

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 705**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2016 PCT/EP2016/078025**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2017 WO17085195**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2016 E 16797576 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3377575**

54 Título: **Composición de TPO de alto flujo con excelente impacto a baja temperatura**

30 Prioridad:

17.11.2015 EP 15194956

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

03.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRESTENBERGER, GEORG y
SANDHOLZER, MARTINA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 745 705 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de TPO de alto flujo con excelente impacto a baja temperatura

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

10 El polipropileno es el material de elección en muchas aplicaciones, ya que se puede adaptar a los fines específicos requeridos. Por ejemplo, los copolímeros de propileno heterofásico (HECO), se usan ampliamente en la industria del automóvil, por ejemplo en aplicaciones para choques, panel de instrumentos, panel de acabado lateral, panel basculante y guardabarros. Los polipropilenos heterofásicos contienen una matriz de polipropileno en la que se dispersa una fase amorfa.

15 El moldeo por inyección de estas grandes piezas automotrices requiere polímeros con baja viscosidad (para la carga fácil del molde), pero con un rendimiento mecánico equilibrado, particularmente rigidez y tenacidad bien equilibradas. El aumento de la fluidez generalmente va junto con se acompaña de una disminución en el peso molecular de las cadenas de polímero. Un peso molecular más bajo no solo da como resultado una viscosidad más baja del polímero sino que también altera sus propiedades mecánicas, por ejemplo, disminuye la dureza. Por tanto, la combinación de alta fluidez y excelente mecánica, es decir, rigidez y tenacidad bien equilibradas, no es fácil de lograr.

20 Se han realizado muchos intentos en la técnica para proporcionar composiciones de poliolefina que tienen copolímeros de propileno heterofásico que tienen la buena fluidez requerida combinada con un excelente equilibrio en rigidez y tenacidad. Por ejemplo, el documento WO 2013150057 A1 desvela composiciones de poliolefina termoplásticas que comprenden una fase de matriz y una fase dispersa. La viscosidad intrínseca de la fase dispersa es bastante baja y, en consecuencia, también la tenacidad de la composición de poliolefina es baja. El documento WO 2005113672 A1 desvela composiciones de poliolefina que tienen rigidez y tenacidad aceptables, pero particularmente para aquellas realizaciones con bastante buen equilibrio en rigidez y tenacidad, la fluidez es insuficiente. El documento WO 2012/010678 A1 se refiere a una composición de polímero de propileno que comprende (porcentaje en peso): A) 68 % -80 %, de un homopolímero de propileno que tiene un valor de índice de polidispersidad (P.I.) de 4,7 a 10 y MFR L (índice de fluidez según la norma ISO 1133, condición L, es decir, 230 °C y 2,16 kg de carga) de 10 a 30 g/10 min; B) 20 % -32 %, de un copolímero de propileno que contiene de 40,1 % a 42,5 % extremos incluidos de unidades derivadas de etileno; teniendo la composición una viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno a 25 °C comprendida entre 3 y 6 dl/g y un MFR L de 4 a 12 g/10 min. El documento WO 2012/062734 A1 se refiere a un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende (a) una matriz de polipropileno que comprende (ai) una primera fracción de homopolímero de propileno (PPH1) con un índice de fluidez MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 200 a 500 g/10 min, (a2-i) una segunda fracción de homopolímero de propileno (PPH2) con un índice de fluidez MFR2 (230 °C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 30 a <200 g/10 min o (a2.2) un segundo homopolímero de propileno fracción (PPH2) con un índice de fluidez MFR2 (230 °C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 5 a <30 g/10 min y (a3-i) una tercera fracción de homopolímero de propileno (PPH3) con un índice de fluidez MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,03 a 5 g/10 min, si la segunda fracción de homopolímero de propileno es la fracción (a2-i) o (a3-2) una tercera fracción de homopolímero de propileno (PPH3) con un índice de fluidez MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 30 a < 200 g/10 min, si la segunda fracción de homopolímero de propileno es la fracción (a2-2), en la que la matriz de polipropileno tiene un índice de fluidez MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 30 a 500 g/10 min y una fracción soluble en frío de xileno determinado a 23 °C de acuerdo con la norma ISO 6427 en el intervalo de 0,5 a 2,0 % en peso, (b) un copolímero de propileno elastomérico disperso en dicha matriz, en el que (i) dicho copolímero de propileno heterofásico tiene un índice de fluidez MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 25 a 200 g/10 min y (ii) la fase amorfa (AM) de la fracción soluble en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico tiene una viscosidad intrínseca medida de acuerdo con la norma ISO 1628-1 (a 135 °C en tetralina) de $\geq 2,0$ dl/g.

55 Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un material que proporcione una combinación de buena fluidez con un excelente equilibrio de rigidez/tenacidad por debajo de la temperatura ambiente.

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

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende

65 a) un homopolímero de propileno (HPP) que tiene un índice de fluidez MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 200 a 350 g/10 min, y
b) un copolímero elastomérico de propileno-etileno (E),

en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO)

- 5 (i) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min,
 (ii) comprende una fracción soluble en xileno en frío (XCS) en una cantidad de 34 a 40 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO),
 en el que además la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
 10 (iii) una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 2,8 a 3,8 dl/g, y
 (iv) un contenido de etileno (CE) de 25 a 35 % en peso.

De acuerdo con una realización del copolímero de propileno heterofásico (HECO), el homopolímero de propileno (HPP) es unimodal con respecto al índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 y/o tiene un contenido soluble en xileno en frío (XCS) no superior al 5 % en peso.

15 Según otra realización del copolímero de propileno heterofásico (HECO), el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de etileno (EC-HECO) de 8 a 17 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

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

De acuerdo con una realización del copolímero de propileno heterofásico (HECO), la relación en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO) al homopolímero de polipropileno (HPP) [HECO/HPP] es de 3,0:1,0 a 1,0:1,0.

25 Según otra realización del copolímero de propileno heterofásico (HECO), el copolímero de propileno heterofásico (HECO) está α -nucleado, es decir, comprende un agente α -nucleante.

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

De acuerdo con una realización de la composición de poliolefina (PO), la composición comprende una carga inorgánica (F), preferentemente, la carga se selecciona del grupo que consiste en talco, wollastonita, mica, tiza y mezclas de los mismos.

Según otra realización de la composición de poliolefina (PO), la composición tiene

- 40 i) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, y
 ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa, y/o
 iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C ≥ 30 kJ/m², y/o
 iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m².

45 Según aún otra realización de la composición de poliolefina (PO), la composición tiene

- 50 i) un módulo de tracción en el intervalo de 750 a 1.050 MPa, y/o
 ii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², y/o
 iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C en el intervalo de 8 a 14 kJ/m².

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

55 Se prefiere que el artículo de automoción sea un artículo de automoción exterior o interior seleccionado de entre parachoques, paneles de la carrocería, paneles basculantes, paneles laterales, adornos interiores, auxiliares de escalón, alerones, guardabarros y paneles de instrumentos.

