

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 748**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2017 PCT/EP2017/051718**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.08.2017 WO17129721**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2017 E 17701516 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3408328**

54 Título: **Copolímero de propileno heterofásico con baja contracción**

30 Prioridad:

29.01.2016 EP 16153368

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

08.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRESTENBERGER, GEORG;
MILEVA, DANIELA;
KAHLEN, SUSANNE y
SHUTOV, PAVEL**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 772 748 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

Copolímero de propileno heterofásico con baja contracción

5 La presente invención se refiere a un nuevo copolímero de propileno heterofásico con baja contracción.

En la industria del automóvil existe una reciente demanda hacia la reducción de peso y mejora en la estabilidad dimensional de las partes finales. En consecuencia, varias aplicaciones automotrices, como parachoques o revestimientos de puertas, están hechas de materiales avanzados de polipropileno. Estos materiales de polipropileno
10 suelen ser copolímeros de propileno polipropileno heterofásicos, donde un polipropileno (semi)cristalino forma la fase continua en la que se dispersa un copolímero de propileno elastomérico.

La contracción de grandes piezas automotrices es muy perjudicial. Por consiguiente, existe una fuerte demanda en la industria de automoción para descubrir componentes de polímero con una característica de baja contracción. Por ejemplo, es deseable en la actualidad una reducción de la contracción de menos de 0,8 %. Además, también es de gran interés un coeficiente muy bajo de expansión térmica cuando los plásticos se combinan con metales. Uno de los conceptos tradicionales para reducir estos parámetros es añadir un segundo componente tal como una carga inorgánica o plastómero. Sin embargo, las concentraciones más altas de cargas inorgánicas no son deseables debido al incremento de peso y a que el elastómero externo puede ser muy costoso. Además de la buena estabilidad
15 dimensional, el comportamiento dúctil a temperaturas frías y la alta rigidez en condiciones ambientales son otros requisitos necesarios para los materiales de copolímero de propileno heterofásico avanzados. El cumplimiento del perfil de material termomecánico y de estabilidad dimensional completo ha sido siempre un desafío debido a los efectos antagónicos de las propiedades particulares.

25 El documento EP 2 154 194 A1 divulga una composición de polipropileno heterofásico que tiene una contracción en la dirección longitudinal de menos de 0,5 % y una densidad de menos de 910 kg/m³.

El documento WO 2008/061843 A1 divulga composiciones de poliolefina que comprenden un componente de polímero de propileno seleccionado de homopolímeros de propileno y copolímeros aleatorios de propileno que
30 contienen etileno y/u otras alfa-olefinas como comonomeros, y un copolímero de etileno con alfa-olefinas con C₄-C₁₀.

El documento EP 2 426 171 A1 divulga una resina de polipropileno heterofásico que comprende una matriz de homopolímero de polipropileno cristalino (A) y una fase de copolímero de propileno/etileno o propileno/alfa-olefina amorfa (B) dispersa dentro de la matriz, en la que la resina de polipropileno heterofásico tiene un índice de fluidez MFR₂ de acuerdo con la norma ISO 1133 a 230 °C/2,16 kg de 25 a menos de 100 g/10min y una fracción insoluble en p-xileno a 25 °C (XCU) con una viscosidad intrínseca de menos de 1,1 dl/g, determinada de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1 y -3, y un punto de fusión de más de 150 °C, y una fracción soluble en p-xileno a 25 °C (XCS) que tiene un contenido de etileno y/o alfa-olefina de 40 a 70 % en peso y que no muestra un punto de fusión en un análisis de DSC en el intervalo entre 0 y 300 °C.
40

Así, el objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo copolímero de propileno heterofásico que tenga una baja contracción, un bajo coeficiente de expansión térmica lineal y al mismo tiempo que conserve buenas propiedades mecánicas, como una alta resistencia al impacto.

45 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende

50 (a) un polipropileno (PP) (semi)cristalino que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40 a 120 g/10min; y
(b) un copolímero de propileno elastomérico (ESC) dispersado en dicho polipropileno (PP) (semi)cristalino

en el que dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

55 (i) una fracción soluble en frío en xileno (XCS) en el intervalo de 22 a 64 % en peso, preferentemente en el intervalo de 25 a 64 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 28 a 64 % en peso;
(ii) un contenido de comonomero en el intervalo de 30,0 a 75,0 % en moles; y
(iii) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 70 g/10 min y
60

en el que además la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 1,30 a 2,20 dl/g y en el que además la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 1,05 a 1,45 dl/g.
65

Las siguientes realizaciones preferidas se aplican a la realización como se definió anteriormente.

Preferentemente la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de comonomero, preferentemente el contenido de etileno, en el intervalo de 40,0 a 75,0 % en moles y/o el copolímero de propileno heterofásico (HECO) cumple con la inecuación (1)

5

$$\frac{C2(XCS)}{C2(T)} \leq 2,5 \quad (1)$$

en la que

10 C2 (XCS) es el contenido de comonomero, preferentemente el contenido de etileno, de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) [en % en moles de la fracción soluble en frío en xileno (XCS)];

C2 (T) es el contenido de comonomero, preferentemente el contenido de etileno, del copolímero de propileno heterofásico (HECO) [en % en moles del copolímero de propileno heterofásico (HECO)].

15 Más preferentemente los comonomeros del copolímero de propileno heterofásico (HECO) son etileno y/o una α -olefina C₄ a C₈ y/o los comonomeros de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) son etileno y/o una α -olefina C₄ a C₈.

20 En una realización preferida, la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,20 a 2,00 dl/g y/o el copolímero de propileno heterofásico (HECO) cumple con la inecuación (2)

$$\frac{MFR(M)}{MFR(T)} \leq 5,0 \quad (3)$$

25 en la que

MFR (M) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 (g/10min) del polipropileno (PP) (semi)cristalino;

30 MFR (T) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 (g/10 min) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Aún más preferentemente el copolímero de propileno heterofásico (HECO) cumple con la inecuación (2)

$$0,80 \leq \frac{IV(XCS)}{IV(XCI)} \leq 2,00 \quad (2)$$

35

en la que

IV (XCS) es la viscosidad intrínseca (IV) [dl/g] de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), y

40 IV (XCI) es la viscosidad intrínseca (IV) [dl/g] de la fracción insoluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Se prefiere además que el polipropileno (PP) (semi)cristalino sea un homopolímero de polipropileno (H-PP) (semi)cristalino que tenga preferentemente una fracción soluble en frío en xileno (XCS) de menos de 4,5 % en peso y/o el copolímero de polipropileno elastomérico (ESC) sea un caucho etileno-propileno (EPR).

45

Es especialmente preferido que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención tenga

50 (a) una resistencia al impacto a +23 °C de al menos 10 kJ/m²;
y/o

(b) un coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE) determinado en un intervalo de temperatura desde -30 hasta +80 °C de no más de 92 μ m/mK;

55 y/o

(c) una contracción en el flujo (60x60x2 mm) de menos de 0,50 %;
y/o

60 (d) una contracción a través del flujo (60x60x2 mm) de menos de 0,70 %.

