	HECO1	HECO2a	HECO2b
<b>Polimerización previa</b>				
temperatura	[°C]	30	30	30
presión	[kPa/bar]	5600/56	5500/55	5600/56
relación Al/donador	[mol/mol]	5,1	8,2	10,3
tiempo de residencia	[h]	0,25	0,29	0,26
<b>Bucle</b>				
temperatura	[°C]	72	72	76
presión	[kPa/bar]	5600/56	5500/55	5600/56
tiempo de residencia	[h]	0,22	0,42	0,8
alimentación de etileno	[kg/h]	0	0	0
relación H2/C3	[mol/kmol]	26,9	20,3	24,7
C2	[ % en peso]	0	0	0
XCS	[ % en peso]	3,4	2,3	2,1
MFR	[g/10 min]	294	97	160
división	[ % en peso]	37,6	28,4	47,5
<b>GPR1</b>				
temperatura	[°C]	87	87	80
presión	[kPa/bar]	2200/22	2200/22	2400/24
tiempo de residencia	[h]	0,34	0,39	1
alimentación de etileno	[kg/h]	0	0	0
relación H2/C3	[mol/kmol]	121,1	184,4	44,8
C2	[ % en peso]	0	0	0
XCS	[ % en peso]	3,1	2,0	2,0
MFR	[g/10 min]	230	85	55
división	[ % en peso]	34,8	26,3	31,7
<b>GPR2</b>				
temperatura	[°C]	82	65	67
presión	[kPa/bar]	2200/22	2100/55	2100/56
tiempo de residencia	[h]	0,13	0,43	
relación H2/C3	[mol/kmol]	22,0	22,0	22,8
relación C2/C3	[mol/kmol]	305	324	242
C2	[ % en peso]	9,7	9,2	7
XCS	[ % en peso]	21,6	20,5	18
MFR	[g/10 min]	67	16,4	20
división	[ % en peso]	18,5	17,8	11,7
<b>GPR3</b>				
temperatura	[°C]	85	70	67
presión	[kPa/bar]	2200/22	1900/19	1500/15
tiempo de residencia	[h]	0,58	0,59	
relación H2/C3	[mol/kmol]	71,8	22,0	22,4
relación C2/C3	[mol/kmol]	305	326	250
división	[ % en peso]	9,1	27,5	9,1
n.d.: no determinado				

**Tabla 2:** Los polipropilenos heterofásicos (HECO)

		HECO1	HECO 2a	HECO 2b
MFR de la Matriz	[g/10 min]	230	85	55
XCS de la Matriz	[ % en peso]	3,1	2,0	2,0
C2 de la Matriz	[ % en peso]	0	0	0
MFR	[g/10 min]	34	3,6	4,2
XCS	[ % en peso]	29	34,2	25
C2 total	[ % en peso]	13,7	12,6	7,6
C2 en XCS	[ % en peso]	37,5	25,0	20,8
IV de XCS	[dl/g]	2,7	5,9	6,3
n.d.: no determinado				

Las composiciones de poliolefina de acuerdo con la presente invención fueron producidas mediante mezcla fundida de dos copolímeros de propileno heterofásicos.

5

**Tabla 3:** Propiedades de los ejemplos de la invención y ejemplos comparativos

Ejemplo		CE 1	CE 2	CE3	IE 1	IE2	IE3	IE4	IE5
HECO1	[ % en peso]	100	-	-	80	60	85	70	60
HECO2a	[ % en peso]	-	100	-	20	40	-	-	-
HECO2b	[ % en peso]	-	-	100	-	-	15	30	40
MFR	[g/10 min]	33	7,0	4,1	20	15	25	17	14
Módulo de tracción	[MPa]	1107	852	1088	1041	989	1054	1060	1055
Deformación por tracción hasta rotura	[ %]	16	261	504	47	206	172	348	350
Resistencia al impacto +23 °C	[kJ/m²]	11,9	61	47,7	23	33	52	52	53
Resistencia al impacto -20 °C	[kJ/m²]	6,4	12,1	6,3	10	12	8	7,4	7,4

La caracterización de los polímeros base se resumen en la Tabla 2. Las propiedades de los ejemplos de la invención y comparativos se resumen en la Tabla 3. CE1 se refiere a un primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1), CE2 se refiere a un segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2a) y CE3 se refiere al otro segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2b). Los resultados descritos en la tabla 3 muestran una mejora en el equilibrio de fluidez, tenacidad, rigidez, impacto y deformación hasta rotura.

