

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 886**

51 Int. Cl.:

C08K 3/34 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2014 PCT/EP2014/076111**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082402**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2014 E 14805597 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 3077458**

54 Título: **Composición de polipropileno adecuada para pintura sin imprimación**

30 Prioridad:

04.12.2013 EP 13195767

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

19.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GLOGER, DIETRICH;
KNEISEL, CLAUDIA;
GRESTENBERGER, GEORG y
MILEVA, DANIELA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 787 886 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 polipropileno adecuada para pintura sin imprimación

5 La presente invención se dirige a una composición de polipropileno (C), un artículo que comprende la composición de polipropileno (C) así como el uso de la composición de polipropileno (C) para reducir fallos de pintabilidad en un artículo moldeado.

10 En el campo de las aplicaciones en automoción, las poliolefinas tales como los polipropilenos son el material de elección porque se pueden adaptar a los fines específicos necesarios. Por ejemplo, los polipropilenos heterofásicos se utilizan ampliamente en la industria de automoción (por ejemplo, en aplicaciones de parachoques) ya que combinan buena rigidez con un comportamiento de resistencia al impacto razonable. Los polipropilenos heterofásicos contienen una matriz de polipropileno en la que se dispersa una fase amorfa. La fase amorfa contiene un plastómero; tal como un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o un caucho de copolímero de propileno, tal como un caucho de etileno-propileno (EPR) o un polímero de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM). En el caso de un caucho de copolímero de propileno, el polipropileno heterofásico puede contener adicionalmente un polietileno cristalino hasta cierto nivel.

20 Sin embargo, la superficie de las poliolefinas es bastante uniforme y la polaridad es bastante baja, lo que da como resultado prerequisites desfavorables de interacciones con un material de revestimiento. Por tanto, para aplicaciones exigentes como piezas de automoción, se utiliza habitualmente un pretratamiento así como la aplicación de una capa promotora de la adhesión (lo que se denomina una imprimación) para garantizar la correcta adherencia de la pintura. Sin embargo, debido a las presiones ambientales, se desea reducir el uso de imprimaciones a un mínimo o evitar completamente el uso de imprimaciones.

25 Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un material que permita a un experto en la materia producir artículos moldeados que tengan un buen equilibrio de rigidez/impacto y una elevada adhesión de pintura incluso sin el uso de imprimaciones.

30 El hallazgo de la presente invención es proporcionar una composición de polipropileno (C) que tiene una combinación de un copolímero de propileno (R-PP) y una carga mineral (F).

35 En consecuencia, la presente invención se dirige a una composición de polipropileno (C), comprendiendo la composición de polipropileno (C)

(a) de 40,0 al 80,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de un copolímero de propileno (R-PP) que tiene

40 (a1) un contenido de comonómero en el intervalo de 1,5 al 8,0 % en peso, y
(a2) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 5,0 a 100,0 g/10 min,

y

45 (b) de 20,0 al 40,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de una carga mineral (F) seleccionada entre el grupo que consiste en talco, wollastonita, caolín y mica, en la que la composición de polipropileno (C) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 5,0 a 45,0 g/10 min.

50 De acuerdo con una realización de la presente invención, el copolímero de propileno (R-PP) tiene

(a) una temperatura de transición vítrea comprendida en el intervalo de -12 a +2 °C;

y/o

(b) sin temperatura de transición vítrea por debajo de -20 °C.

55 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el copolímero de propileno (R-PP) tiene

(a) una temperatura de fusión comprendida en el intervalo de 135 a 165 °C,

y/o

(b) un módulo de elasticidad de al menos 800 MPa,

60 y/o

(c) una resistencia al impacto con entalladura Charpy a +23 °C de $\geq 4\text{kJ/m}^2$.

De acuerdo con otra realización más de la presente invención, el copolímero de propileno (R-PP)

65 (a) tiene 2,1 defectos regio de como máximo un 0,4 % determinado por espectroscopía de RMN de ¹³C; y/o
(b) es monofásico.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el copolímero de propileno (R-PP) comprende un comonómero seleccionado entre etileno, α -olefina C₄ a C₁₂ y mezclas de los mismos, preferentemente, el comonómero es etileno.

5 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el copolímero de propileno (R-PP) comprende dos fracciones, una primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2), dicha primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) difiera de dicha segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) en el contenido de comonómero.

10 De acuerdo con otra realización más de la presente invención,

(a) la relación en peso entre la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) del copolímero de propileno (R-PP) [(R-PP1):(R-PP2)] es de 70:30 a 30:70; y/o

(b) los comonómeros de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) del copolímero de propileno (R-PP) se seleccionan entre etileno, α -olefina C₄ a C₁₂ y mezclas de los mismos, preferiblemente, los comonómeros de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) son iguales y se seleccionan entre etileno, α -olefina C₄ a C₁₂ y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización de la presente invención,

(a) la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) del copolímero de propileno (R-PP) es la fracción pobre en comonómero y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) del copolímero de propileno (R-PP) es la fracción rica en comonómero

y/o

(b) la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) del copolímero de propileno (R-PP) tiene un contenido de comonómero menor que el copolímero de propileno (R-PP).

De acuerdo con otra realización de la presente invención, en la que

(a) la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) del copolímero de propileno (R-PP) satisfacen conjuntamente la inecuación (I)

$$\frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \geq 1,0 \quad (I);$$

en la que

Co (R-PP1) es el contenido de comonómero [% en peso] de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1),

Co (R-PP2) es el contenido de comonómero [% en peso] de la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2).

y/o,

(b) la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la fracción de copolímero de propileno (R-PP) satisfacen conjuntamente la inecuación (II)

$$\frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} \geq 1,0 \quad (II)$$

en la que

Co (R-PP1) es el contenido de comonómero [% en peso] de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1),

Co (R-PP) es el contenido de comonómero [% en peso] del copolímero de propileno (R-PP).

De acuerdo con otra realización más de la presente invención, la carga mineral (F) es talco, preferentemente, el talco tiene un tamaño de partículas promedio d₅₀ comprendido en el intervalo de 0,5 a 20,0 μ m.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición de polipropileno (C) comprende de 2,0 a 15,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de un copolímero elastomérico (E) que comprende unidades derivables de etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el copolímero elastomérico (E) tiene

(a) una densidad igual o menor de 935 kg/m³, y/o

5 (b) un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 0,25 a 30,0 g/10 min.

La presente invención también se refiere a un artículo que comprende la composición de polipropileno (C).

10 Se prefiere que el artículo sea un artículo de automoción, preferiblemente un artículo de automoción interior o exterior seleccionado entre amortiguadores, paneles de carrocería, paneles de balancín, adornos laterales, estribos auxiliares, alerones y tableros de instrumentos.

15 Un aspecto adicional de la presente invención s el uso de la anterior composición de polipropileno (C) para reducir fallos de pintabilidad, es decir, para potenciar la adhesión de la pintura, de un artículo moldeado, preferiblemente para reducir fallos de pintabilidad, es decir, para potenciar la adhesión de la pintura, de un artículo moldeado por inyección, tales como artículos de automoción.

A continuación, la invención se describirá con más detalle.