La invención se refiere además a un artículo de automoción que comprende un copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención, en el que preferiblemente el artículo de automoción es un artículo de automoción exterior.

Adicionalmente, la invención se refiere además a un proceso para la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene produciendo el polipropileno (PP) (semi)cristalino en una primera zona de reacción que comprende al menos un reactor, transfiriendo dicho polipropileno (PP) (semi)cristalino a una zona de reacción posterior que comprende al menos un reactor, donde en presencia del polipropileno (PP) (semi)cristalino se produce el copolímero de propileno elastomérico (ESC).

A continuación, la invención se define con más detalle.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO)

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención comprende un polipropileno (PP) semi(cristalino) como una matriz en la cual está dispersado un copolímero de polipropileno elastomérico (ESC). La expresión "copolímero de propileno heterofásico" o "heterofásico" como se usa en la presente invención indica que el copolímero de propileno elastomérico (ESC) está dispersado (finamente) en el polipropileno (PP) (semi)cristalino. En otras palabras, el polipropileno (PP) (semi)cristalino constituye una matriz en la que el copolímero de propileno elastomérico (ESC) forma inclusiones en la matriz, es decir, en el polipropileno (PP) (semi)cristalino. De este modo, la matriz de contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (ESC). El término "inclusión" de acuerdo con esta invención indicará preferiblemente que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro de la composición heterofásica (HECO), siendo dichas inclusiones, por ejemplo, visibles por medio de microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico dinámomecánico (DMTA). Específicamente, en el DMTA, la presencia de una estructura multifásica puede identificarse mediante la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 15 a 70 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 18 a 50 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 18 a 40 g/10 min.

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

(a) una resistencia al impacto a +23 °C de al menos 10 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 10 a 60 kJ/m², como en el intervalo de 10 a 55 kJ/m².

y/o

(b) una resistencia al impacto a -20 °C de al menos 4 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 4 a 60 kJ/m², como en el intervalo de 4 a 55 kJ/m².

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

(a) una contracción en el flujo (60x60x2 mm) de menos de 0,50 %, más preferentemente en el intervalo de 0 a 0,50 %, aún más preferentemente en el intervalo de 0 a 0,30 %, todavía más preferentemente en el intervalo de 0 a 0,25 %;

y/o

(b) una contracción a través del flujo (60x60x2 mm) de menos de 0,70 %, más preferentemente en el intervalo de 0 a 0,70 %, aún más preferentemente en el intervalo de 0 a 0,65 %, todavía más preferentemente en el intervalo de 0 a 0,60 %.

Adicionalmente o como alternativa al párrafo anterior el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención tiene un coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE) determinado en un intervalo de temperatura de -30 a +80 °C de no más de 92 µm/mK, más preferentemente en el intervalo de 40 a 92 µm/mK, todavía más preferentemente en el intervalo de 50 a 90 µm/mK, como en el intervalo de 55 a 88 µm/mK.

Como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención comprende

(a) un polipropileno (PP) (semi)cristalino como la matriz (M) y

(b) un copolímero de propileno elastomérico (ESC).

Preferentemente la relación en peso entre el polipropileno (PP) (semi)cristalino y el copolímero de propileno elastomérico (ESC) [PP/ESC] del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 75/25 a 45/55, más preferentemente en el intervalo de 70/30 a 48/52, aún más preferentemente en el intervalo de 66/34 a 49/51.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención tiene un contenido de comonomero, preferentemente un contenido de etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂, más preferentemente el contenido de etileno, en el

ES 2 772 748 T3

intervalo de 30,0 a 75,0 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo de 30,0 a 65,0 % en moles, todavía más preferentemente en el intervalo de 30,0 a 60,0 % en moles, como de 30,0 a 55,0 % en moles.

5 Además, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención tiene una fracción soluble en frío en xileno (XCS) (25 °C) en el intervalo de 22 a 64 % en peso, preferentemente en el intervalo de 25 a 64 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 28 a 64 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 29 a 60 % en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de 30 a 55 % en peso.

10 El contenido de comonomero, preferentemente el contenido de etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂, más preferentemente el contenido de etileno, de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 35,0 a 75,0 % en moles, preferentemente en el intervalo de 40,0 a 75,0 % en moles, más preferentemente en el intervalo de 45,0 a 73,0 % en moles, más preferentemente en el intervalo de 48,0 a 65,0 % en moles.

15 Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) cumpla con la inecuación (1), más preferentemente con la inecuación (1a), aún más preferentemente con la inecuación (1b), todavía más preferentemente con la inecuación (1c),

$$\frac{C2(XCS)}{C2(T)} \leq 2,5 \quad (1)$$

20

$$1,0 \leq \frac{C2(XCS)}{C2(T)} \leq 2,5 \quad (1a)$$

$$1,2 \leq \frac{C2(XCS)}{C2(T)} \leq 2,4 \quad (1b)$$

25

$$1,4 \leq \frac{C2(XCS)}{C2(T)} \leq 2,3 \quad (1c)$$

en la que

30 C2 (XCS) es el contenido de comonomero, preferentemente el contenido de etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂, más preferentemente el contenido de etileno, de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) [en % en moles de la fracción soluble en frío en xileno (XCS)];

C2 (T) es el contenido de comonomero, preferentemente el contenido de etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂, más preferentemente el contenido de etileno, del copolímero de propileno heterofásico (HECO) [en % en moles del copolímero de propileno heterofásico (HECO)].

35

La viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 1,30 a 2,20 dl/g, preferentemente en el intervalo de 1,30 a 1,90 dl/g. En una realización especialmente preferida la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 1,30 a 2,00 dl/g, preferentemente en el intervalo de 1,30 a 1,90 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 1,30 a 1,80 dl/g.

40

Además se prefiere que la fracción insoluble de xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,05 a 1,45 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 1,10 a 1,42 dl/g, todavía más preferentemente en el intervalo de 1,15 a 1,41 dl/g.

45

Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) cumpla con la inecuación (2), más preferentemente con la inecuación (2a), aún más preferentemente con la inecuación (2b), todavía más preferentemente con la inecuación (2c)

50

$$0,80 \leq \frac{IV(XCS)}{IV(XCI)} \leq 2,00 \quad (2)$$

$$0,85 \leq \frac{IV(XCS)}{IV(XCI)} \leq 1,80 \quad (2a)$$

$$0,90 \leq \frac{IV(XCS)}{IV(XCI)} \leq 1,70 \quad (2b)$$

55

$$0,91 \leq \frac{IV(XCS)}{IV(XCI)} \leq 1,60 \quad (2c)$$

en la que

60 IV (XCS) es la viscosidad intrínseca (IV) [dl/g] de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), y

IV (XCI) es la viscosidad intrínseca (IV) [dl/g] de la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

5 El polipropileno (PP) (semi)cristalino es preferentemente un copolímero de polipropileno aleatorio (R-PP) (semi)cristalino o un homopolímero de polipropileno (H-PP) (semi)cristalino, prefiriéndose especialmente este último.