10

## REIVINDICACIONES

## 1. Composición de poliolefina que comprende

(a) un primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) que tiene

- (i) una tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15,0 a 55,0 g/10 min, y
- (ii) un contenido soluble en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 24 a 38 % en peso, en donde además
- (iii) la viscosidad intrínseca (IV) determinada según la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) en la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO1) está en el intervalo de 2,0 a 3,5 dl/g, y

(b) un segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) que comprende un homopolímero de propileno (H-PP2) y un copolímero de propileno elastomérico (E2), en donde

- (i) dicho homopolímero de propileno (H-PP2) tiene una tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de por encima de 15 a 400 g/10 min;
- (ii) la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene una viscosidad intrínseca determinado de acuerdo a la norma DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) en el intervalo de más de 3,7 a 9,0 dl/g; y
- (iii) el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) está en el intervalo de 10,0 a 40,0 % en peso

en donde

- (i) la composición de poliolefina comprende el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) en una relación en peso [(HECO1)(HECO2)] de 1,2:1 a 15:1, y/o
- (ii) los dos copolímeros de propileno heterofásico (HECO1) y (HECO2) componen al menos el 80 % en peso de la composición de poliolefina de la invención.

## 2. La composición de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene

- (a) un contenido soluble en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) por debajo del 40 % en peso, preferentemente en el intervalo del 8,0 al 35 % en peso, y/o
- (b) una tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 150 g/10 min.

## 3. La composición de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) cumple con la inequación (IV)

$$0,50 \geq \left( 0,241 \times \frac{C}{\% \text{ en peso}} \right) - \left( 1,14 \times \frac{IV}{dl/g} \right) \quad (IV)$$

en donde

C es el contenido de comonomero en % en peso de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) e  
IV es la viscosidad intrínseca en dl/g de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2).

## 4. La composición de poliolefina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde

- (i) el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) tiene un contenido de comonomero en el intervalo del 6,0 al 17,0 % en peso, y/o
- (ii) el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) está en el intervalo del 26 al 40 % en peso.

5. La composición de poliolefina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) tiene un contenido de comonomero por debajo del 20,0 % en peso.
- 5 6. La composición de poliolefina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) comprende un polipropileno (PP1) como matriz y un copolímero de propileno elastomérico (E1) disperso en dicha matriz, en donde preferentemente
  - (i) dicho polipropileno (PP1) es un homopolímero de propileno (H-PP1),  
y/o
  - 10 (ii) dicho polipropileno (PP1) tiene una tasa de flujo en estado fundido MFR<sub>2</sub> (230 °C) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 de 60 a 400 g/10 min,
7. La composición de poliolefina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde
  - (i) la composición de poliolefina comprende el primer copolímero de propileno heterofásico (HECO1) y el segundo copolímero de propileno heterofásico (HECO2) en una relación en peso [(HECO1):(HECO2)] de 1,4:1 a 8:1,
- 15 8. Artículos de automoción que comprenden al menos hasta el 60 % en peso, preferentemente al menos el 80 % en peso de la composición de poliolefina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7.
9. Artículo de automoción de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el artículo de automoción se selecciona del grupo que consiste en parachoques, molduras laterales, auxiliares de estribo, paneles de la carrocería, deflectores aerodinámicos, salpicaderos y molduras interiores.
- 20 10. Uso de una composición de poliolefina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7 para la producción de artículos de automoción, tales como los artículos seleccionados del grupo que consiste en parachoques, molduras laterales, auxiliares de estribo, paneles de la carrocería, deflectores aerodinámicos, salpicaderos y molduras interiores.