60 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al proceso para la preparación de la composición de poliolefina (PO), como se define en el presente documento, extruyendo el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y la carga inorgánica opcional (F) en una extrusora.

65 De acuerdo con una realización del proceso, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene produciendo el homopolímero de propileno (HPP) en al menos un reactor, transfiriendo dicho homopolímero de propileno (HPP) en al menos un reactor posterior, donde en presencia del homopolímero de propileno (HPP) se produce el copolímero

elastomérico de propileno-etileno (E).

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

- i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, y
- ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa, y/o
- iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C ≥ 30 kJ/m², y/o
- iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m².

A continuación, la invención se describirá con más detalle.

15 Copolímero de propileno heterofásico (HECO)

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

- a) un homopolímero de propileno (HPP) que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 200 a 350 g/10 min, y
- b) un copolímero elastomérico de propileno-etileno (E),

en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO)

- (i) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min,
- (ii) comprende una fracción soluble en xileno en frío (XCS) en una cantidad de 34 a 40 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), en el que además la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
- (iii) una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 2,8 a 3,8 dl/g, y
- (iv) un contenido de etileno (EC) de 25 a 35 % en peso basado en el peso total de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Es evidente por la redacción utilizada para los diferentes polímeros (HECO, HPP y E) según la presente invención que deben diferir (químicamente) entre sí. La expresión "heterofásico" indica que la matriz, es decir, el homopolímero de propileno (HPP), contiene inclusiones (finamente) dispersas que no forman parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E). El término "inclusión" según la presente invención indicará, preferentemente, que la matriz, es decir, el homopolímero de propileno (HPP) y la inclusión, es decir, el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) forma diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (HECO), dichas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopia de alta resolución, tal como microscopia electrónica o microscopia de fuerza de barrido. La composición final de poliolefina (PO) que comprende la matriz, es decir, el homopolímero de propileno (HPP), y el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) como parte del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es, probablemente, de una estructura compleja.

Por tanto, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención comprende

- a) un homopolímero de propileno (HPP) como matriz (M), y
- b) un copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) que comprende, preferentemente, que consiste en, unidades derivadas de propileno y etileno.

Preferentemente, el contenido de propileno (PC-HECO) en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es del 83 al 92 % en peso, más preferentemente del 83 al 87 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), más preferentemente, basado en la cantidad de los componentes poliméricos del copolímero de propileno heterofásico (HECO), aún más preferentemente basado en la cantidad de la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP) y el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) juntos. La parte restante constituye los comonómeros, preferentemente etileno.

Por consiguiente, el contenido de comonómero, preferentemente, el contenido de etileno (EC-HECO), en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es, preferentemente, del 8 al 17 % en peso, más preferentemente del 13 al 17 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), más preferentemente, basado en la cantidad de los componentes poliméricos del copolímero de propileno heterofásico (HECO), aún más preferentemente basado en la cantidad de la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP) y el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) juntos.

Se prefiere que el contenido de homopolímero de propileno (HPP) en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) esté en el intervalo del 60 al 66 % en peso, más preferentemente, en el intervalo del 62 al 66 % en peso, basado en

el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

5 Por otro lado, el contenido de copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) está, preferentemente, en el intervalo del 34 al 40 % en peso, más preferentemente, en el intervalo del 34 al 38 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

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

10 Por ejemplo, la relación en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO) al homopolímero de polipropileno (HPP) [HECO/HPP] es de 3,0:1,0 a 1,0:1,0. Preferentemente, la relación en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO) al homopolímero de polipropileno (HPP) [HECO/HPP] es de 2,5:1,0 a 1,0:1,0, más preferentemente de 2,0:1,0 a 1,1: 1,0, y, lo más preferentemente, de 1,8:1,0 a 1,1:1,0.

15 Es un requisito de la presente invención que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferentemente, en el intervalo de 18 a 30 g/10 min.

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

25 La expresión homopolímero de propileno (HPP) usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste, sustancialmente, es decir, más del 99,7 % en peso, aún más preferentemente en al menos 99,8 % en peso, de unidades propileno. En una realización preferida, únicamente se pueden detectar las unidades de propileno en el homopolímero de propileno (HPP).

30 En consecuencia, el contenido de comonomero de la matriz de polipropileno (M), es decir, del homopolímero de propileno (HPP), es, preferentemente, igual o inferior al 0,3 % en peso, tal como no superior a 0,2 % en peso, por ejemplo, no detectable.

35 Es un requisito adicional que la matriz de polipropileno (M), es decir, del homopolímero de propileno (HPP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez relativamente alto MFR_2 (230 °C). Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno (HPP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 200 a 350 g/10 min, más preferentemente, de 230 a 350 g/10 min, aún más preferentemente de 230 a 320 g/10 min.

Se prefiere que el homopolímero de propileno (HPP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea unimodal con respecto al índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133.

40 Se prefiere que el homopolímero de propileno (HPP) tenga un índice de fluidez específico MFR_2 (230 °C) en comparación con el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

45 Por ejemplo, el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) del homopolímero de polipropileno (HPP) [HECO/HPP], medido de acuerdo con la norma ISO 1133, con el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, [MFR_2 (HPP)/ MFR_2 (HECO)] es de 20,0:1,0 a 5,0:1,0. Preferentemente, el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) del homopolímero de polipropileno (HPP) [HECO/HPP], medido de acuerdo con la norma ISO 1133, con el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), medido de acuerdo con la norma ISO 1133, [MFR_2 (HPP)/ MFR_2 (HECO)] es de 18,0:1,0 a 5,0:1,0, más preferentemente de 16,0:1,0 a 7:1,0, y, lo más preferentemente, de 15,0:1,0 a 8,0:1,0.

50 Preferentemente, e contenido de solubles en xileno en frío de la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) no es superior al 5 % en peso, más preferible, no superior al 4,5 % en peso, aún más preferiblemente no superior al 3,5 % en peso, basado en el peso total del homopolímero de propileno (HPP).

55 Además, o como alternativa, el contenido de comonomero, preferentemente, el contenido de etileno, de la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) no es superior al 2 % en peso, más preferible no superior al 1,5 % en peso, aún más preferentemente no superior al 1 % en peso, basado en el peso total del homopolímero de propileno (HPP). Preferentemente, el contenido de comonomero, preferentemente, el contenido de etileno, de la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) no es superior al 0,5 % en peso, más preferible, no superior al 0,3 % en peso, aún más preferentemente no superior al 0,1 % en peso, basado en el peso total del homopolímero de propileno (HPP).

65 En una realización, el homopolímero de propileno (HPP) tiene un peso molecular (M_w) preferentemente entre 100.000-400.000, tal como de 100.000-250.000.

Además, o como alternativa, el homopolímero de propileno (HPP) tiene una distribución del peso molecular (MWD) preferentemente entre 3-9, tal como de 4-8.