10 La expresión "homopolímero de propileno" usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste, sustancialmente, es decir, en más de 99,70 % en moles, aún más preferentemente de al menos 99,80 % en moles, de unidades propileno. En una realización preferida en el homopolímero de propileno solo son detectables las unidades de propileno.

15 En el caso de que el polipropileno (PP) (semi)cristalino sea un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semi)cristalino, se entiende que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semi)cristalino comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y α -olefinas C_4 to C_{12} , en particular, etileno y/o α -olefinas C_4 a C_8 , por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semi)cristalino de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semi)cristalino de esta invención comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semi)cristalino comprende unidades derivables de etileno y/o propileno solamente.

25 Adicionalmente, se entiende que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semi)cristalino tiene preferentemente un contenido de comonómeros en el intervalo de más de 0,30 a 3,0 % en moles, más preferentemente en el intervalo de más de 0,35 a 2,5 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo de 0,40 a 2,0 % en moles.

30 El término "aleatorio" indica en la presente invención que los comonómeros de los copolímeros de propileno aleatorios (semi)cristalinos se distribuyen aleatoriamente dentro del copolímero de propileno. El término aleatorio se entiende en los términos de la IUPAC (Glosario de términos básicos en la ciencia de polímeros; Recomendaciones de la IUPAC 1996).

35 Como se explicará a continuación, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede producirse mezclando el polipropileno (PP) (semi)cristalino y el copolímero de propileno elastomérico (ESC). Sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produzca en un proceso de etapas secuenciales, utilizando reactores en una configuración en serie y operando en diferentes condiciones de reacción. Normalmente, el polipropileno (PP) (semi)cristalino se produce en un primer sistema de reactor que comprende al menos un reactor y posteriormente el copolímero de propileno elastomérico (ESC) en un segundo sistema de reactor que comprende al menos un reactor.

40 De acuerdo con esta invención, el polipropileno (PP) (semi)cristalino, como el homopolímero de propileno (H-PP) (semi)cristalino, tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de 40 a 120 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 41 a 110 g/10 min, aún más preferentemente de 42 a 110 g/10 min, como en el intervalo de 44 a 95 g/10 min.

45 Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) cumpla con la inecuación (3), más preferentemente con la inecuación (3a), aún más preferentemente con la inecuación (3b), todavía más preferentemente con la inecuación (3c),

$$\frac{MFR(M)}{MFR(T)} \leq 5,0 \quad (3)$$

50 $1,0 \leq \frac{MFR(M)}{MFR(T)} \leq 5,0 \quad (3a)$

$$1,2 \leq \frac{MFR(M)}{MFR(T)} \leq 4,0 \quad (3b)$$

55 $1,3 \leq \frac{MFR(M)}{MFR(T)} \leq 3,5 \quad (3c)$

en la que

60 MFR (M) es el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 (g/10min) del polipropileno (PP) (semi)cristalino;

MFR (T) es el índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 (g/10 min) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

El término "(semi)cristalino" indica en la presente invención que el polímero no es amorfo. Por consiguiente, se

prefiere que el polipropileno PP (semi)cristalino de acuerdo con esta invención tenga una fracción soluble en xileno (XCS) de no más del 10 % en peso, en el caso de un homopolímero de propileno (H-PP) (semi)cristalino, la fracción soluble en xileno (XCS) es incluso inferior, es decir, no más de 6,0 % en peso, más preferentemente no más de 4,5 % en peso, como no más 3,5 % en peso.

5 Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP) (semi)cristalino tenga una fracción soluble en xileno (XCS) de menos de 5,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 4,5, como en el intervalo de 1,0 a 2,8 % en peso.

10 El segundo componente del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el copolímero de propileno elastomérico (ESC).

Preferentemente dicho copolímero de propileno elastomérico (ESC) comprende unidades derivadas de

- 15 - propileno y
- etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} .

El copolímero de propileno elastomérico (ESC) comprende, preferentemente consiste en, unidades derivables de (i) propileno y (ii) etileno y/o al menos otra α -olefina C_4 a C_{12} , como α -olefina C_4 a C_{10} , más preferentemente unidades derivables de (i) propileno y (ii) etileno y/o al menos otra α -olefina selecciona entre el grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. El copolímero de propileno elastomérico (ESC) puede contener adicionalmente unidades derivadas de un dieno conjugado, como butadieno o un dieno no conjugado, sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno elastomérico (ESC) consista en unidades derivables de (i) propileno y (ii) etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} solo. Dienos no conjugados apropiados, si se usan, incluyen dienos acíclicos de cadena lineal y cadena ramificada, tales como 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-octadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno y los isómeros mezclados de dihidro-mirceno y dihidro-ocimeno, y dienos alicíclicos de un solo anillo, tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 4-vinil ciclohexeno, 1-alil-4-isopropiliden ciclohexano, 3-alil ciclopenteno, 4-ciclohexano y 1-isopropenil-4-(4-butenil) ciclohexano.

30 Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (ESC) comprende al menos unidades derivables de propileno y etileno y puede comprender otras unidades derivables de otra α -olefina como se ha definido en el párrafo previo. Sin embargo, se prefiere en particular que el copolímero de propileno elastomérico (ESC) comprenda unidades derivables de propileno y etileno y opcionalmente un dieno conjugado, como butadieno o un dieno no conjugado, como se define en el párrafo anterior, como 1,4-hexadieno. Por lo tanto, es especialmente preferido un polímero de monómero de dieno no conjugado de etileno y propileno (EPDM) y/o un caucho etileno-propileno (EPR) como copolímero de propileno elastomérico (ESC), prefiriéndose especialmente este último.

40 Como se ha mencionado anteriormente el copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede producirse mezclando el polipropileno (PP) (semi)cristalino y el copolímero de propileno elastomérico (ESC). Sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produzca en un proceso de etapas secuenciales, utilizando por ejemplo reactores en una configuración en serie y operando en diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico puede tener su propia distribución de peso molecular y/o distribución de contenido de comonómero.

45 el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se puede producir en un reactor en diferentes condiciones, por ejemplo, primero en condiciones en masa y posteriormente en condiciones gaseosas. El reactor puede ser, por ejemplo, un reactor discontinuo.

50 El copolímero de propileno heterofásico (HECO) también se puede obtener produciendo el polipropileno (PP) (semi)cristalino en una primera zona de reacción que comprende al menos un reactor, transfiriendo dicho polipropileno (PP) (semi)cristalino a una zona de reacción posterior que comprende al menos un reactor, donde en presencia del polipropileno (PP) (semi)cristalino se produce el copolímero de propileno elastomérico (ESC).

55 Por lo tanto, de acuerdo con una realización el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención se produce en un proceso de polimerización secuencial, es decir, en un proceso multi-etapa, conocido en la técnica, en el que el polipropileno (PP) (semi)cristalino se produce al menos en un reactor de suspensión, preferiblemente en un reactor de suspensión y opcionalmente en un reactor de fase gaseosa posterior, y posteriormente el copolímero de propileno elastomérico (ESC) se produce al menos en uno, es decir, uno o dos, reactor(es) de fase gaseosa.