20 **Composición de polipropileno (C)**

Es uno de los requisitos de la presente invención que la composición de polipropileno (C) comprenda

25 (a) de 40,0 al 80,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de un copolímero de propileno (R-PP) que tiene

(a1) un contenido de comonomero en el intervalo de 1,5 al 8,0 % en peso, y

30 (a2) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 5,0 a 100,0 g/10 min,

y

35 (b) de 20,0 al 40,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de una carga mineral (F) seleccionada entre el grupo que consiste en talco, wollastonita, caolín y mica, en la que la composición de polipropileno (C) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 5,0 a 45,0 g/10 min.

En una realización preferida de la presente invención, la composición de polipropileno (C) comprende

40 (a) de 40,0 a 75,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, del copolímero de propileno (R-PP),

y

(b) de 25,0 a 35,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de la carga mineral (F).

Por ejemplo, la composición de polipropileno (C) comprende

45 (a) de 50,0 a 70,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, del copolímero de propileno (R-PP),

y

(b) de 25,0 a 35,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de la carga mineral (F).

50 De forma típica, la composición de polipropileno (C) tiene un índice de fluidez bastante bajo. Por tanto, se desea que la composición de polipropileno (C) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 5,0 a 45,0 g/10 min. Más específicamente, la composición de polipropileno (C) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 5,0 a 35,0 g/10 min. Por ejemplo, la composición de polipropileno (C) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 10,0 a 25,0 g/10 min, análogamente en el intervalo de 10,0 a 20,0 g/10 min.

60 Se prefiere además que la composición de polipropileno (C) tenga un buen equilibrio de rigidez/impacto. Por tanto, se prefiere que la composición de polipropileno (C) muestre un buen comportamiento de impacto. En consecuencia, se aprecia que la composición de polipropileno (C) tenga una resistencia al impacto con entalladura Charpy a +23 °C de al menos 1 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 1 a 70 kJ/m², aún más preferentemente comprendido en el intervalo de 1 a 50 kJ/m² y con máxima preferencia comprendido en el intervalo de 1 a 20 kJ/m².

65 De forma adicional o alternativa, el módulo de elasticidad de la composición de polipropileno (C) debería ser bastante alto. Se prefiere que el módulo de flexión de la composición de polipropileno (C) está en el intervalo de 2800 a 4500 MPa, más preferentemente en el intervalo de 3000 a 4250 MPa, incluso más preferentemente de 3000 a 4000 MPa, de forma aún más preferente en el intervalo de 3000 a 3800 MPa.

La composición de polipropileno (C) de la presente invención puede contener hasta un 5,0 % en peso de aditivos, excluida la carga mineral que se define más detalladamente a continuación (F), como polímeros adicionales y antioxidantes, así como agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo. Preferentemente, el contenido total de aditivos en la composición de polipropileno (C) es menor del 5,0 % en peso, como menor del 4,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno (C).

Un polímero adicional que puede estar presente en dichas bajas cantidades es un polipropileno diferente al copolímero de propileno (R-PP), como un homopolímero (PP-H), que se utiliza como aditivo transportador. Por ejemplo, la composición de polipropileno (C) comprende el homopolímero de polipropileno (PP-H) en una cantidad de 0,5 al 4,0 % en peso, preferentemente en una cantidad de 1,0 al 3,0 % en peso, y con máxima preferencia en una cantidad de 1,2 al 2,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

La expresión homopolímero de propileno (PP-H) usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste, sustancialmente, es decir, en más del 99,5 % en peso, aún más preferentemente en al menos 99,7 % en peso, como al menos 99,8 % en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida, solo se pueden detectar las unidades de polipropileno en el homopolímero de polipropileno (PP-H).

En lo sucesivo se van a describir más detalladamente los componentes de la composición de polipropileno (C).

Copolímero de propileno (R-PP)

Uno de los requisitos de la presente invención es que la composición de polipropileno (C) comprenda el copolímero de propileno (R-PP) en una cantidad de 40,0 al 80,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

En una realización de la presente invención, la composición de polipropileno (C) comprende el copolímero de propileno (R-PP) en una cantidad de 40,0 al 75,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición. Por ejemplo, la composición de polipropileno (C) comprende el copolímero de propileno (R-PP) en una cantidad de 50,0 al 70,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

Por ejemplo, la composición de polipropileno (C) comprende el copolímero de propileno (R-PP) en una cantidad de 40,0 al 65,0 % en peso, preferentemente de 45,0 al 64,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición. En una realización, la composición de polipropileno (C) comprende el copolímero de propileno (R-PP) en una cantidad de 50,0 al 62,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

Como alternativa, la composición de polipropileno (C) comprende el copolímero de propileno (R-PP) en una cantidad de 65,0 al 75,0 % en peso, más preferiblemente de 65,0 al 70,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición. Lo anterior es preferentemente aplicable cuando la composición de polipropileno (C) está exenta de un copolímero elastomérico (E).

Se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) antes de mezclarse con el resto de componentes mencionados en el presente documento comprenda, como componentes de polímero, solamente el copolímero de propileno (R-PP). En otras palabras, el copolímero de propileno (R-PP) puede contener aditivos adicionales, pero no otro polímero en una cantidad que exceda el 5,0 % en peso, más preferentemente que exceda el 2,5 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno (R-PP), más preferentemente basado en los polímeros presentes en el copolímero de propileno (R-PP).

Se aprecia que el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención, antes de mezclarse con el resto de componentes mencionados, sea preferentemente monofásico. En consecuencia, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP), antes de mezclarse con el resto de componentes mencionados en el presente documento no contenga (co)polímeros elastoméricos que formen inclusiones como una segunda fase para mejorar las propiedades mecánicas. Por el contrario, un polímero que contiene (co)polímeros elastoméricos como inserciones de una segunda fase se denominaría heterofásico y preferentemente no forma parte de la presente invención. La presencia de segundas fases o las denominadas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante 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.

En consecuencia, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención no tenga una temperatura de transición vítrea menor de -20 °C, preferentemente menor de -25 °C, más preferentemente menor de -30 °C.

Por otra parte, en una realización preferida, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea comprendida en el intervalo de -12 a +2 °C, más preferentemente comprendida en el intervalo de -10 a +2 °C.

El copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 5,0 a 100,0 g/10 min, más preferentemente comprendido en el intervalo de 5,0 a 80,0 g/10 min, aún más preferentemente comprendido en el intervalo de 5,0 a 60,0 g/10 min.

5 El copolímero de propileno (R-PP) comprende, además del propileno, también comonómeros. Preferentemente, el copolímero de propileno (R-PP) comprende, además del propileno, un comonómero seleccionado entre etileno, α -olefina C₄ a C₁₂ y mezclas de los mismos. En consecuencia, la expresión "copolímero de propileno" de acuerdo con la presente invención se entiende preferentemente como un polipropileno que comprende, preferentemente, que

- 10 consiste en, unidades derivables de
- (a) propileno
 - y
 - (b) etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂.