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

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

10 En la presente invención, el contenido de unidades derivables de propileno (PC) en el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) está, preferentemente, en el intervalo del 65 al 75 % en peso, más preferentemente del 65 al 73 % en peso, incluso más preferentemente del 66 al 71 % en peso y, lo más preferentemente, del 66 al 70 % en peso, basado en el peso total del copolímero elastomérico de propileno-etileno (E).

15 Por tanto, el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) comprende, preferentemente, unidades derivables de etileno (CE) del 25 al 35 % en peso, más preferentemente del 27 al 35 % en peso, incluso más preferentemente del 29 al 34 % en peso y, lo más preferentemente, del 30 al 34 % en peso, basado en el peso total del copolímero elastomérico de propileno-etileno (E). Preferentemente, el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) es un polímero de monómeros de dieno no conjugado de etileno propileno (EPDM1) o un caucho de etileno propileno (EPR1), este último especialmente preferido, con un contenido de propileno y/o etileno como se define en este y el párrafo anterior.

20 Se prefiere que el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea unimodal con respecto al índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133.

En una realización, el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) tiene, preferentemente, una distribución de peso molecular unimodal. Preferentemente, el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) tiene un peso molecular (Mw) preferentemente entre 150.000-700.000, tal como de 250.000-650.000.

30 Además, o como alternativa, el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) tiene una distribución de peso molecular (MWD) preferentemente entre 3,5-8, tal como de 3,5-7.

35 En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un Mw (XCS) a Mw (XCU) entre 1,5-3,5, tal como de 2-3.

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

40 Es un requisito de la presente invención que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprenda una fracción soluble en frío de xileno (XCS) en una cantidad del 34 al 40 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende la fracción soluble en xileno en frío (XCS) en una cantidad del 34 al 38 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

45 Es un requisito adicional de la presente invención que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprenda unidades derivables de etileno (EC) del 25 al 35 % en peso, más preferentemente del 27 al 35 % en peso, incluso más preferentemente del 29 al 34 % en peso y, lo más preferentemente, del 30 al 34 % en peso, basado en el peso total de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

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

55 Además, o como alternativa, el propileno detectable en la fracción soluble en xileno en frío (XCS) varía, preferentemente, del 65 al 75 % en peso, más preferentemente del 65 al 73 % en peso, incluso más preferentemente del 66 al 71 % en peso y, lo más preferentemente, del 66 al 70 % en peso.

60 En una realización de la presente invención, la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es bastante alta. Los valores bastante altos de viscosidad intrínseca (IV) mejoran la tenacidad. Por consiguiente, se aprecia que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está por encima de 2,8 dl/g. Por otro lado, la viscosidad intrínseca (IV) no debe ser demasiado alta, de lo contrario la fluidez disminuye. Por tanto, es un requisito adicional de la presente invención que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) esté en el intervalo de 2,8 a 3,8 dl/g.

65 Se prefiere que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea

ES 2 745 705 T3

unimodal con respecto al índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133.

En una realización, la fracción soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene, preferentemente, una distribución de peso molecular unimodal. Preferentemente, la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un peso molecular (M_w) preferentemente entre 150.000-700.000, tal como de 250.000-650.000.

Además, o como alternativa, la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una distribución de peso molecular (M_w) preferentemente entre 3,5-8 tal como de 3,5-7.

Preferentemente, se desea que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) muestre buena tenacidad. Por consiguiente, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una resistencia al impacto con entalla Charpy a +23 °C de ≥ 30 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 35 a 60 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 40 a 60 kJ/m².

Además, o como alternativa, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 8 a 14 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 9 a 14 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 9 a 13 kJ/m².

Además, o como alternativa, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) debe tener un buen módulo de tracción. Es preferente que el módulo de tracción del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea ≥ 750 MPa, más preferentemente en el intervalo de 750 a 1050 MPa, incluso más preferentemente de 800 a 1000 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 800 a 980 MPa y, de la forma más preferente, en el intervalo de 800 a 950 MPa.

Por tanto, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene, preferentemente,

i) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 18 a 30 g/10 min y

ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa, más preferentemente en el intervalo de 750 a 1050 MPa, incluso más preferentemente de 800 a 1000 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 800 a 980 MPa y, de la forma más preferente, en el intervalo de 800 a 950 MPa, y/o

iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C ≥ 30 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 35 a 60 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 40 a 60 kJ/m², y/o

iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 8 a 14 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 9 a 14 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 9 a 13 kJ/m².

En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

i) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 18 a 30 g/10 min y

ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa, más preferentemente en el intervalo de 750 a 1050 MPa, incluso más preferentemente de 800 a 1000 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 800 a 980 MPa y, de la forma más preferente, en el intervalo de 800 a 950 MPa, y

iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C ≥ 30 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 35 a 60 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 40 a 60 kJ/m², o

iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 8 a 14 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 9 a 14 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 9 a 13 kJ/m².

Como alternativa, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

i) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 18 a 30 g/10 min y

ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa, más preferentemente en el intervalo de 750 a 1050 MPa, incluso más preferentemente de 800 a 1000 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 800 a 980 MPa y lo más preferentemente en el intervalo de 800 a 950 MPa, o

iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C ≥ 30 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 35 a 60 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 40 a 60 kJ/m², y

iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 8 a 14 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 9 a 14 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 9 a 13 kJ/m².

Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

- i) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 18 a 30 g/10 min y
- ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa, más preferentemente en el intervalo de 750 a 1050 MPa, incluso más preferentemente de 800 a 1000 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 800 a 980 MPa y, de la forma más preferente, en el intervalo de 800 a 950 MPa, y
- iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C ≥ 30 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 35 a 60 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 40 a 60 kJ/m², y
- iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C en el intervalo de 5 a 20 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 5 a 16 kJ/m², de la forma más preferente, en el intervalo de 6 a 13 kJ/m².

Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) está α -nucleado. Incluso más preferente, la presente invención está libre de agentes de β -nucleación. Por consiguiente, el agente α -nucleante se selecciona, preferentemente, de entre el grupo que consiste en

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

Tales aditivos generalmente están 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 copolímero de propileno heterofásico (HECO) contiene hasta un 5 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), del agente α -nucleante. En una realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) contiene no más de 200 ppm, más preferentemente de 1 a 200 ppm, más preferentemente de 5 a 100 ppm de un agente α -nucleante, en particular seleccionado de entre el grupo que consiste en dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4-dibencilidensorbitol), derivado de dibencilidensorbitol, preferentemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 di(metilbenciliden)sorbitol) o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

Es especialmente preferente el copolímero de propileno heterofásico (HECO) que contiene un polímero de vinilcicloalcano, como polímero de vinilciclohexano (VCH) y/o polímero de vinilalcano. Preferentemente, el vinilcicloalcano es polímero vinilciclohexano (VCH), se introduce en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) mediante la tecnología BNT.