60 En consecuencia, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produzca en un proceso de polimerización que comprende las etapas de

65 (a) polimerizar propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} en un reactor en condiciones en masa obteniendo el polipropileno (PP) (semi)cristalino, preferentemente el homopolímero de propileno (H-PP)

(semi)cristalino,

(b) polimerizar en dicho reactor en condiciones en fase gaseosa y en presencia de dicho polipropileno (PP) (semi)cristalino propileno y al menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} obteniendo de esta forma el copolímero de polipropileno elastomérico (ESC), en el que el copolímero de propileno elastomérico (ESC) está dispersado en el polipropileno (PP) (semi)cristalino, es decir, obteniendo de este modo el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Como alternativa, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

(a) polimerizar propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} en un primer reactor (R1) obteniendo el polipropileno (PP) (semi)cristalino, preferentemente el homopolímero de propileno (H-PP) (semi)cristalino,

(b) transferir el polipropileno (PP) (semi)cristalino a un segundo reactor (R2),

(c) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicho polipropileno (PP) (semi)cristalino propileno y al menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} obteniendo de esta forma el copolímero de polipropileno elastomérico (ESC), en el que el copolímero de propileno elastomérico (ESC) está dispersado en el polipropileno (PP) (semi)cristalino, es decir, obteniendo de este modo el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Como alternativa, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

(a) polimerizar propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} en un primer reactor (R1) obteniendo la primera fracción de polipropileno del polipropileno (PP) (semi)cristalino, preferentemente dicha primera fracción de polipropileno es un homopolímero de propileno,

(b) transferir la primera fracción de polipropileno al segundo reactor (R2),

(c) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicha primera fracción de polipropileno propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} obteniendo de este modo 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 (PP) (semi)cristalino, es decir, la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO),

(d) transferir el polipropileno (PP) (semi)cristalino de la etapa (c) a un tercer reactor (R3),

(e) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia del polipropileno (PP) (semi)cristalino obtenido en la etapa (c) propileno y al menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} obteniendo de esta forma la primera fracción elastomérica del copolímero de polipropileno elastomérico (ESC),

(f) transferir el polipropileno (PP) (semi)cristalino y la primera fracción elastomérica del copolímero de propileno elastomérico (ESC) de la etapa (e) a un cuarto reactor (R4),

(g) polimerizar en el cuarto reactor (R4) y en presencia del polipropileno (PP) (semi)cristalino y la primera fracción elastomérica una segunda fracción del copolímero de propileno elastomérico (ESC) obteniendo de este modo el copolímero de propileno elastomérico (ESC) que está dispersado en el polipropileno (PP) (semi)cristalino, es decir, obteniendo de este modo el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Como es evidente, 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.

Preferentemente entre el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) los monómeros se evaporan.

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

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

El segundo reactor (R2) puede ser un reactor de suspensión, como un reactor de bucle, como el primer reactor o como alternativa un reactor de fase gaseosa (GPR).

El tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR).

Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o mezclado mecánicamente. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/seg. Por lo tanto, se entiende que el reactor de fase gaseosa es un reactor de lecho fluidizado, preferiblemente con un agitador mecánico.

Así, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) son reactores de fase gaseosa (GPR). En consecuencia, para el proceso instantáneo, se utilizan al menos tres, preferiblemente tres reactores de polimerización, concretamente, un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) conectados en serie. Si es necesario antes del reactor de suspensión (SR), se coloca un reactor de prepolimerización.

Un proceso de multietapa preferido es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patente, 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.

Otro proceso de suspensión-fase gaseosa adecuado 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), 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 20 bar a 80 bar, preferentemente, entre 40 bar y 70 bar,
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar en una manera conocida per se.

Se aplican las mismas condiciones en caso de que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produzca en un reactor, como un reactor discontinuo, para la preparación del polipropileno (PP). Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, al reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la etapa (c), por lo que las condiciones en la etapa (c) son preferiblemente 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 5 bar a 50 bar, preferentemente, entre 15 bar y 35 bar,
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar en una manera conocida per se.

Se aplican las mismas condiciones en caso de que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produzca en un reactor, como un reactor discontinuo, para la preparación del copolímero de propileno elastomérico (ESC).

La condición en el tercer reactor (R3), preferiblemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2), 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 masa, por ejemplo, en el de bucle está en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo, de 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, como de 0,5 a 1,0 horas.

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

En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una pequeña cantidad de otros reactantes y, opcionalmente, componentes inertes disueltos en la misma.

La reacción de polimerización se lleva a cabo normalmente 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 prepolimerización no es crítica, pero debe ser lo suficientemente alta como para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por consiguiente, la presión puede ser de aproximadamente 10 a 100 bar, por ejemplo, de 12 a 70 bar.

Los componentes del catalizador se introducen preferiblemente todos en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se pueden alimentar por separado, es posible que solo una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de prepolimerización y la parte restante en las etapas de polimerización posteriores. También en tales casos es necesario introducir la cantidad necesaria de cocatalizador en la etapa de prepolimerización para que se pueda producir una reacción de polimerización suficiente en la misma.

Es posible también añadir otros componentes a la etapa de prepolimerización. Por consiguiente, se puede añadir hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero 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.

El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción están dentro de la habilidad de la técnica.

De acuerdo con la invención, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene mediante un proceso de polimerización multi-etapa, como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema catalítico.

Como se señaló anteriormente en el proceso específico para la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO) como se definió anteriormente, se puede usar un catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) específico. En consecuencia, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se describirá ahora con más detalle.

El catalizador utilizado en la presente invención es un catalizador sólido Ziegler-Natta (ZN-C), que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 al 6 de la IUPAC, como titanio, un compuesto metálico del Grupo 2 (MC), como un magnesio, y un donador interno (ID) que es un compuesto no ftálico, preferentemente un éster de ácido no ftálico, aún más preferentemente un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos como se describe con más detalle a continuación. Por consiguiente, el catalizador está completamente libre de compuestos ftálicos no deseados. Además, el catalizador sólido está libre de cualquier material de soporte externo, como sílice o $MgCl_2$, pero el catalizador es autosuficiente.

El catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse adicionalmente por la forma en que se obtiene. En consecuencia, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferiblemente mediante un proceso que comprende las etapas de

a)

a₁) proporcionar una solución de al menos un compuesto alcoxílico metálico del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 (MC) y un alcohol (A) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

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

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

añadir dicha solución de la etapa a) a al menos un compuesto (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 y c) obtener las partículas sólidas del componente catalizador,

y añadir un donador de electrones interno (ID) no ftálico (ID) en cualquier etapa anterior a la etapa c).

El donador interno (ID) o precursor del mismo se añade preferentemente a la solución de la etapa a).

De acuerdo con el procedimiento anterior, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se puede obtener mediante un método de precipitación o mediante una emulsión (sistema bifásico líquido/líquido): método de solidificación según las condiciones físicas, especialmente la temperatura utilizada en las etapas b) y c).