15 Por tanto, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros, tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular, etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención comprende, especialmente consiste en, monómeros

20 copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno (R-PP) de la presente invención comprende -además del propileno- unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

25 De manera adicional, se aprecia que el copolímero de propileno (R-PP) tenga preferentemente un contenido de comonómero comprendido en un intervalo muy específico que contribuye a la resistencia al impacto y a las buenas propiedades ópticas. Por tanto, se requiere que el contenido de comonómero del copolímero de propileno (R-PP) esté comprendido en el intervalo de 1,5 al 8,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de 1,5 al 6,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 2,0 al 4,5 % en peso, aún más preferentemente comprendido en el intervalo

30 de 2,0 al 3,5 % en peso y con máxima preferencia comprendido en el intervalo de 2,5 al 3,5 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno (R-PP).

Preferentemente, el copolímero de propileno (R-PP) tiene una temperatura de fusión comprendida en el intervalo de 135 a 165 °C, más preferentemente en el intervalo de 140 a 160 °C, como en el intervalo de 150 a 160 °C.

35 Además, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) tenga una temperatura de cristalización de al menos 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 110 a 125 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 112 a 124 °C, como en el intervalo de 117 a 124 °C.

40 Preferentemente, el copolímero de propileno (R-PP) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) comprendida en el intervalo de 2,0 al 25,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de 2,5 al 20,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 2,5 al 8,0 % en peso.

45 Preferentemente, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención se ha producido en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta. El catalizador afecta en particular a la microestructura del polímero. En particular, los polipropilenos preparados usando un catalizador de metaloceno proporcionan una microestructura diferente en comparación con los polipropilenos preparados usando catalizadores de Ziegler-Natta (ZN). La diferencia más significativa es la presencia de defectos regio en los polipropilenos preparados con metaloceno, lo que no es el caso de los polipropilenos preparados con Ziegler-Natta (ZN). Los defectos regio pueden ser de tres

50 tipos diferentes, concretamente, defectos 2,1-eritro (2,1e), 2,1-treo (2,1t) y 3,1. Se puede encontrar una descripción detallada de la estructura y el mecanismo de formación de defectos regio en el propileno en Chemical Reviews 2000,100(4), páginas 1316-1327.

55 La expresión "defectos regio 2,1" tal como se usa en la presente invención define la suma de defectos regio 2,1 eritro y defectos regio 2,1 treo.

En consecuencia, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención tenga defectos regio 2,1, como defectos regio 2,1 eritro, como máximo un 0,4 %, más preferentemente como máximo un 0,3 %, aún más preferentemente de como máximo un 0,2 %, determinado por espectroscopía RMN ¹³C. En una

60 realización específica, ningún defecto regio 2,1, como defectos regio 2,1 eritro, es detectable para el copolímero de propileno (R-PP).

El copolímero de propileno (R-PP) comprende preferentemente al menos dos fracciones de polímero, como dos o tres fracciones de polímero, siendo todos ellos copolímeros de propileno. Preferentemente, el copolímero de propileno (R-PP) comprende al menos dos fracciones diferentes de copolímeros de propileno, como dos fracciones diferentes de copolímeros de propileno, en el que además, las dos fracciones de copolímeros de propileno difieren,

preferentemente, en el contenido de comonomero.

En una realización, el copolímero de propileno (R-PP) consiste de una primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2).

5 En consecuencia, el copolímero de propileno (R-PP) es preferentemente multimodal, como bimodal, a la vista de la distribución de pesos moleculares y/o de la distribución de contenido de comonomero.

10 Como se explicará a continuación, los componentes de polímero de los copolímeros de propileno (R-PP) se pueden producir en un proceso de etapas secuenciales, utilizando reactores de configuración en serie y que funcionan en diferentes condiciones de reacción. En consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de pesos moleculares y/o distribución de contenido de comonomero.

15 Cuando las curvas de distribución (peso molecular o contenido de comonomero) de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de pesos moleculares o la curva de distribución del contenido de monómero del polímero final, estas curvas pueden mostrar dos o más máximos o al menos estar ampliada de forma distintiva cuando se compara con las curvas de las fracciones individuales. Dicho polímero, producido en dos o más etapas en serie, se denomina bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

20 En consecuencia, el copolímero de propileno (R-PP) puede ser multimodal, como bimodal, a la vista del contenido de comonomero y/o peso molecular. Se aprecia especialmente que el copolímero de propileno (R-PP) sea multimodal, como bimodal, a la vista del contenido de comonomero.

25 Adicionalmente, cuando el copolímero de propileno (R-PP) sea multimodal, como bimodal, carácter, en particular multimodal, como bimodal, a la vista del contenido de comonomero, se aprecia que las fracciones individuales están presentes en cantidades que afectan las propiedades del material. En consecuencia, se aprecia que cada una de estas fracciones está presente al menos en la cantidad del 10,0 % en peso basado en el peso total del copolímero de propileno (R-PP). En consecuencia, en caso de un sistema bimodal, en particular, a la vista del contenido de comonomero, la división de las dos fracciones es preferiblemente de 70/30 a 30/70, más preferentemente de 65/35 a 35/65, como de 50/50 a 40/60.

35 En consecuencia, la relación de peso entre la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) es preferentemente de 70/30 a 30/70, más preferentemente de 65/35 a 35/65. Por ejemplo, la relación en peso entre la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) es de 50/50 a 40/60.

40 Como ya se indicó anteriormente, los comonomeros de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2), respectivamente, que se pueden copolimerizar con propileno y etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , en particular, etileno y/o α -olefinas C_4 a C_8 , por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2), respectivamente, comprenden, especialmente consisten en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2), respectivamente, comprende -además de propileno- unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) comprenden los mismos comonomeros, es decir, solamente etileno.

50 Se aprecia que el contenido de comonomero de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) satisfacen una inecuación específica.

En consecuencia, se prefiere que la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) satisfagan conjuntamente la inecuación (I), más preferentemente la inecuación (Ia), aún más preferiblemente la inecuación (Ib),

$$\frac{Co (R-PP2)}{Co (R-PP1)} \geq 1,0 \quad (I),$$

$$1,0 \leq \frac{Co (R-PP2)}{Co (R-PP1)} \leq 4,0 \quad (Ia),$$

$$1,0 \leq \frac{Co (R-PP2)}{Co (R-PP1)} \leq 3,0 \quad (Ib)$$

en la que

- 5 Co (R-PP1) es el contenido de comonomero [% en peso] de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1),
Co (R-PP2) es el contenido de comonomero [% en peso] de la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2).
- 10 De forma adicional o alternativa, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) tiene mayor contenido de comonomero que la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1). En consecuencia, la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la fracción de copolímero de propileno (R-PP) preferentemente satisfacen conjuntamente la inecuación (II), más preferentemente la inecuación (IIa), aún más preferentemente la inecuación (IIb),

15

$$\frac{Co (R-PP)}{Co (R-PP1)} \geq 1,0 \quad (II),$$

$$1,0 \leq \frac{Co (R-PP)}{Co (R-PP1)} \leq 3,0 \quad (IIa),$$

$$1,0 \leq \frac{Co (R-PP)}{Co (R-PP1)} \leq 2,5 \quad (IIb)$$

en la que

- 20 Co (R-PP1) es el contenido de comonomero [% en peso] de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1),
Co (R-PP) es el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero de propileno (R-PP).

25 En consecuencia, se prefiere que la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) del copolímero de propileno (R-PP) tenga un contenido de comonomero menor que el copolímero de propileno (R-PP).