El presente copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene, preferentemente, mediante un proceso específico. En consecuencia, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene, preferentemente, mediante un proceso de polimerización secuencial en el que el primer reactor (1^{er} R) y, opcionalmente, en un segundo reactor (2^o R), se produce homopolímero de propileno, mientras que en el tercer reactor (3^{er} R) y, opcionalmente, en un cuarto reactor (4^o R) se obtiene el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene, preferentemente, mediante un proceso de polimerización secuencial en el que el primer reactor (1^{er} R) se produce homopolímero de propileno, mientras que en el tercer reactor (3^{er} R) se obtiene el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Como alternativa, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene, preferentemente, mediante un proceso de polimerización secuencial en el que el primer reactor (1^{er} R) y, en un segundo reactor (2^o R), se produce el homopolímero de propileno (HPP), mientras que en el tercer reactor (3^{er} R) y en el cuarto reactor (4^o R) se obtiene el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en al menos dos reactores, preferentemente en tres reactores o más, como cuatro reactores, conectados en serie. Por consiguiente, el presente proceso comprende al menos un primer reactor (1^{er} R), un segundo reactor opcional (2^o R), un tercer reactor (3^{er} R) y un cuarto reactor opcional (4^o R). Por ejemplo, el presente proceso

comprende al menos un primer reactor (1^{er} R), un segundo reactor (2^o R), un tercer reactor (3^{er} R) y un cuarto reactor opcional (4^o R), preferentemente al menos un primer (1^{er} R), un segundo reactor (2^o R), un tercer reactor (3^{er} R) y un cuarto reactor (4^o R). La expresión "reactor de polimerización" indicará que se produce la polimerización principal. Por tanto, en caso de que el proceso consista en tres o cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso global comprenda, por ejemplo, una etapa de polimerización previa en un reactor de polimerización previa. El término "consiste/n en" es únicamente una formulación de cierre en vista de los principales reactores de polimerización.

Tras el primer reactor (1^{er} R) y el segundo reactor opcional (2^o R), se obtiene la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Esta matriz (M) se transfiere después al tercer reactor (3^{er} R) y al cuarto reactor opcional (4^o R), preferentemente al tercer reactor (3^{er} R) y al cuarto reactor (4^o R), en el que se produce el copolímero de propileno-etileno elastomérico (E) y, por tanto, se obtiene el propileno heterofásico de la presente invención.

Preferentemente, la relación en peso entre la matriz (M), es decir, el homopolímero de propileno (HPP), y el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) [(M)/(E)] es de 85/15 a 55/45, más preferentemente de 80/20 a 60:40.

El primer reactor (1^{er} R) es, preferentemente, un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque para procesamiento discontinuo agitado continuo o simple o reactor de bucle que funcione a granel o de suspensión. A granel significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60 % de monómero (p/p). De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (a granel) (LR).

El segundo reactor opcional (2^o R), el tercer reactor (3^{er} R) y el cuarto reactor opcional (4^o R) son, preferentemente, reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o mezclado mecánicamente. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido mecánicamente agitado con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa sea un reactor de tipo lecho fluidizado preferentemente con un agitador mecánico.

Por tanto, en una realización preferente, el primer reactor (1^{er} R) es un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor opcional (2^o R), el tercer reactor (3^{er} R) y el cuarto reactor opcional (4^o R) son reactores de fase gaseosa (GPR). En consecuencia, para el presente proceso se usan al menos dos, preferentemente dos o tres o cuatro reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), un opcionalmente primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y, opcionalmente, un tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3) conectados en serie. Si resulta necesario, se coloca un reactor de polimerización previa antes del reactor de suspensión (SR).

En una realización, el segundo reactor (2^o R) puede ser un reactor en suspensión (SR). En esta realización, el primer reactor (1^{er} R) y el segundo reactor (2^o R) son reactores en suspensión (SR) y el tercer reactor (3^{er} R) y el cuarto reactor opcional (4^o R) son reactores de fase gaseosa (GPR).

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

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

Preferentemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO), como se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (1^{er} R), es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), puede ser de la siguiente manera:

- la temperatura se encuentra dentro del intervalo de 40 °C a 110 °C, preferentemente de entre 60 °C y 100 °C, como de 68 a 95 °C,
- la presión se encuentra dentro del intervalo de 2 MPa (20 bares) a 8 MPa (80 bares), preferentemente entre 3,5 MPa (35 bares) a 7 MPa (70 bares),
- el hidrógeno puede añadirse para el control de la masa molar de una manera conocida *per se*.

Posteriormente, la mezcla de reacción del primer reactor (1^{er} R) puede transferirse al segundo reactor opcional (2^o R), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-1), de modo que las condiciones son, preferentemente, las siguientes:

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

Si el primer reactor (1^o R) y el segundo reactor (2^o R) son reactores en suspensión, las condiciones en el segundo reactor (2^o R), es decir, el reactor en suspensión, son, preferentemente, similares al primer reactor (1^{er} R).

5 La condición en el tercer reactor (3^{er} R) y el cuarto reactor opcional (4^o R), preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y, opcionalmente en el tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3), es similar al segundo reactor (2^o R). Esto se aplica, preferentemente, en el caso de que el segundo reactor (2^o R) sea un reactor de fase gaseosa (GPR-1). En esta realización, las condiciones en el segundo reactor (2^o R), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-1), difieren, preferentemente, de las condiciones en el primer reactor (1^{er} R).

10 Si el primer reactor (1^o R) y el segundo reactor (2^o R) son reactores en suspensión, las condiciones en el tercer reactor (3^{er} R) y el cuarto reactor opcional (4^o R) son, preferentemente, las siguientes:

- la temperatura se encuentra dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente de entre 60 °C y 100 °C,
- la presión se encuentra dentro del intervalo de 0,5 MPa (5 bares) a 5 MPa (50 bares), preferentemente entre 1 MPa (10 bares) a 3,5 MPa (35 bares),
- el hidrógeno puede añadirse para el control de la masa molar de una manera conocida *per se*.

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

20 En una realización del proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO), el tiempo de residencia en el primer reactor (1^{er} R), es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), está en el intervalo de 0,2 a 4 horas, por ejemplo, de 0,3 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en los reactores de fase gaseosa será, generalmente de 0,2 a 6,0 horas, tal como de 0,5 a 4,0 horas.

25 Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor (1^{er} R), es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como en el reactor de bucle (LR), y/o como un modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

Preferentemente, el proceso comprende también una polimerización previa con el sistema de catalizador usado

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

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

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

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

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

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

60 Según la invención, el copolímero de propileno heterofásico (HECO), se obtiene mediante un proceso de polimerización secuencial, como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador. Se aprecia que no hay restricciones específicas con respecto al sistema catalítico siempre que se use un catalizador Ziegler-Natta. En cuanto a los sistemas de catalizador adecuados para preparar el copolímero de propileno heterofásico (HECO), se hace referencia a, por ejemplo, el documento WO2014/023603, el documento EP591224, el documento WO2012/007430, el documento EP2610271, el documento EP 261027 y el documento EP2610272, que se incorporan en el presente documento por referencia.