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

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

En el método de emulsión - solidificación de la etapa b) la solución de la etapa a) se añade normalmente a al menos un compuesto de metal de transición (TC) a una temperatura más baja, tal como de -10 a menos de 50 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene normalmente a una

ES 2 772 748 T3

temperatura de -10 a menos de 40 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Las gotas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición de catalizador activa. La solidificación (etapa c) de las gotas se lleva a cabo adecuadamente calentando la emulsión a una temperatura de 70 a 150 °C, preferentemente de 80 a 110 °C.

5 En la presente invención se usa preferentemente el catalizador preparado mediante el método de emulsión - solidificación.

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

10 Preferentemente el metal (MC) del grupo 2 es magnesio.

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

20 Ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son monoéteres de alcoholes dihídricos (monoéteres de glicol). Los alcoholes preferidos (A) son monoéteres de glicol C₂ a C₄, en los que los restos éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol, prefiriéndose particularmente 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 1,3-propilenglicol-monobutil éter, y 3-butoxi-2-propanol.

25 Los alcoholes monohídricos ilustrativos (B) son de fórmula ROH, siendo R un resto alquilo C₆-C₁₀ de cadena lineal o ramificada. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

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

35 El compuesto de alcoxi de magnesio puede ser un producto de reacción de alcohol(es), como se definió anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado de dialquil magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoxi magnesio y haluros de alquil magnesio. Los grupos alquilo pueden ser un alquilo C₁-C₂₀ similar o diferente, preferentemente alquilo C₂-C₁₀. Los compuestos de alquil-alcoxi magnesio típicos, cuando se usan, son butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octóxido de octil magnesio. Preferiblemente se usan los dialquil magnesio. Los dialquil magnesio más preferidos son butil octil magnesio o butil etil magnesio.

40 También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar además de con el alcohol (A) y el alcohol (B) con un alcohol polihídrico (C) de fórmula R" (OH)_m para obtener dichos compuestos de alcóxido de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferidos, si se usan, son alcoholes, en los que R" es un resto de hidrocarburo, C₂ a C₁₀ de cadena lineal, cíclico o ramificado, y m es un número entero de 2 a 6.

45 Los compuestos alcoxi de magnesio de la etapa a) se seleccionan así del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloxi magnesio, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio. Además, se puede usar una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

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

55 El compuesto de Mg se proporciona normalmente como una solución del 10 al 50 % en peso en un disolvente como se indicó anteriormente. El compuesto de Mg normalmente disponible en el mercado, especialmente las soluciones de dialquil magnesio son soluciones de 20 - 40 % en peso en tolueno o heptanos.

60 La reacción para la preparación del compuesto alcoxi de magnesio se puede llevar a cabo a una temperatura de 40° a 70 °C. La temperatura más adecuada se selecciona dependiendo del compuesto de Mg y el alcohol o alcoholes utilizados.

65 El compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 es preferentemente un compuesto de titanio, lo más preferentemente un haluro de titanio, como TiCl₄.

El donador interno (ID) usado en la preparación del catalizador usado en la presente invención se selecciona preferentemente de (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos. Los donadores especialmente preferidos son los diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular los ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualquier derivado y/o mezclas de los mismos. Ejemplos preferidos son, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, más preferiblemente citraconatos.

En el método de emulsión, el sistema líquido-líquido de dos fases puede formarse mediante agitación simple y opcionalmente añadiendo (más) disolvente(s) y aditivos, tales como el agente minimizador de turbulencias (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizadores de la emulsión, como tensioactivos, que se usan de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilizar la emulsión. Preferentemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Se prefieren particularmente los (met)acrilatos C₁₂ a C₂₀ no ramificados tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato y sus mezclas. El agente minimizador de turbulencias (TMA), si se usa, se selecciona preferiblemente de polímeros de monómeros de α-olefina con 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o polidodoceno o mezclas de los mismos. El más preferido es el polideceno.

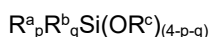
El producto en partículas sólido obtenido por precipitación o por el método de emulsión - solidificación se puede lavar al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, o más preferiblemente al menos tres veces con hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador se puede secar adicionalmente, como por evaporación o lavado con nitrógeno, o se puede poner en suspensión en un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

El catalizador Ziegler-Natta finalmente obtenido está deseablemente en forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaño de partícula promedio de 5 a 200 μm, preferentemente de 10 a 100. Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área superficial inferior a 20 g/m², más preferentemente inferior a 10 g/m². Normalmente, la cantidad de Ti es de 1 a 6 % en peso, el Mg de 10 a 20 % en peso y el donador de 10 a 40 % en peso de la composición de catalizador.

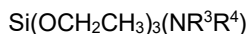
La descripción detallada de la preparación de catalizadores se divulga en los documentos WO 2012/007430, EP2610271, EP 261027 y EP2610272 incorporados por referencia en la presente memoria.

El catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se usa preferentemente asociado a un cocatalizador de alquil aluminio y opcionalmente donadores externos.

Como componente adicional en el presente proceso de polimerización, preferiblemente está presente un donador externo (DE). Los donadores externos adecuados (DE) incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y combinaciones de estos. Se prefiere especialmente usar un silano. Lo más preferido es usar silanos de fórmula general



en la que R^a, R^b y R^c indican un radical de hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la que p y q son números que van de 0 a 3 siendo la suma p + q igual o menor que 3. R^a, R^b y R^c pueden seleccionarse independientemente uno del otro y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de dichos silanos son (*tert*-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂, o de fórmula general



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

R³ y R⁴ 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. En particular se prefiere que R³ y R⁴ se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, isopentilo, *tert*-butilo, *tert*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferentemente R¹ y R² son iguales, aun más preferentemente R³ y R⁴ son ambos un grupo etilo.

Los donadores externos (DE) especialmente preferidos son el donador ciclohexilmetil dimetoxisilano (donador C) o el donador pentil dimetoxisilano (donador D), prefiriéndose especialmente este último.

Además del catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) y el donador externo (DE) opcional, se puede usar un cocatalizador. El cocatalizador es preferiblemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, un

compuesto orgánico de aluminio, tal como un compuesto de aluminio, como alquil aluminio, haluro de aluminio o compuesto de alquil haluro de aluminio. En consecuencia, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialquilaluminio, como trietilamonio (TEAL), cloruro de dialquil aluminio o dicloruro de alquil aluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica, el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

5 De manera ventajosa, el trietil aluminio (TEAL) tiene un contenido de hidruro, expresado como AlH_3 , de menos del 1,0 % en peso con respecto al trietil aluminio (TEAL). Más preferentemente, el contenido de hidruro es inferior al 0,5 % en peso, y lo más preferentemente el contenido de hidruro es inferior al 0,1 % en peso.

10 Preferentemente, la relación entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) [Co/ED] y/o la relación entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] debe ser cuidadosamente elegida.

En consecuencia,

15 (a) la relación molar entre cocatalizador (Co) y donador externo (DE) [Co/ED] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferentemente está en el intervalo de 5 a 35, más preferentemente está en el intervalo de 5 a 25; y, opcionalmente

20 (b) la relación molar entre cocatalizador (Co) y compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar en el intervalo de 80 a 500, preferentemente está en el intervalo de 100 a 450, aún más preferentemente está en el intervalo de 120 a 350.