30 se prefiere que la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) del copolímero de propileno (R-PP) tenga un contenido de comonomero comprendido en el intervalo de 0,8 a 2,5 % en peso, preferentemente en el intervalo de 1,0 al 2,3 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 1,2 al 2,0 % en peso, basado en el peso total de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1).

35 De forma adicional o alternativa, la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) del copolímero de propileno (R-PP) tiene un contenido de comonomero comprendido en el intervalo de más de 2,5 al 10,0 % en peso, preferentemente comprendido en el intervalo de más de 2,5 al 7,0 % en peso, más preferentemente comprendido en el intervalo de más de 2,5 al 5,0 % en peso, basado en el peso total de la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2).

40 En una realización, las dos fracciones de polímero del copolímero de propileno (R-PP), el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) satisfacen conjuntamente la inecuación (III), más preferentemente la inecuación (IIIa), aún más preferentemente la inecuación (IIIb),

$$0,5 \leq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP2)} \geq 1,5 \quad (\text{III})$$

$$0,8 \leq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP2)} \leq 1,2 \quad (\text{IIIa})$$

$$0,9 \leq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP2)} \leq 1,1 \quad (\text{IIIb})$$

en la que

- 5 MFR (R-PP1) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10min] de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1),
MFR (R-PP2) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10min] de la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2).
- 10 De forma adicional o alternativa, el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) difieren entre sí en no más de 5,0 g/10 min, más preferentemente en no superior a 3,0 g/10min y con máxima preferencia en no superior a 2,0 g/10 min. En una realización, el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) son iguales.

Se apreciará por tanto que el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno (R-PP) difieran en no más de 5,0 g/10 min, más preferentemente en no superior a 3,0 g/10min y con máxima preferencia en no superior a 2,0 g/10 min. En una realización, el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del copolímero de propileno (R-PP) son iguales.

Por tanto, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) comprenda, preferentemente consiste en, una primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2), en la que además la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) difieren en el contenido de comonomero y el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) es igual.

El copolímero de propileno (R-PP) como se define en la presente invención puede contener hasta un 5,0 % en peso de aditivos, tales como agentes α-nucleantes y antioxidantes, así como agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo. Preferentemente, el contenido de aditivos (sin agentes α-nucleantes) es menor del 3,0 % en peso, tal como menor del 1,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno (R-PP).

Preferentemente, el copolímero de propileno (R-PP) comprende un agente α-nucleante. Incluso más preferido, la presente invención está exenta de agentes de β-nucleación. El agente α-nucleante se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato sódico o *terc*-butil benzoato de aluminio, y
- (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, dibencilidensorbitol 1,3:2,4) 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-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y
- (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metileno-bis (4, 6,-di-*terc*-butilfenil)fosfato de sodio o aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-*t*-butilfenil)fosfato], y
- (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano (como se describirán más detalladamente 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.

Preferentemente, el copolímero de propileno (R-PP) contiene hasta un 2,0 % en peso del agente α-nucleante. En una realización preferida, el copolímero de propileno (R-PP) no contiene más de 2000 ppm, más preferentemente de 1 a 2000 ppm, más preferentemente de 5 a 1500 ppm de un agente α-nucleante, en particular, seleccionado entre el grupo que consiste en dibencilidensorbitol (por ejemplo, dibencilidensorbitol 1,3:2,4), derivado de

dibencilidensorbitol, preferentemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, di(metilbenciliden)sorbitol 1,3:2,4) 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.

- 5 Preferentemente, se desea que el copolímero de propileno (R-PP) muestre un buen comportamiento de impacto. En consecuencia, se aprecia que el copolímero de propileno (R-PP) tenga una resistencia al impacto con entalladura Charpy a +23 °C de al menos 4,0 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 4,0 a 15,0 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 5,0 a 12,0 kJ/m².
- 10 Adicionalmente, también, el módulo de elasticidad del copolímero de propileno (R-PP) debería ser bastante alto. Se prefiere que el módulo de elasticidad del copolímero de propileno (R-PP) sea de al menos 800 MPa, más preferentemente en el intervalo de 900 a 1800 MPa, incluso más preferentemente de 1000 a 1600 MPa, de forma aún más preferente en el intervalo de 1000 a 1500 MPa.
- 15 Como ya se indicó anteriormente, el copolímero de propileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención se produce preferentemente en un proceso de polimerización secuencial en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta como se define a continuación.

En consecuencia, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) se produjo en presencia de

- 20 (a) un catalizador de Ziegler Natta (ZN-C) que comprende un compuesto de titanio (TC) que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donante interno (DI), ambos soportados sobre un haluro de magnesio,
(b) un cocatalizador (Co), y
(c) un donante externo (DE),

25 en la que

- (i) el donante interno (DI) comprende al menos un 80 % en peso de un succinato; y
(ii) la relación molar entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] es de 10 a 45.

30 Preferentemente, el copolímero de propileno (R-PP) se produce en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores de polimerización (R1) y (R2), en el primer reactor de polimerización (R1) se produce la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y, posteriormente, se transfiere al segundo reactor de polimerización (R2), en el segundo reactor de polimerización (R2), la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) se produce en presencia de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1).

La expresión "sistema de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno (R-PP) se produce en al menos dos reactores de polimerización conectados en serie. En consecuencia, el presente sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2), y opcionalmente un tercer reactor de polimerización (R3). La expresión "reactor de polimerización" debe indicar que tiene lugar la polimerización principal. Por tanto, si el proceso consiste en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el sistema global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "consiste en" es solo una formulación cerrada a la vista de los reactores de polimerización principales.

45 Preferentemente, uno, mas preferentemente ninguno, de los reactores de polimerización (R1) y (R2) y el tercer reactor de polimerización (R3) opcional es un reactor en fase gaseosa (GPR). Un reactor en fase gaseosa (GPR), de acuerdo con la presente invención, es preferentemente un reactor de lecho fluido, un reactor de lecho fluido rápido o un reactor de lecho asentado o cualquier combinación de los mismos.

50 En consecuencia, los reactores de polimerización (R1) y (R2) y el tercer reactor de polimerización (R3) opcional son preferentemente reactores en suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque tanto continuo como simple agitado por lotes o un reactor en bucle que funciona en volumen o en suspensión. En una realización, la expresión "en masa" significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60 % (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (en masa) (LR). Por ejemplo, los reactores de polimerización (R1) y (R2) y el tercer reactor de polimerización (R3) opcional son preferentemente reactores en bucle (LR), es decir, primer reactor en bucle (LR1), segundo reactor en bucle (LR2) y opcionalmente tercer reactor en bucle (LR3). En consecuencia, la concentración promedio del copolímero de propileno (R-PP), es decir la primera fracción (1^a F) del copolímero de propileno (R-PP) (es decir la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1)), en la suspensión de polímero dentro del primer reactor de bucle (LR1) es normalmente de 15,0 % en peso al 55,0 % en peso, basado en el peso total de la suspensión de polímero del primer reactor de bucle (LR1). En una realización preferente de la presente invención, la concentración promedio de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) en la suspensión de polímero del primer reactor de bucle (LR1) es de 20,0 % en peso al 55,0 % en peso y más preferentemente de 25,0 % en peso al 52,0 % en peso, basado en el peso total de la suspensión de polímero del primer reactor de bucle (LR1).