65

Composición de poliolefina (PO)

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

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

10 Por ejemplo, la composición de poliolefina (PO) comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) en una cantidad de 95 a 100 % en peso, preferentemente de 96 a 99,8 % en peso, basado en el peso total de la composición. Preferentemente, la composición de poliolefina (PO) comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) en una cantidad de 97 a 100 % en peso, preferentemente de 97 a 99,8 % en peso, basado en el peso total de la composición.

15 En una realización, la composición de poliolefina (PO) consiste en el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Opcionalmente, las inclusiones de la composición final de poliolefina (PO) también pueden contener la carga inorgánica (F); sin embargo, preferentemente, la carga inorgánica (F) forma inclusiones separadas dentro de la matriz, es decir, el homopolímero de propileno (HPP).

20 Además de los componentes poliméricos, la composición de poliolefina (PO) según la presente invención puede comprender una carga inorgánica (F), preferentemente en una cantidad de ≤ 5 % en peso, basado en el peso total de la composición. Se aprecia que la carga inorgánica (F) se puede seleccionar del grupo que consiste en talco, wollastonita, mica, tiza y mezclas de los mismos.

25 En una realización de la presente invención, la carga inorgánica (F) es talco.

La carga inorgánica (F) tiene, preferentemente, un tamaño promedio de partícula d_{50} en el intervalo de 0,5 a 20,0 μm , más preferentemente, en el intervalo de 0,5 a 15,0 μm , aún más preferentemente en el intervalo de 0,75 a 10,0 μm .

30 Normalmente, la carga inorgánica (F) tiene un tamaño de partícula de corte d_{95} [porcentaje en masa] igual o inferior a 25,0 μm , más preferentemente en el intervalo de 1,5 a 17,5 μm , aún más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 15,0 μm .

35 La composición de poliolefina (PO) tiene una buena fluidez, es decir, un índice de fluidez bastante bajo. Se aprecia así que la composición de poliolefina (PO) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min. Más específicamente, la composición de poliolefina (PO) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 18 a 30 g/10 min.

40 Es además preferente que la composición de poliolefina (PO) tenga un equilibrio rigidez/tenacidad excelente. Por lo tanto, es preferente que la composición de poliolefina (PO) muestre una buena tenacidad. Por consiguiente, se aprecia que la composición de poliolefina (PO) tiene una resistencia al impacto con entalla Charpy a +23 °C de ≥ 30 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 35 a 60 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 40 a 60 kJ/m².

45 Además, o como alternativa, la composición de poliolefina (PO) tiene una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 8 a 14 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 9 a 14 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 9 a 13 kJ/m².

50 Además, o como alternativa, la composición de poliolefina (PO) debe tener un buen módulo de tracción. Se prefiere que el módulo de tracción de la composición de poliolefina (PO) sea ≥ 750 MPa, más preferentemente en el intervalo de 750 a 1050 MPa, incluso más preferentemente de 800 a 1000 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 800 a 980 MPa y, de la forma más preferente, en el intervalo de 800 a 950 MPa.

55 Por tanto, la composición de poliolefina (PO) tiene, preferentemente,

- i) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 18 a 30 g/10 min y
- 60 ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa, más preferentemente en el intervalo de 750 a 1050 MPa, incluso más preferentemente de 800 a 1000 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 800 a 980 MPa y, de la forma más preferente, en el intervalo de 800 a 950 MPa, y/o
- iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C ≥ 30 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 35 a 60 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 40 a 60 kJ/m², y/o
- 65 iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 8 a 14 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 9 a 14 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo

de 9 a 13 kJ/m².

En una realización, la composición de poliolefina (PO) tiene

- 5 i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 18 a 30 g/10 min y
- ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa, más preferentemente en el intervalo de 750 a 1050 MPa, incluso más preferentemente de 800 a 1000 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 800 a 980 MPa y, de la forma más preferente, en el intervalo de 800 a 950 MPa, y
- 10 iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C ≥ 30 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 35 a 60 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 40 a 60 kJ/m², o
- iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 8 a 14 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 9 a 14 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 9 a 13 kJ/m².
- 15

Como alternativa, la composición de poliolefina (PO) tiene

- 20 i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 18 a 30 g/10 min y
- ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa, más preferentemente en el intervalo de 750 a 1050 MPa, incluso más preferentemente de 800 a 1000 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 800 a 980 MPa y, de la forma más preferente, en el intervalo de 800 a 950 MPa, y
- 25 iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C ≥ 30 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 35 a 60 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 40 a 60 kJ/m², y
- iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 8 a 14 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 9 a 14 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 9 a 13 kJ/m².
- 30

Como alternativa, la composición de poliolefina (PO) tiene

- 35 i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 18 a 30 g/10 min y
- ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa, más preferentemente en el intervalo de 750 a 1050 MPa, incluso más preferentemente de 800 a 1000 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 800 a 980 MPa y lo más preferentemente en el intervalo de 800 a 950 MPa, o
- 40 iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C ≥ 30 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 35 a 60 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 40 a 60 kJ/m², y
- iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 8 a 14 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 9 a 14 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 9 a 13 kJ/m².

45 Preferentemente, la composición de poliolefina (PO) tiene

- 50 i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 18 a 30 g/10 min y
- ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa, más preferentemente en el intervalo de 750 a 1050 MPa, incluso más preferentemente de 800 a 1000 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 800 a 980 MPa y, de la forma más preferente, en el intervalo de 800 a 950 MPa, y
- 55 iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C ≥ 30 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 30 a 60 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 35 a 60 kJ/m² y, de la forma más preferente, en el intervalo de 40 a 60 kJ/m², y
- iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C en el intervalo de 5 a 20 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 5 a 16 kJ/m², de la forma más preferente, en el intervalo de 6 a 13 kJ/m².

60 Para preparar la composición de poliolefina (PO), se puede usar un aparato convencional de mezcla o combinación, por ejemplo, una batidora Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una coamasadora Buss o una extrusora de doble husillo. La composición de poliolefina (PO) recuperada de la extrusora generalmente está en forma de gránulos. A continuación, estas pellas preferentemente se procesan adicionalmente, por ejemplo, por moldeo por inyección para generar artículos y productos de la composición de poliolefina (PO) de la invención.

65 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un proceso para la preparación de la composición de poliolefina (PO) que comprende las etapas de añadir el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y, opcionalmente, la carga inorgánica (F) a una extrusora (como se ha mencionado anteriormente) y extrusionar la misma

obteniendo de este modo dicha composición de poliolefina (PO).

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

La composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la invención se puede granular y mezclar usando cualquiera de los diversos métodos de combinación y mezcla bien conocidos y de uso habitual en la técnica de composición de resinas.

Artículos de automoción y usos de acuerdo con la invención

Se aprecia que el presente copolímero de propileno heterofásico (HECO) proporciona una combinación de buena fluidez con un excelente equilibrio de rigidez/tenacidad por debajo de la temperatura ambiente, preferentemente a composiciones de poliolefina preparadas a partir de las mismas.

Por consiguiente, cabe señalar que los artículos moldeados preparados a partir del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO) muestran una buena fluidez con un excelente equilibrio de rigidez/tenacidad por debajo de la temperatura ambiente.