Aditivos (AD)

25 El copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede contener aditivos (AD). Los aditivos típicos son neutralizantes de ácidos, antioxidantes, colorantes, fotoestabilizantes, plastificantes, agentes de deslizamiento, agentes antirayado, agentes dispersantes, adyuvantes de procesamiento, lubricantes, pigmentos, y similares.

30 Tales aditivos comercialmente disponibles y, por ejemplo, descritos en el documento "Plastic Additives Handbook", 6ª edición, 2009, de Hans Zweifel (páginas 1141 a 1190).

Asimismo, el término "aditivos (AD)", según la presente invención, también incluye materiales de vehículos, en particular, materiales de vehículos poliméricos (PCM).

El material de vehículo polimérico (PCM)

35 Preferentemente el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de la invención no comprende (a) polímero(s) adicionales diferentes al polipropileno (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (ESC) en una cantidad superior al 15 % en peso, preferentemente en una cantidad superior al 10 % en peso, más preferentemente en una cantidad superior al 8 % en peso, basado en el peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Si está presente un polímero adicional, dicho polímero es normalmente un polietileno que es un producto secundario de la preparación del copolímero de propileno elastomérico (ESC) o un material de soporte polimérico (PCM) para aditivos (AD). Cualquier material de vehículo para aditivos (AD) no se calcula con respecto a la cantidad de compuestos poliméricos como se indica en la presente invención, sino con respecto a la cantidad del aditivo respectivo.

45 El material de vehículo polimérico (PCM) es un polímero de vehículo para los otros aditivos (AD) que garantiza una distribución uniforme en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de la invención. El material de vehículo polimérico (PCM) no está limitado a un polímero particular. El material de vehículo polimérico (PCM) puede ser homopolímero de etileno, copolímero de etileno obtenido a partir de etileno y comonomero de α -olefina, tal como comonomero de α -olefina C_3 a C_8 , homopolímero de propileno y/o copolímero de propileno obtenido a partir de propileno y comonomero de α -olefina, tal como comonomero de α -olefina C_4 a C_8 .

El artículo

55 El copolímero de propileno heterofásico (HECO) de la presente invención se usa preferentemente para la producción de artículos, más preferentemente de artículos moldeados, aún más preferentemente de artículos moldeados por inyección. Aún más preferido es el uso para la producción de partes de lavadoras o lavaplatos, así como artículos de automoción, especialmente de interiores y exteriores de automóviles, como para choques, molduras laterales, estribos, paneles de carrocería, alerones, tableros, molduras interiores y similares.

60 La presente invención proporciona también artículos, más preferentemente artículos moldeados, como artículos moldeados por inyección, que comprenden, preferentemente que comprenden al menos el 60 % en peso, más preferentemente al menos el 80 % en peso, aún más preferentemente al menos el 95 % en peso, como los que consisten en, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de la invención. Por consiguiente, la presente invención se refiere especialmente a partes de lavadoras o lavaplatos, así como artículos de automoción, especialmente a interiores y exteriores de automóviles, como para choques, molduras laterales, estribos, paneles de carrocería, alerones, tableros, molduras interiores y similares, que comprenden, preferentemente que comprenden al

menos el 60 % en peso, más preferentemente al menos el 80 % en peso, aún más preferentemente al menos el 95 % en peso, como los que consisten en, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de la invención. La invención se definirá adicionalmente a continuación por medio de ejemplos.

5 Ejemplos

1. Definiciones/métodos de medición

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

Quantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN

Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de monómero de los polímeros. Se registraron espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando una sonda de cabecera de temperatura ampliada de 10 mm optimizada con ^{13}C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con cromo-(III)-acetilacetato ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) dando como resultado una solución de 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polymer Testing* 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 1-0 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación por pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclaje de 1 s y esquema de desacoplamiento WALTZ 16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

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

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

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

Para sistemas en donde se observaron solamente el etileno aislado en las secuencias PPEPP, el método de Wang et. al. fue modificado para reducir la influencia de las integrales no 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 usados para determinar el contenido de etileno absoluto en:

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

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 et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Las ecuaciones usadas para el contenido de propileno absoluto no se modificaron.

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

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

El porcentaje en peso de incorporación de comonomero se calculó a partir de la fracción molar: $E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$

5 Se determinó la distribución de secuencia del comonomero al nivel de triada usando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Este método se seleccionó por su naturaleza robusta y regiones de integración ligeramente ajustada para incrementar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

10 Se midió el **MFR₂ (230 °C)** de acuerdo con la norma ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

Fracción soluble en frío en 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 en xileno (XCI).

15 Se mide la **viscosidad intrínseca** de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1, Octubre 1999 (en Decalina a 135 °C).

Se determinó el **módulo de flexión** en plegado de 3 puntos de acuerdo con la norma ISO 178 en barras de ensayo de 80x10x4 mm³ moldeadas por inyección a 23 °C de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2.2.

20 Se determinó la **resistencia al impacto en muesca Charpy** de acuerdo con la norma ISO 180 / 1A a 23 °C y a -20 °C usando muestras de ensayo moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

25 **Coefficiente de expansión térmica lineal:** El coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE) se determinó de acuerdo con la norma ISO 11359-2:1999 en piezas de 10 mm de largo cortadas desde el núcleo de las mismas muestras moldeadas por inyección que las utilizadas para la determinación del módulo de flexión. La medición se realizó en un intervalo de temperatura de -30 a +80 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min y en un intervalo de temperatura de 23 a +80 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min, respectivamente.

30 **Medición de la contracción en placas cuadráticas:** La contracción se determinó en placas cuadráticas moldeadas por inyección (60x60x2 mm). Las muestras protegidas con película se moldearon en una máquina de moldeo por inyección Engel V60, equipada con un tornillo pequeño (Ø 22 mm; L/D=20) de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2. Los parámetros del proceso fueron temperatura de fusión 200 °C, velocidad de flujo frontal 100 mm/s, tiempo de presión de retención 10 segundos, nivel de presión de retención hidráulica 10 bar. Después de un lapso de tiempo de al menos 96 h después del desmoldeo, se midieron las dimensiones (largo y ancho) de las placas y se compararon con las dimensiones de la cavidad a temperatura ambiente.

Polimerización del HECO CE1 comparativo

Preparación del catalizador:

El catalizador utilizado en los procesos de polimerización fue el ZN104 comercial de Basell con trietil-aluminio (TEA1) como cocatalizador y dicitlopentil dimetoxisilano (donador D) como donador.