Preferentemente, el copolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), más preferentemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR1) que contiene la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), se alimenta directamente al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, en el segundo reactor de bucle (LR2), sin una etapa instantánea entre las etapas. Este tipo de alimentación directa se describe en los documentos EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A y EP 991684 A. Por "alimentación directa" se entiende un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir, del reactor en bucle (LR1), la suspensión de polímero que comprende la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1), se lleva directamente al reactor de polimerización (R2) de la siguiente etapa, es decir, el reactor en bucle (LR2).

Como alternativa, el copolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), más preferentemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR1) que contiene la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), también puede dirigirse a una etapa instantánea o una etapa de concentración adicional antes de alimentarse al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al reactor en bucle (LR2). En consecuencia, esta "alimentación indirecta" se refiere a un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de bucle (LR1), es decir, la suspensión de polímero, se alimenta al segundo reactor de polimerización (R2), en el segundo reactor de bucle (LR2), a través de una unidad de separación de medio de reacción y el medio de reacción como gas desde la unidad de separación.

En caso de que uno de los reactores de polimerización (R1) y (R2) y el tercer reactor de polimerización (R3) opcional es un reactor en fase gaseosa (GPR), preferentemente el segundo reactor de polimerización (R2), y cualquier reactor posterior, por ejemplo, el tercer reactor de polimerización (R3), son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquiera reactor tanto de mezcla mecánica como de lecho fluido. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por tanto, se aprecia que el reactor en fase gaseosa es un reactor tipo de lecho fluidizado, preferentemente con un agitador mecánico.

En una realización preferida, el primer reactor de polimerización (R1) así como el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior opcional, como el tercer reactor de polimerización (R3) son reactores de suspensión (SR), como los reactores de bucle (LR). Si se necesita, antes del primer reactor en suspensión (SRI) se coloca un reactor de prepolymerización.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se alimenta al primer reactor de polimerización (R1) y se transfiere con el polímero (suspensión) obtenido en el primer reactor de polimerización (R1) a los reactores posteriores. Si el proceso incluye también una etapa de prepolymerización, se prefiere que el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se alimente en el reactor de prepolymerización. Posteriormente, el producto de prepolymerización que contiene el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se transfiere al primer reactor de polimerización (R1).

Se obtienen resultados especialmente buenos cuando la temperatura en los reactores se elija cuidadosamente.

Por tanto, se prefiere que la temperatura de funcionamiento del primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 70 a 85 °C, más preferentemente en el intervalo de 75 a 85 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 77 a 83 °C, como en el intervalo de 78 a 82 °C, es decir 80 °C.

De forma alternativa o adicional al párrafo anterior, se prefiere que la temperatura de funcionamiento del segundo reactor de polimerización (R2) y opcionalmente del tercer reactor (R3) esté en el intervalo de 75 a 95 °C, más preferentemente en el intervalo de 78 a 92 °C.

Preferentemente, la temperatura de funcionamiento del segundo reactor de polimerización (R2) es igual o mayor que la temperatura de funcionamiento del primer reactor de polimerización (R1). Por tanto, se prefiere que la temperatura de funcionamiento

(a) del primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 70 a 85 °C, más preferentemente en el intervalo de 75 a 85 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 77 a 83 °C, como en el intervalo de 78 a 82 °C, es decir 80 °C,

y

(b) del segundo reactor de polimerización (R2) esté en el intervalo de 75 a 95 °C, más preferentemente en el intervalo de 78 a 92 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 78 a 88 °C, con la condición de que la temperatura de funcionamiento del segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o mayor a la temperatura de funcionamiento del primer reactor de polimerización (R1).

Aún más preferentemente, la temperatura de funcionamiento del tercer reactor de polimerización (R3) -si está presente- sea mayor que la temperatura de funcionamiento del primer reactor de polimerización (R1). En una realización específica, la temperatura de funcionamiento del tercer reactor de polimerización (R3) -si está presente- es mayor que la temperatura de funcionamiento del primer reactor de polimerización (R1) y del segundo reactor de polimerización (R2). En consecuencia, se prefiere que la temperatura de funcionamiento

(a) del primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 70 a 85 °C, más preferentemente en el intervalo de 75 a 85 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 77 a 83 °C, como en el intervalo de 78 a 82 °C, es decir 80 °C,

5 (b) del segundo reactor de polimerización (R2) esté en el intervalo de 75 a 95 °C, más preferentemente en el intervalo de 78 a 92 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 78 a 88 °C, y

(c) del tercer reactor de polimerización (R3) -si está presente- esté en el intervalo de 75 a 95 °C, más preferentemente en el intervalo de 80 a 95 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 85 a 92 °C, como en el intervalo de 87 a 92 °C,

10 con la condición de que la temperatura de funcionamiento del segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o mayor a la temperatura de funcionamiento del primer reactor de polimerización (R1), y con la condición de que el tercer reactor de polimerización (R3) esté más alto que la temperatura de funcionamiento del primer reactor de polimerización (R1), preferentemente que sea mayor que la temperatura de funcionamiento del primer reactor de polimerización (R1) y del segundo reactor de polimerización (R2).

De forma típica, la presión del primer reactor de polimerización (R1) así como del segundo reactor de polimerización (R2) y opcionalmente en cualquier reactor de polimerización posterior, preferentemente en los reactores de bucle (LR), está en el intervalo de 20 a 80 bar, preferentemente de 30 a 70 bar, como de 35 a 65 bar.

20 Preferentemente se agrega hidrógeno a cada reactor de polimerización para controlar el peso molecular, es decir, el índice de fluidez MFR₂.

Preferentemente el tiempo de residencia promedio es bastante largo en los reactores de polimerización (R1) y (R2). En general, el tiempo de residencia medio (τ) se define como la relación entre el volumen de reacción (V_R) y la tasa de flujo volumétrico de salida del reactor (Q_o) (es decir, V_R/Q_o), es decir, $\tau = V_R/Q_o$ [$\tau = V_R/Q_o$]. En el caso de un reactor de bucle, el volumen de reacción (V_R) es igual al volumen del reactor.

30 Por tanto, el tiempo de residencia promedio (τ) en el primer reactor de polimerización (R1) es preferentemente al menos 20 min, más preferentemente en el intervalo de 20 a 45 min, aún más preferentemente en el intervalo de 25 a 42 min, como en el intervalo de 28 a 40 min, y/o el tiempo de residencia promedio (τ) en el segundo reactor de polimerización (R2) es preferentemente al menos 90 min, más preferentemente en el intervalo de 90 a 220 min, aún más preferentemente en el intervalo de 100 a 210 min, pero más preferentemente en el intervalo de 105 a 200 min, como en el intervalo de 105 a 190 min. Preferentemente el tiempo de residencia promedio (τ) en el tercer reactor de polimerización (R3) -si está presente- es preferentemente al menos 30 min, más preferentemente en el intervalo de 30 a 90 min, aún más preferentemente en el intervalo de 40 a 80 min, como en el intervalo de 50 a 80 min.