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

- i) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, y
- ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa, y/o
- iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C ≥ 30 kJ/m², y/o
- iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m².

En una realización, la mejora se logra cuando la composición de poliolefina (PO) tiene

- i) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, y
- ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa, y
- iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C ≥ 30 kJ/m², o
- iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m².

Preferentemente, la mejora se logra cuando la composición de poliolefina (PO) tiene

- i) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, y
- ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa, y
- iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C ≥ 30 kJ/m², y
- iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m².

Con respecto a la definición del copolímero de propileno heterofásico (HECO), la composición de poliolefina (PO) y realizaciones preferidas de la misma, se hace referencia a las declaraciones proporcionadas anteriormente cuando se discuten los detalles técnicos del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y la composición de poliolefina (PO).

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO) es/son, preferentemente, parte de un artículo de automoción, preferentemente un artículo de automoción moldeado (por inyección), es decir, del artículo de automoción (interior o exterior). Por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO) es/son parte de una composición, que a su vez es parte del artículo de automoción, preferentemente, artículo de automoción moldeado (por inyección), es decir, del artículo de automoción (interior o exterior).

Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea parte de la composición de poliolefina (PO), que a su vez es parte del artículo de automoción, preferentemente, artículo de automoción moldeado (por inyección), es decir, del artículo de automoción (interior o exterior).

En vista de los muy buenos resultados obtenidos, la presente invención no solo se refiere al copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO), sino también a un artículo de automoción en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO) es parte de él.

En consecuencia, la presente invención se refiere adicionalmente a un artículo de automoción, que comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO).

5 Preferentemente, el artículo de automoción comprende la composición de poliolefina (PO), dicha composición de poliolefina (PO) comprende, preferentemente consiste en, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende

10 a) un homopolímero de propileno (HPP) que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 200 a 350 g/10 min, y
b) un copolímero elastomérico de propileno-etileno (E),

en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO)

15 (i) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min,

(ii) comprende una fracción soluble en xileno en frío (XCS) en una cantidad de 34 a 40 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO),

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

20 (iii) una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 2,8 a 3,8 dl/g, y
(iv) un contenido de etileno (EC) de 25 a 35 % en peso basado en el peso total de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

25 El término "artículo de automoción" usado en la presente invención indica que es un artículo tridimensional formado para el interior o el exterior de automóviles. Los artículos de automoción típicos son parachoques, paneles de la carrocería, paneles basculantes, paneles laterales, adornos interiores, auxiliares de escalón, alerones, parachoques, paneles de instrumentos y similares. El término "exterior" indica que el artículo no es parte del interior del automóvil, sino parte del exterior del automóvil. Por consiguiente, los artículos de automoción exteriores preferidos se seleccionan del grupo que consiste en parachoques, paneles laterales, auxiliares de escalón, paneles de la carrocería, guardabarros y alerones. En contraste con esto, el término "interior" indica que el artículo es parte del interior del automóvil pero no parte del exterior del automóvil. Por consiguiente, los artículos de automoción preferidos para el interior se seleccionan del grupo que consiste en paneles basculantes, paneles de instrumentos y adornos interiores.

35 Preferentemente, el artículo de automoción, es decir, el artículo de automoción exterior o interior, comprende igual o más de 50,0 % en peso, más preferentemente igual o más de 55,0 % en peso, aún más preferentemente igual o más del 70,0 % en peso, aún más preferentemente igual o más que del 80,0 % en peso, aún más preferentemente consiste en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO).

40 En una realización, el artículo de automoción, es decir, el artículo de automoción exterior o interior, comprende igual o más del 80,0 % en peso, más preferentemente igual o más del 90,0 % en peso, aún más preferentemente igual o más del 95,0 % en peso, aún más preferentemente igual o más del 99,0 % en peso, aún más preferentemente consiste en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y/o la composición de poliolefina (PO).

45 Para mezclar los componentes individuales de la presente composición de poliolefina (PO), un aparato convencional de mezcla o combinación, por ejemplo, una batidora Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una coamasadora Buss o una extrusora de doble husillo. Los materiales de polímero recuperados de la extrusora están normalmente en forma de pellas. A continuación, estas pellas preferentemente se procesan adicionalmente, por ejemplo, por moldeo por inyección para generar los artículos, es decir, los artículos de automoción (interiores o exteriores).

50 A continuación, la presente invención se describirá con más detalle mediante los siguientes ejemplos proporcionados.

Ejemplos

A. Métodos de medición

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

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

60 en la que

w(F1) es la fracción en peso de la primera fracción (F1), es decir, el producto del primer reactor (R1),
w(F2) es la fracción en peso de la segunda fracción (F2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor

- (R2),
 C(F1) es el contenido de comonomero [en % en peso] de la primera fracción (PP1), es decir, del producto del primer reactor (R1),
 C(R2) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),
 C(F2) es el contenido calculado de comonomero [en % en peso] de la segunda fracción (F2).

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

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

en la que

- w(F1) es la fracción en peso de la primera fracción (1), es decir, el producto del primer reactor (R1),
 w(F2) es la fracción en peso de la segunda fracción (F2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),
 XS(F1) es el contenido soluble en frío en xileno (XCS) [en % en peso] de la primera fracción (F1), es decir, del producto del primer reactor (R1),
 XS(R2) es el contenido soluble en frío en xileno (XCS) [en % en peso] del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),
 XS(F2) es el contenido calculado de soluble en xileno en frío (XCS) [en % en peso] de la segunda fracción (F2).

Cálculo del índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de la segunda fracción (F2):

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

en la que

- w(F1) es la fracción en peso de la primera fracción (F1), es decir, el producto del primer reactor (R1),
 w(F2) es la fracción en peso de la segunda fracción (F2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),
 MFR(F1) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] de la primera fracción (F1), es decir, del producto del primer reactor (R1),
 MFR(R2) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),
 MFR(F2) es el índice de fluidez calculado MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] de la segunda fracción (F2).

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

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

en la que

- w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción (1) y la segunda fracción (F2),
 w(F3) es la fracción en peso de la tercera fracción (F3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
 C(R2) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),
 C(R3) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2) y la tercera fracción (F3),
 C(F3) es el contenido calculado de comonomero [en % en peso] de la tercera fracción (F3).

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

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

en la que

- w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),
 w(F3) es la fracción en peso de la tercera fracción (F3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
 XS(R2) es el contenido soluble en frío en xileno (XCS) [en % en peso] del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),
 XS(R3) es el contenido de soluble en xileno en frío (XCS) [en % en peso] del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2), y la tercera fracción (F3),
 XS(F3) es el contenido calculado de soluble en xileno en frío (XCS) [en % en peso] de la tercera fracción (F3).

10 **Cálculo** del índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de la tercera fracción (F3):

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

en la que

- 15 w(R2) es la fracción en peso del segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),
 w(F3) es la fracción en peso de la tercera fracción (F3), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
 MFR(R2) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] del producto del segundo reactor (R2), es decir, de la mezcla de la primera fracción (F1) y la segunda fracción (F2),
 MFR(R3) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10min] del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2) y la tercera fracción (F3),
 MFR(F3) es el índice de fluidez calculado MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] de la tercera fracción (F3).