45 La relación Al/donador fue 5 mol/mol y la relación Al/Ti fue 200 mol/mol. Para la polimerización principal se usó una planta piloto de PP Borstar comprendida por un reactor de prepolimerización de tanque agitado (R1), un reactor de bucle de líquido en masa (R2) y tres reactores de fase gaseosa (R3 a R5). Los polvos poliméricos resultantes se introdujeron para la formación de compuestos en una extrusora de doble tornillo en co-rotación Coperion ZSK 57 a 220 °C con un 0,2 % en peso de Irganox B225 (mezcla 1:1 de Irganox 1010 (Pentaeritritiltetraquis(3-(3',5'-di-*terc*-butil-4-hidroxitoluil)-propionato y tris (2,4-di-*t*-butilfenil) fosfato) fosfito) de BASF AG, Alemania) y un 0,05 % en peso de estearato de calcio.

Tabla 1a: Polimerización del HECO CE1 comparativo (Parte 1)

		CE1
Prepoli (R1)		
Tiempo de residencia	[h]	0,1
Temperatura	[°C]	30,3
Bucle (R2)		
Tiempo de residencia	[h]	0,6
Temperatura	[°C]	70
Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	13,9
MFR	[g/10min]	35

(continuación)

		CE1
XCS	[% en peso]	2,0
Contenido de C2	[% mol]	0
Separación	[% en peso]	32,5
1^{er} GPR (R3)		
Tiempo de residencia	[h]	0,6
Temperatura	[°C]	78,4
Presión	[kPa]	2214
Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	78
MFR	[g/10min]	35
XCS	[% en peso]	2,0
Contenido de C2	[% mol]	0
Separación	[% en peso]	34,5

Tabla 1b: Polimerización del HECO CE1 comparativo (Parte 2)

		CE1
2^o GPR (R4)		
Tiempo de residencia	[h]	0,6
Temperatura	[°C]	71
Presión	[kPa]	2292
Relación C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	715
Relación H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	219
MFR	[g/10min]	12
XCS	[% en peso]	19
Contenido de C2	[% mol]	12
Separación	[% en peso]	21
3^{er} GPR (R5)		
Tiempo de residencia	[h]	0,6
Temperatura	[°C]	83
Presión	[kPa]	1383
Relación C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	747
Relación H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	203
MFR ₂	[g/10min]	13
XCS	[% en peso]	30
IV de XCl	[dl/g]	1,5
IV de XCS	[dl/g]	2,2
C2 de XCS	[% mol]	47
Contenido de C2	[% mol]	20
Separación	[% en peso]	12

Polimerización de los HECO IE1 a IE4 de la invención (escala de laboratorio)

5 Los ejemplos se realizaron en un autoclave 21.3 1 equipado con válvulas de control para dosificar el reactor con monómeros, hidrógeno y para evaporación. La dosificación de monómeros e hidrógeno en el reactor fue monitorizada por controladores de flujo y también monitorizando la masa de sus respectivos depósitos. La temperatura de los reactores se controló mediante enfriamiento/calentamiento de agua en la doble camisa alrededor de los reactores, incluidos sensores en la parte superior e inferior del reactor. Se usaron agitadores helicoidales con acoplamiento magnético para una mezcla efectiva dentro del reactor y las velocidades de agitación se podían variar durante el transcurso de la reacción.

Preparación del catalizador:**Sustancias químicas utilizadas:**

15 Solución al 20 % en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), proporcionada por Chemtura
 2-etilhexanol, proporcionado por Amphochem
 20 3-Butoxi-2-propanol - (DOWANOL™ PnB), proporcionado por Dow
 bis(2-etilhexil)citraconato, proporcionado por SynphaBase

TiCl₄, proporcionado por Millenium Chemicals
 Tolueno, proporcionado por Aspokem
 Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik
 5 Heptano, proporcionado por Chevron

Preparación de un compuesto de alcoxi Mg

10 La solución de alcoxi Mg se preparó añadiendo, con agitación (70 rpm), a 11 kg de una solución al 20 % en peso en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et)), una mezcla de 4,7 kg de 2-etilhexanol y 1,2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable 20 1. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 45 °C. Después de completar la adición, continuó el mezclado (70 rpm) de la mezcla de reacción a 60 °C durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 2,3 kg g del donador bis(2-etilhexil)citraconato a la solución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. La mezcla continuó durante 15 minutos con agitación (70 rpm).

Preparación del componente catalizador sólido

20 Se añadieron a un reactor de acero inoxidable 20 1 20,3 kg de TiCl₄ y 1,1 kg de tolueno. Mezclando a 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0 °C, se añadieron 14,5 kg del compuesto de alcoxi Mg preparado en el ejemplo 1 durante 1,5 horas. Se añadieron 1,71 kg de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano y después de 1 hora de mezclado a 0 °C, la temperatura de la emulsión formada se aumentó hasta 90 °C en 1 hora. Después de 30 minutos se detuvo la mezcla, las gotas de catalizador se solidificaron y las partículas de catalizador formadas se dejaron sedimentar. Después de sedimentar (1 hora), el líquido sobrenadante se extrajo por sifón. A continuación, las partículas de catalizador se lavaron con 45 kg de tolueno a 90 °C durante 20 minutos, seguido de dos lavados de heptano (30 kg, 25 15 min). Durante el primer lavado con heptano, la temperatura se redujo hasta 50 °C y durante el segundo lavado hasta temperatura ambiente.

Polimerización

30 En masa:

El reactor se purga inicialmente con propileno y luego se llena con 5930 g de propileno y 3 litros de hidrógeno para la prepolimerización. El catalizador como se definió anteriormente (una suspensión en un aceite mineral) se mezcló con una solución de TEAl y donador D en una relación preestablecida de TEAl/Ti de 250 mol/mol y una relación TEAl/Donador de 10 mol/mol durante 5 minutos antes de añadirse al reactor. El recipiente de carga del catalizador se lava con 250 g de propileno para asegurar que toda la mezcla de catalizador se añade al reactor. El reactor se somete a continuación a una prepolimerización a 30 °C durante 6 minutos mientras se agita a 350 rpm. Posteriormente, el reactor se calienta hasta 80 °C para iniciar las condiciones en masa. Durante la transición, se añade la cantidad deseada de hidrógeno al reactor mediante un controlador de flujo. El hidrógeno siempre se añade en masa y no se añade continuamente durante la reacción. Una vez que se alcanzan las condiciones deseadas del reactor, el reactor se mantiene a una presión constante mediante dosificación con propileno. Este tiempo de residencia para alcanzar las condiciones en masa fue normalmente de ~ 19 minutos. Después del tiempo de residencia en masa especificado, el reactor se purga a 0,5 barg con una velocidad de agitación de 100 rpm para proseguir a una etapa de fase gaseosa.

GPR1

50 Una vez que se alcanzó la presión de purga deseada (0,5 barg), comenzó la transición a la fase gaseosa EPR (GPR1). La velocidad de agitación del reactor se incrementó a 200 rpm y el reactor se dosificó con propileno, etileno e hidrógeno a medida que la temperatura y la presión se incrementaron a 80 °C y 25 barg, respectivamente. El tiempo de transición entre el proceso en masa y el GPR1 fue normalmente entre 8 y 10 minutos. Los comonómeros se añadieron para mantener una relación de gas deseada. Una vez que el reactor alcanzó la temperatura deseada, la presión se mantuvo constante al nivel deseado dosificando etileno/propileno a la proporción de gas apropiada. La cantidad de polímero que se produce podría controlarse midiendo la cantidad de propileno y etileno añadidos durante el transcurso de la reacción. Después de alcanzar el nivel de separación deseado, el reactor siguió el procedimiento de terminación que se describe a continuación.