40 Además, se prefiere que el tiempo de residencia promedio (τ) en el sistema de polimerización secuencial total, más preferentemente que el tiempo de residencia promedio (τ) en el primer (R1) y segundo (R2) reactores de polimerización y el tercer reactor de polimerización (R3) opcional conjuntamente, sea de al menos 160 min, más preferentemente al menos 180 min, aún más preferentemente en el intervalo de 160 a 260 min, más preferentemente en el intervalo de 180 a 240 min, aún más preferentemente en el intervalo de 190 a 230 min, pero más preferentemente en el intervalo de 200 a 225 min.

45 Como se ha mencionado anteriormente, el presente proceso comprende la adición a la polimerización (principal) del copolímero de propileno en los al menos dos reactores de polimerización (R1, R3 y R3 opcional) antes de los citados, de una prepolimerización en un reactor de prepolimerización (PR) corriente arriba del primer reactor de polimerización (R1).

50 En el reactor de prepolimerización (PR) se produce un polipropileno (Pre-PP). La prepolimerización se realiza en presencia del catalizador de Ziegler Natta (ZN-C). Según esta realización del catalizador de Ziegler Natta (ZN-C), el cocatalizador (Co) y el donador externo (DE) se introducen en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, esto no debe excluir la opción de que, en una etapa posterior, por ejemplo, se añada más cantidad de cocatalizador (Co) en el proceso de polimerización, por ejemplo en el primer reactor de polimerización (R1). En una realización del catalizador de Ziegler Natta (ZN-C), el cocatalizador (Co) y el donador externo (DE) solo se agregan al reactor de prepolimerización (PR), si se aplica una prepolimerización.

60 La reacción de prepolimerización se realiza normalmente a una temperatura de 0 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 suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bar, por ejemplo 30 a 70 bar.

65 En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con componentes opcionalmente inertes disueltos en el mismo. Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, se emplea una alimentación de

etileno durante la prepolimerización como se mencionó anteriormente.

Es posible agregar otros componentes también a la etapa de prepolimerización. Por tanto, puede agregarse hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del polipropileno (Pre-PP) como se conoce en la técnica. Adicionalmente, 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 está dentro de la habilidad de la técnica.

Debido a las condiciones de proceso definidas anteriormente en la prepolimerización, se obtiene preferentemente una mezcla (MI) del catalizador de Ziegler Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producida en el reactor de prepolimerización (PR). Preferentemente, el catalizador de Ziegler Natta (ZN-C) está (finamente) disperso en el polipropileno (Pre-PP). En otras palabras, las partículas de catalizador de Ziegler Natta (ZN-C) introducidas en el reactor de prepolimerización (PR) se dividen en fragmentos más pequeños que se distribuyen uniformemente en el polipropileno en crecimiento (Pre-PP). Los tamaños de las partículas de catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) introducidas, así como de los fragmentos obtenidos, no son de relevancia esencial para la presente invención y es tan dentro del conocimiento del experto.

Como se ha mencionado anteriormente, si se usa una prepolimerización, después de dicha prepolimerización, la mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producida en el reactor de prepolimerización (PR) se transfiere al primer reactor de polimerización (R1). Normalmente, la cantidad total de polipropileno (Pre-PP) en el copolímero de propileno final (R-PP) es bastante baja y normalmente no superior al 5,0 % en peso, más preferentemente no superior al 4,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 0,5 al 4,0 % en peso, como en el intervalo de 1,0 al 3,0 % en peso.

En caso de que no se use prepolimerización, el propileno y el resto de ingredientes tales como el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se introducen directamente en el primer reactor de polimerización (R1).

En consecuencia, el proceso de acuerdo con la presente invención comprende las siguientes etapas en las condiciones anteriormente definidas

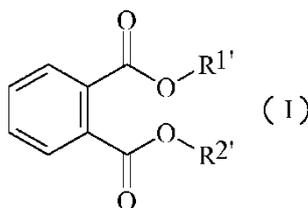
- (a) en el primer reactor de polimerización (R1), es decir en un reactor de bucle (LR1), el polipropileno y un comonomero que es etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , preferentemente propileno y etileno, se polimerizan obteniendo una primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) del copolímero de propileno (R-PP),
- (b) transfiriendo dicha primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) a un segundo reactor de polimerización (R2), es decir a un reactor de bucle (LR2),
- (c) en el segundo reactor de polimerización (R2), el polipropileno y un segundo comonomero que es etileno y/o una α -olefina C_4 to C_{12} , preferentemente propileno y etileno, se polimerizan en presencia de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) obteniendo una segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) del copolímero de propileno (R-PP), dicha primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) forman el copolímero de propileno (R-PP).

En los sucesivos se va define más detalladamente el catalizador usado.

Preferentemente, el componente (i) es un procatalizador de Ziegler Natta que contiene un producto transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

El procatalizador utilizado de acuerdo con la invención se prepara mediante

- a) hacer reaccionar un pulverizador cristalizado o un aducto de emulsión solidificado de $MgCl_2$ y un alcohol C_1 - C_2 con $TiCl_4$
- b) hacer reaccionar el producto de la etapa a) con un dialquiltalato de fórmula (I)



en la que $R^{1'}$ y $R^{2'}$ son independientemente al menos un alquilo C_5 en condiciones en donde tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol C_1 a C_2 y dicho dialquiltalato de

fórmula (I) para formar el donante interno

c) lavar el producto de la etapa b) o

d) opcionalmente, hacer reaccionar el producto de la etapa c) con más cantidad de $TiCl_4$.

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

10 El primer lugar, un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol a C_1 - C_2 alcohol de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es metilo o etilo. y n es de 1 a 6, se forma. Como alcohol, se utiliza preferentemente etanol.

El aducto, que primero se funde y después se pulveriza cristalizado o solidificado en emulsión, se utiliza como transportador del catalizador.

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

- añadir dicho transportador titanado

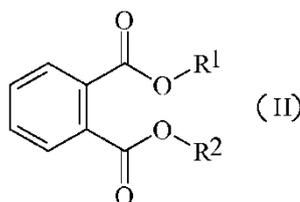
20 (i) un dialquiltalato de fórmula (I) siendo $R^{1'}$ y $R^{2'}$ independientemente al menos un alquilo C_5 , como al menos un alquilo C_8 o, preferentemente

25 (ii) un dialquiltalato de fórmula (I) siendo $R^{1'}$ y $R^{2'}$ iguales y siendo al menos un alquilo C_5 , como al menos un alquilo C_8 , o más preferentemente

(iii) un dialquiltalato de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste de propilhexiltalato (PrHP), dioctiltalato (DOP), di-iso-deciltalato (DIDP) y ditrideciltalato (DTDP), aún más preferentemente el dialquiltalato de fórmula (I) es un dioctiltalato (DOP), como di-iso-octiltalato o dietilhexiltalato, en particular

30 para formar un primer producto,

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



40 siendo R^1 y R^2 metilo o etilo, preferiblemente etilo, siendo el dialquiltalato de fórmula (II) un donante interno y

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

45 El aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es metilo o etilo. y n es de 1 a 6, en una realización preferida, se funde y después el fundido se inyecta preferentemente en forma de gas en un disolvente enfriado o en un gas enfriado, mediante lo cual, el aducto cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, como se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

50 Este aducto cristalizado preferentemente se utiliza como el transportador del catalizador y se hace reaccionar con el procatalizador útil en la presente invención, como se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

Puesto que el residuo del catalizador se elimina mediante extracción, se obtiene un aducto del transportador titanado y el donante interno, en que se ha cambiado el grupo que deriva del éster de alcohol.