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

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

en la que

- 30 w(R3) es la fracción en peso del tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2) y la cuarta fracción (F3),
 w(F4) es la fracción en peso de la cuarta fracción (F4), es decir, del polímero producido en el cuarto reactor (R4),
 C(R3) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto del tercer reactor (R3), es decir, de la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2) y la tercera fracción (F3),
 C(R4) es el contenido de comonomero [en % en peso] del producto obtenido en el cuarto reactor (R4), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2), la tercera fracción (F3) y la cuarta fracción (F4),
 C(F4) es el contenido calculado de comonomero [en % en peso] de la cuarta fracción (F4).

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

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

45 en la que

- w(R3) es la fracción en peso del tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2) y la tercera fracción (F3),
 w(F4) es la fracción en peso de la cuarta fracción (F4), es decir, del polímero producido en el cuarto reactor (R4),
 XS(R3) es el contenido de soluble en xileno en frío (XCS) [en % en peso] del producto del tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2), y la tercera fracción (F3),
 XS(R4) es el contenido de soluble en xileno en frío (XCS) [en % en peso] del producto obtenido en el cuarto reactor (R4), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2), la tercera fracción (F3) y la cuarta fracción,
 XS(F4) es el contenido calculado de soluble en xileno en frío (XCS) [en % en peso] de la cuarta fracción (F4).

Cálculo del índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de la cuarta fracción (F4):

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

en la que

- 5 $w(R3)$ es la fracción en peso del tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2) y la tercera fracción (F3),
 $w(F4)$ es la fracción en peso de la cuarta fracción (F4), es decir, del polímero producido en el cuarto reactor (R4),
 $\text{MFR}(R3)$ es el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) [en g/10min] del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2) y la tercera fracción (F3),
10 $\text{MFR}(R4)$ es el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) [en g/10min] del producto obtenido en el cuarto reactor (R4), es decir, la mezcla de la primera fracción (F1), la segunda fracción (F2), la tercera fracción (F3) y la cuarta fracción (F4),
 $\text{MFR}(F4)$ es el índice de fluidez calculado MFR_2 (230 °C) [en g/10 min] de la cuarta fracción (F4).

15 Mediciones por espectroscopia de RMN:

Los espectros de RMN ^{13}C de los polipropilenos se registraron en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130 °C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno- d_6 (90/10 en p/p). En cuanto al análisis de pentadas, la asignación se realiza de acuerdo con los métodos descritos en la literatura: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō y T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988)) y Chujo R, et al, Polymer 35 339 (1994).

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

25 Cuantificación del contenido de comonomero por espectroscopia FTIR

El contenido de comonomero se determina mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier cuantitativa (FTIR) después de la asignación básica calibrada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) ^{13}C cuantitativa de una manera bien conocida en la técnica. Las películas delgadas se prensan a un grosor de entre 100-500 μm y los espectros se registran en modo de transmisión. De manera específica, el contenido de etileno de un copolímero de polipropileno-co-etileno se determina utilizando el área de pico corregida según el valor basal de las bandas cuantitativas encontradas en 720-722 y 730-733 cm^{-1} . De manera específica, el contenido de buteno o hexeno de un copolímero de polietileno se determina utilizando el área de pico corregida respecto al valor basal de las bandas cuantitativas encontradas a 1377-1379 cm^{-1} . Se obtienen resultados cuantitativos basados en la referencia al espesor de la película.

La **densidad** se mide de acuerdo con la norma ISO 1183-187. La preparación de la muestra se realizó mediante moldeo por compresión de acuerdo con la norma ISO 1872-2:2007.

40 **MFR_2 (230 °C)** se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

MFR_2 (190 °C) se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga).

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

Fracción soluble en frío de xileno (XCS % en peso): El contenido de solubles en frío en xileno (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; 1ª edición; 01-07-2005. La parte que permanece insoluble es la fracción insoluble en frío den xileno (XCI).

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

55 Asimismo, la entalpía de fusión y de cristalización (H_m y H_c) se midieron mediante el método DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-1.

60 El **peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio en peso (M_w) y la distribución de peso molecular (MWD)** se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método: El peso molecular promedio en peso M_w y la distribución de peso molecular (MWD = M_w/M_n en la que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se miden mediante un método basado en la norma ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Un instrumento GPCV 2000 Waters Alliance, equipado con un detector de índice de refracción y un viscosímetro en línea, se usó con 3 columnas TSK de gel (GMHXL-HT) a través de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol) como

disolvente a 145 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5 µl de una solución de muestra por análisis. El conjunto de columna se calibró usando una calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno amplios bien caracterizados. Se prepararon todas las muestras mediante la disolución de 5 - 10 mg de polímero en 10 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (igual que en la fase móvil) y su mantenimiento durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

La **mediana del tamaño de partícula d₅₀ (sedimentación)** se calcula a partir de la distribución del tamaño de partícula [porcentaje de masa] como se determina por sedimentación gravitacional de líquido según la norma ISO 13317-3 (Sedigraph).

Módulo de tracción; La tensión de tracción en la rotura se midió de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad del cabezal transversal = 50 mm/min; 23 °C) usando las muestras para ensayo moldeadas por inyección, tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, 4 mm de espesor).

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

Ensayo de impacto Charpy: La resistencia al impacto con entalla Charpy (Charpy NIS) se mide de acuerdo con la norma ISO 179-1/1eA/DIN 53453 a 23 °C, -20 °C y -30 °C, usando muestras de ensayo de barras moldeadas por inyección de 80x10x4 mm³ preparadas de acuerdo con la norma ISO 294-1:1996.

Contracción (SH) radial; Contracción (SH) tangencial, se determinaron en los discos circulares moldeados por inyección de centro acotado (diámetro 180 mm, espesor de 3 mm, que tiene un ángulo de flujo de 355° y un corte de 5°). Se moldean dos muestras aplicando dos tiempos de presión de retención diferentes (10 s y 20 s, respectivamente). La temperatura de fusión en el acotamiento es de 260 °C y la velocidad frontal del flujo promedio en el molde de 100 mm/s. Temperatura de herramienta: 40 °C, contrapresión: 60 MPa (600 bares).

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

El **tamaño de partícula de corte d₉₅** (Sedimentación) se calcula a partir de la distribución del tamaño de partícula [porcentaje de masa] como se determina por sedimentación de líquido gravitacional de acuerdo con la norma ISO 13317-3 (Sedigraph).