Terminación de la reacción:

60 Después de completada la reacción, la velocidad de agitación se reduce a 100 rpm y la mezcla de gases se purga del reactor a 0 barg. Los gases residuales se eliminan del reactor tratando el reactor con varios ciclos de nitrógeno/vacío. Este ciclo implica someter el reactor a vacío durante varios minutos, llenando hasta alcanzar la presión ambiental con nitrógeno y luego repitiendo el proceso varias veces. El producto se retira de forma segura del reactor.

Tratamiento posterior al reactor

- 5 Todos los polvos poliméricos se mezclaron con 0,05 % en peso de estearato de calcio y 0,20 % en peso de Songnox 11B FF utilizando una extrusora de doble tornillo TSE16TC. El estearato de calcio y Songnox 11B son agentes antioxidantes estándar utilizados para estabilizar el polvo de polímero. Durante la composición se estableció el siguiente perfil de temperatura: 190, 210, 230, 210 °C.
- 10 El análisis de las muestras preparadas se puede deducir de las Tablas 2 y 3, IE1 a IE4.

Tabla 2: Polimerización de los HECO IE1 a IE4 de la invención

		IE1	IE2	IE3	IE4
En masa					
Tiempo de residencia	[h]	0,5	0,5	0,5	0,5
Separación	[% en peso]	50,4	64,4	64,3	55,1
MFR	[g/10min]	45	68	45	92
C2	[% mol]	0	0	0	0
XCS	[% en peso]	2,0	2,0	2,0	2,0
H ₂ en líquido	[% mol]	0,74	1,07	0,74	1,40
GPR					
Tiempo de residencia	[h]	1,3	0,5	0,6	1,0
Separación	[% en peso]	49,6	35,7	35,7	44,9
C2/(C2+C3)	[mol/mol]	0,40	0,55	0,71	0,70
H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	410	215	298	318
Final					
MFR, total	[g/10min]	31	26	20	32
C2 total	[% mol]	30,7	30,5	35,7	47,6
XCS	[% en peso]	49	35,0	30,8	37,0
C2/XCS	[% mol]	48,1	61,9	66,9	72,5
IV/XCI	[dl/g]	1,40	1,27	1,40	1,19
IV/XCS	[dl/g]	1,32	1,71	1,38	1,62

Tabla 3: Propiedades

		IE1	IE2	IE3	IE4	CE1
MFR	[g/10min]	31	26	20	32	13
SHif	[%]	0,00	0,21	0,06	0,17	0,79
SHaf	[%]	0,24	0,58	0,00	0,41	0,92
FM	[MPa]	410	813	831	718	790
CHI(23)	[kJ/m ²]	49	17	10	21	35
CHI(-20)	[kJ/m ²]	54	7	4	9	7
CLTE23	[µm/mK]	58	98	88	84	110
CLTE-30	[µm/mK]	62	88	80	80	96
SHif Contracción en el flujo						
SHaf Contracción a través del flujo						
FM Módulo de flexión						
CHI(23) Resistencia al impacto con muesca Charpy a 23 °C						
CHI(-20) Resistencia al impacto con muesca Charpy a -20 °C						
CLTE23 CLTE +23/80 °C / MD						
CLTE-30 CLTE -30/80 °C / MD						

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de propileno heterofásico (HECO), que comprende:

- 5 (a) un polipropileno (PP) (semi)cristalino, que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40 a 120 g/10min; y
(b) un copolímero de propileno elastomérico (ESC) dispersado en dicho polipropileno (PP) (semi)cristalino,

en donde dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

- 10 (i) una fracción soluble en frío en xileno (XCS) en el intervalo del 22 al 64 % en peso;
(ii) un contenido de comonomero en el intervalo del 30,0 al 75,0 % en moles; y
(iii) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 70 g/10min, y

15 en donde, además, la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 1,30 a 2,20 dl/g; y

en donde la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 1,05 a 1,45 dl/g.

- 20 2. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de comonomero, preferentemente un contenido de etileno, en el intervalo del 40,0 al 75,0 % en moles.

- 25 3. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los comonomeros del copolímero de propileno heterofásico (HECO) son etileno y/o una α -olefina C_4 a C_8 y/o los comonomeros de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) son etileno y/o una α -olefina C_4 a C_8 , preferentemente etileno.

- 30 4. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que

(a) la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,20 a 2,00 dl/g,

35 y/o

(b) el copolímero de propileno heterofásico (HECO) cumple con la inecuación (2)

$$0,80 \leq \frac{IV(XCS)}{IV(XCI)} \leq 2,00 \quad (2),$$

40 en la que

IV (XCS) es la viscosidad intrínseca (IV) [dl/g] de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), y

45 IV (XCI) es la viscosidad intrínseca (IV) [dl/g] de la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

5. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que cumple con la inecuación (1)

50
$$\frac{C2(XCS)}{C2(T)} \leq 2,5 \quad (1),$$

en la que

C2 (XCS) es el contenido de comonomero, preferentemente el contenido de etileno, de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) [en % en moles de la fracción soluble en frío en xileno (XCS)];

55 C2 (T) es el contenido de comonomero, preferentemente el contenido de etileno, del copolímero de propileno heterofásico (HECO) [en % en moles del copolímero de propileno heterofásico (HECO)].

6. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que cumple con la inecuación (3)

60
$$\frac{MFR(M)}{MFR(T)} \leq 5,0 \quad (3),$$

en la que

ES 2 772 748 T3

MFR (M) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133 (g/10min) del polipropileno (PP) (semi)cristalino;

5 MFR (T) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO 1133 (g/10 min) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

7. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno (PP) (semi)cristalino es un homopolímero de polipropileno (H-PP) (semi)cristalino, que

10 tiene preferentemente una fracción soluble en frío en xileno (XCS) de menos del 4,5 % en peso.

8. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de propileno elastomérico (ESC) es un caucho etileno-propileno (EPR).

9. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene

(a) una resistencia al impacto a +23 °C de al menos 10 kJ/m²

y/o

20 (b) un coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE) determinado en un intervalo de temperatura desde -30 hasta +80 °C de no más de 92 µm/mK.

10. Copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene

25 (a) una contracción en el flujo (60x60x2 mm) de menos del 0,50 %,

y/o

(b) una contracción a través del flujo (60x60x2 mm) de menos del 0,70 %.

11. Artículo de automoción, que comprende un copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, en el que preferiblemente el artículo de automoción es un artículo de automoción exterior.

12. Proceso para la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene produciendo el polipropileno (PP) (semi)cristalino en una primera zona de reacción, que comprende al menos un reactor, transfiriendo dicho polipropileno (PP) (semi)cristalino a una zona de reacción posterior, que comprende al menos un reactor, produciéndose en presencia del polipropileno (PP) (semi)cristalino el copolímero de propileno elastomérico (ESC).