55 Si queda suficiente cantidad de titanio sobre el transportador, actuará como un elemento activo del procatalizador.

De lo contrario, la titanación se repite después del tratamiento anterior para garantizar una concentración de titanio suficiente y, por tanto, la actividad.

Preferentemente, el procatalizador utilizado de acuerdo con la invención contiene como máximo un 2,5 % en peso de titanio, preferentemente como máximo un 2,2 % en peso y más preferentemente como máximo un 2,0 % en peso. Su contenido de donante está preferentemente comprendido entre 4 y 12 % en peso y más preferentemente entre 6 y 10 % en peso.

5 Más preferentemente, el procatalizador utilizado de acuerdo con la invención se ha producido usando etanol como el alcohol y dioctilftalato (DOP) como el dialquilftalato de fórmula (I), proporcionando ftalato de dietilo (DEP) como el compuesto donante interno.

10 Aún mas preferentemente, el catalizador utilizado de acuerdo con la invención es el catalizador descrito en la sección de ejemplos; especialmente con el uso de dioctilftalato como el dialquilftalato de fórmula (I).

Para producir el copolímero de propileno (R-PP), de acuerdo con la invención, el sistema catalizador utilizado comprende preferentemente además del procatalizador de Ziegler-Natta un cocatalizador organometálico como
15 componente (ii).

En consecuencia, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste en trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEA, cloruro de alquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.

20 El componente (iii) del sistema catalizador utilizado es un donante externo representado por la fórmula (IIIa) o (Iamb). La fórmula (IIIa) se define por



25 en la que R^5 representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferentemente un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

Se prefiere en particular que R^5 se seleccione del grupo que consiste de iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, *terc*-butilo, *terc*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.
30

La fórmula (Iamb) se define como



35 en la que R^x y R^y pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

40 R^x y R^y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R^x y R^y se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, *terc*-butilo, *terc*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.
45

Más preferentemente, ambos R^x y R^y son iguales, aún más preferentemente ambos R^x y R^y son un grupo etilo.

Más preferentemente, el donante externo de fórmula (Iamb) es dietilaminotrietoxisilano.

50 Más preferentemente, el donante externo se selecciona del grupo que consiste de dietilaminotrietoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$, dicitopentil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentil})_2]$, diisopropil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ y mezclas de los mismos. Con máxima preferencia, el donante externo es dicitopentil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentil})_2]$.

55 Si se desea, el procatalizador de Ziegler Natta se modifica mediante la polimerización de un compuesto de vinilo en presencia del sistema catalizador, que comprende el procatalizador de Ziegler Natta especial (componente (i)), el donante externo (componente (iii)) y opcionalmente el cocatalizador (componente (ii)), en el que el compuesto de vinilo tiene la fórmula:



en la que R^3 y R^4 juntos forman un anillo de 5 o 6 miembros saturado, insaturado o aromático o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. El catalizador así modificado se utiliza en la preparación del copolímero de propileno, es decir del copolímero de propileno (R-PP), de acuerdo con la
65 presente invención.

Carga mineral (F)

Un componente esencial adicional de la composición de polímero de acuerdo con la presente invención es la carga mineral (F).

5 Es un requisito específico de la presente invención que la composición de polímero (C) comprenda la carga mineral (F) en una cantidad de 20,0 a 40,0 % en peso y preferentemente comprendido en el intervalo de 25,0 al 35,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

10 Es un requisito adicional de la presente invención que la carga mineral (F) se seleccione del grupo que consiste de talco, wollastonita, caolín y mica.

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

15 La carga mineral (F) tiene preferentemente un tamaño promedio de partícula d50 comprendido en el intervalo de 0,5 a 20,0 μm , más preferentemente en el intervalo de 0,75 a 15,0 μm , aún más preferentemente en el intervalo de 0,75 a 10,0 μm .

20 Normalmente, la carga mineral (F) tiene preferentemente un corte de tamaño de partículas d95 [porcentaje en masa] igual o inferior a 30,0 μm , más preferentemente en el intervalo de 1,5 a 30,0 μm , aún más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 25,0 μm .

25 De forma adicional o alternativa, la carga mineral (F) tiene preferentemente una superficie específica BET en el intervalo de 1,0 a 50,0 m^2/g , más preferentemente en el intervalo de 5,0 a 40,0 m^2/g , aún más preferentemente en el intervalo de 10,0 a 30,0 m^2/g .

Se prefiere que la carga mineral (F) esté presente en una relación de peso específica en comparación con el copolímero de propileno (R-PP) en la composición de polipropileno (C).

30 Por ejemplo, la relación de peso del copolímero de propileno (R-PP) a la carga mineral (F) [HPP/F] es de 5,0:1,0 a 1,0:1,0. Preferentemente, la relación de peso del copolímero de propileno (R-PP) a la carga mineral (F) [R-PP/F] es de 4,0:1,0 a 1,0:1,0, más preferentemente de 3,0:1,0 a 1,0:1,0 y con máxima preferencia de 3,0:1,0 a 2,0:1,0.

Copolímero elastomérico (E)

35 La composición de polímero de acuerdo con la presente invención comprende opcionalmente un copolímero elastomérico (E).

40 Preferentemente, la composición de polipropileno (C) comprende el copolímero elastomérico (E) en una cantidad de 2,0 a 15,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición. Por ejemplo, la composición de polipropileno (C) comprende el copolímero elastomérico (E) en una cantidad de 5,0 a 15,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

45 Se aprecia que el copolímero elastomérico (E) esté preferentemente presente en la composición de polipropileno (C) cuando la composición de polipropileno (C) comprende el copolímero de propileno (R-PP) en una cantidad menor del 65,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

50 Por ejemplo, el copolímero elastomérico (E) está presente en la composición de polipropileno (C) cuando la composición de polipropileno (C) comprende el copolímero de propileno (R-PP) en una cantidad menor del 64,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición. Preferentemente, el copolímero elastomérico (E) está presente en la composición de polipropileno (C) in case la composición de polipropileno (C) comprende copolímero de propileno (R-PP) en una cantidad comprendida de 50,0 al 62,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

55 En consecuencia, si la composición de polipropileno (C) comprende un copolímero elastomérico (E), la composición de polipropileno (C) comprende preferentemente

(a) de 40,0 al 65,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, del copolímero de propileno (R-PP) que tiene

60 (a1) un contenido de comonomero en el intervalo de 1,5 al 8,0 % en peso, y
(a2) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 5,0 a 100,0 g/10 min,

65 (b) de 2,0 al 15,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, del copolímero elastomérico (E),
y

(c) de 20,0 al 40,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de una carga mineral (F) seleccionada entre el grupo que consiste en talco, wollastonita, caolín y mica,

5 en la que la composición de polipropileno (C) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 5,0 a 45,0 g/10 min.

En una realización de la presente invención, la composición de polipropileno (C) comprende

- 10 (a) de 45,0 al 64,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, del copolímero de propileno (R-PP),
 (b) de 5,0 al 15,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, del copolímero elastomérico (E),
 y
 (c) de 21,0 al 40,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de la carga mineral (F).