2. Ejemplos

Todos los polímeros se produjeron en una planta piloto de Borstar con un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle de suspensión y tres reactores de fase gaseosa. El catalizador utilizado en el proceso de polimerización para el ejemplo de la invención fue el catalizador BCF55P disponible comercialmente (1,8 % en peso de catalizador de Ti-Ziegler-Natta como se describe en el documento EP 591 224) de Borealis AG con trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador y dietilaminotrietoxisilano [Si(OCH₂CH₃)₃(N(CH₂CH₃)₂)] (donante U) o dicitlopentil dimetoxisilano (donante D). La preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende el homopolímero de propileno (HPP) y el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E) que incluye la relación aluminio/donante se describe en la siguiente Tabla 1. La Tabla 1 también indica las condiciones de preparación para los ejemplos comparativos (CE).

La Tabla 2 resume los perfiles de propiedad de los copolímeros de propileno heterofásicos de la invención (HECO) y los ejemplos comparativos (CE).

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

		HECO1	HECO2	HECO3	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6
Donador		U	U	U	D	U	D	D	U	D
TEAL/D	[mol/mol]	5	5	8	13	11	13	13	5	13
Matriz										
división	[% en peso]	64	65	62	67	66	66	64	65	61
MFR ₂	[g/10min]	256	257	300	77	185	186	189	283	63

(continuación)

		HECO1	HECO2	HECO3	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6
E										
división	[% en peso]	36	35	38	33	34	34	36	35	39
relación de H2/C3	[mol/kmol]	74	74	50	140	90	130:160*	130:160*	80	140
relación de C2/C3	[mol/kmol]	230	230	235	555	460	300	300	256:225*	555

*: bimodal

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

Ejemplo		HECO1	HECO2	HECO3	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6
Matriz	[% en peso]	63,9	65,3	63,0	72,5	70,7	70,0	68,7	70,2	65,0
MFR ₂ Matriz	[g/10min]	256	258	300	77	185	186	189	283	63
XCS	[% en peso]	36,1	34,7	37,0	27,5	29,3	30,0	31,3	29,8	35,0
IV (XCS)	[dl/g]	2,9	2,9	3,6	3,3	3,1	3,5	3,5	3,3	3,1
C2 (XCS)	[% en peso]	32,2	32,2	32,0	40,6	42,7	30	30	31,0	40,0
MFR _{2total}	[g/10min]	27,1	28,1	21,0	20,5	44,8	26,6	21,3	27,6	13
C2 total	[% en peso]	15,3	14,9	16	11#	13#	9#	9#	9#	15#
Módulo de tracción	[MPa]	885	911	826	1203	1090	1046	990	1008	856
Tensión de tracción en la rotura	[%]	40	35	38	46	24	179	336	109	221
Módulo de flexión	[MPa]	nd	nd	770,6	1018	920	869	824	nd	nd
Charpy NIS +23 °C	[kJ/m ²]	52,5	54,0	42,5	16,2	29,4	57,2	60,9	50,8	68,7
Charpy NIS - 20 °C	[kJ/m ²]	10,1	9,8	11,4	6,8	7,2	5,4	6,0	6,5	13,5
SH radial	[%]	1,77	1,65	1,67	1,65	1,68	1,62	1,60	1,70	1,55
SH tangencial	[%]	1,45	1,51	1,58	1,52	1,53	1,46	1,43	1,56	1,33

nd: no determinado
#: se calcularon los valores

- 5 En contraste con los ejemplos comparativos, los materiales de la invención HECO1, HECO2 y HECO3 proporcionan una excelente combinación de propiedades mecánicas. En particular, se puede deducir que los copolímeros de propileno heterofásicos inventivos (HECO) proporcionan buena fluidez en combinación con un excelente equilibrio de rigidez/tenacidad por debajo de la temperatura ambiente.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende
- 5 a) un homopolímero de propileno (HPP) que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 200 a 350 g/10 min, y
b) un copolímero elastomérico de propileno-etileno (E),
- 10 en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO)
- (i) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min,
(ii) comprende una fracción soluble en xileno en frío (XCS) en una cantidad de 34 a 40 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO),
15 en donde además la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
(iii) una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 2,8 a 3,8 dl/g medido de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1, y
20 (iv) un contenido de etileno (EC) de 25 a 35 % en peso, basado en el peso total de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).
2. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el homopolímero de propileno (HPP) es unimodal con respecto al índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 y/o tiene un contenido soluble en xileno en frío (XCS) no superior al 5 % en peso.
- 25 3. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de etileno (EC-HECO) del 8 al 17 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO).
- 30 4. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) es unimodal con respecto al contenido de etileno (EC) y/o unimodal con respecto a la distribución de peso molecular (MWD).
- 35 5. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO) al homopolímero de polipropileno (HPP) [HECO/HPP] es de 3,0:1,0 a 1,0:1,0.
- 40 6. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) está α -nucleado, es decir, comprende un agente α -nucleante.
7. Composición de poliolefina (PO) que comprende ≥ 95 % en peso, basado en el peso total de la composición, del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 45 8. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la composición comprende una carga inorgánica (F), preferentemente, la carga se selecciona del grupo que consiste en talco, wollastonita, mica, tiza y mezclas de los mismos.
9. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en donde la composición tiene
- 50 i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, y
ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa medido de acuerdo con la norma ISO 527-2, y/o
iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m² medida según la norma ISO 179-1/1eA, y/o
iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m² medida de acuerdo con la norma ISO 179-1/1eA.
- 55 10. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la composición tiene
- i) un módulo de tracción en el intervalo de 750 a 1050 MPa medido de acuerdo con la norma ISO 527-2, y/o
60 ii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C en el intervalo de 30 a 60 kJ/m² medido de acuerdo con la norma ISO 179-1/1eA, y/o
iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C en el intervalo de 8 a 14 kJ/m² medido de acuerdo con la norma ISO 179-1/1eA.
- 65 11. Artículo de automoción que comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6 y/o la composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una

ES 2 745 705 T3

cualquiera de las reivindicaciones anteriores 7 a 10.

5 12. Artículo de automoción de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el artículo de automoción es un artículo de automoción exterior o interior seleccionado de entre parachoques, paneles de la carrocería, paneles basculantes, paneles laterales, adornos interiores, auxiliares de escalón, alerones, guardabarros y paneles de instrumentos.

10 13. Procedimiento para la preparación de una composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 7 a 10, extruyendo el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y la carga inorgánica opcional (F) en una extrusora.

15 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene produciendo el homopolímero de propileno (HPP) en al menos un reactor, transfiriendo dicho homopolímero de propileno (HPP) en al menos un reactor posterior, donde en presencia del homopolímero de propileno (HPP) se produce el copolímero elastomérico de propileno-etileno (E).

20 15. Uso del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6 para mejorar las propiedades mecánicas de una composición de poliolefina (PO), en donde la mejora se logra cuando la composición tiene

- 25
- i) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 35 g/10 min, y
 - ii) un módulo de tracción de ≥ 750 MPa medido de acuerdo con la norma ISO 527-2, y/o
 - iii) una resistencia al impacto con entalla Charpy a 23 °C de ≥ 30 kJ/m² medida según la norma ISO 179-1/1eA, y/o
 - iv) una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20 °C de ≥ 8 kJ/m² medida de acuerdo con la norma ISO 179-1/1eA.