15 Por ejemplo, la composición de polipropileno (C) comprende

- (a) 50,0 al 62,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, del copolímero de propileno (R-PP),
 (b) de 5,0 al 15,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, del copolímero elastomérico (E),
 y
 20 (c) de 23,0 al 40,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de la carga mineral (F).

El copolímero elastomérico (E) tiene preferentemente un índice de fluidez MFR_2 (190 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 0,25 al 30,0 g/10 min, preferentemente comprendido en el intervalo de 0,25 al 20,0 g/10 min y con máxima preferencia comprendido en el intervalo de 0,25 a 10,0 g/10 min.

25 El copolímero elastomérico (E) tiene de forma típica una densidad igual o menor a 935 kg/m³, preferentemente igual o menor de 900 kg/m³, más preferentemente de igual o menor de 890 kg/m³, más preferentemente en el intervalo de 850 a 890 kg/m³, como en el intervalo de 850 a 880 kg/m³.

30 Se prefiere que el copolímero elastomérico (E) sea un copolímero de etileno con comonómeros seleccionados entre α -olefinas C₄ a C₈. Por ejemplo, el copolímero elastomérico (E) comprende especialmente consisten en, monómeros copolimerizables con etileno entre el grupo que consiste de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Más específicamente, el copolímero elastomérico (E) de la presente invención comprende -además de etileno- unidades derivables de 1-hexeno y 1-octeno. En una realización preferida, el copolímero elastomérico (E) comprende unidades derivables de etileno y/o 1-octeno solamente.

40 De manera adicional, se aprecia que el copolímero elastomérico (E) tenga preferentemente un contenido de comonómero comprendido en el intervalo de 15,0 al 55,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 20,0 al 50,0 % en peso, aún más preferentemente comprendido en el intervalo de más de 25,0 al 50,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero elastomérico (E).

Se aprecia que la composición de polipropileno (C) comprende el copolímero elastomérico (E) en que se ha dispersado el copolímero de propileno (R-PP).

45 Se prefiere que el copolímero elastomérico (E) esté presente en una relación de peso específica en comparación con el copolímero de propileno (R-PP) y/o la carga mineral (F) en la composición de polipropileno (C).

50 Por ejemplo, la relación de peso del copolímero de propileno (R-PP) al copolímero elastomérico (E) [RPP/E] es menor de 15,0. Preferentemente, la relación de peso del copolímero de propileno (R-PP) to el copolímero elastomérico (E) [RPP/E] es de 15,0:1,0 a 1,0:10, más preferentemente de 12,0:1,0 a 2,0:1,0, y con máxima preferencia de 10,0:1,0 a 3,0:1,0.

55 De forma adicional o alternativa, la relación de peso de la carga mineral (F) al copolímero elastomérico (E) [F/E] es menor de 8,0. Preferentemente, la relación de peso de la carga mineral (F) al copolímero elastomérico (E) [F/E] es de 8,0:1,0 a 1,0:10, más preferentemente de 6,0:1,0 a 2,0:1,0.

Artículos y usos de acuerdo con la invención

60 Se aprecia que la presente composición de polipropileno (C) se usa para reducir los fallos de pintabilidad en un artículo moldeado, preferiblemente para reducir fallos de pintabilidad, es decir, para potenciar la adhesión de la pintura, de un artículo moldeado por inyección. Es especialmente preferido que la presente composición de polipropileno (C) se use para reducir los fallos de pintabilidad, es decir, para potenciar la adhesión de la pintura, de un artículo moldeado por inyección tal como un artículo de automoción, es decir, de un artículo de automoción interior o exterior.

65 Preferentemente, la composición de polipropileno (C) se utiliza para mantener el área promedio con fallos, que es

una medida de la adhesión de la pintura, de los artículos moldeados (por inyección), preferentemente de los artículos moldeados (por inyección) para automoción, tales como artículos moldeados (por inyección) para automoción exteriores o interiores, igual o menor de 90 mm², más preferentemente comprendida comprendido en el intervalo de 5 a igual o menor de 90 mm², de forma más preferible en el intervalo de 10 a 70 mm², de forma aún más preferible comprendido en el intervalo de 5 to 65 mm². El método de medición del área promedio con fallos se proporciona en la sección de ejemplos. En consecuencia, debe señalarse que los artículos moldeados preparados a partir de la composición de polipropileno (C) que se define en el presente documento muestra un buen equilibrio de rigidez/impacto y una elevada adhesión de pintura. Adicionalmente, la elevada adhesión de pintura se obtiene sin el uso de imprimaciones.

En una realización preferida, la composición de polipropileno (C) que se define en el presente documento forma parte del artículo moldeado (por inyección), es decir del artículo para automoción (interior o exterior) cuando se utiliza para reducir los fallos de pintabilidad. Es especialmente preferido que la composición de polipropileno (C) forme parte de una composición, que a su vez forma parte del artículo moldeado (por inyección), es decir, parte del artículo para automoción (interior o exterior).

A la vista de los muy buenos resultados obtenidos, la presente invención no solo se dirige a la composición de polipropileno (C) que se define en el presente documento para reducir fallos de pintabilidad, sino también a un artículo del que forme parte la composición de polipropileno (C).

En consecuencia, la presente invención se dirige adicionalmente a un artículo, tal como un artículo de automoción, que comprende la composición de polipropileno (C), dicha composición comprende un copolímero de propileno (R-PP) y una carga mineral (F), en la que la composición de polipropileno preferentemente (C) comprende

(a) de 40,0 al 80,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de un copolímero de propileno (R-PP) que tiene

(a1) un contenido de comonómero en el intervalo de 1,5 al 8,0 % en peso, y

(a2) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 5,0 a 100,0 g/10 min,

y

(b) de 20,0 al 40,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de una carga mineral (F) seleccionada entre el grupo que consiste en talco, wollastonita, caolín y mica,

en la que la composición de polipropileno (C) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 5,0 a 45,0 g/10 min.

La expresión "artículo de automoción" utilizada en la presente invención indica que se trata de un artículo tridimensional conformado para el interior o el exterior de los automóviles. Los artículos de automoción típicos son los parachoques, adornos laterales, estribos auxiliares, paneles de carrocería, paneles de balancín, alerones, tableros de instrumentos, adornos interiores y similares. El término "exterior" indica que los artículos no forman parte del exterior del coche sino que forman parte del exterior del coche. En consecuencia, los artículos de automoción exteriores típicos se seleccionan del grupo que consiste en parachoques, adornos laterales, estribos auxiliares, paneles de carrocería y alerones. A diferencia de esto, el término "interior" indica que el artículo forma parte del interior del coche pero no forma parte del exterior del coche. En consecuencia, los artículos de automoción interiores preferidos se seleccionan del grupo que consiste en paneles de balancín, tableros de instrumentos y guarnecidos interiores.

Preferentemente, el artículo de automoción, es decir el artículo de automoción exterior, 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, todavía más preferentemente igual o más del 99,0 % en peso, todavía más preferiblemente consiste, de la composición de polipropileno (C).

Preferentemente, la presente composición de polipropileno (C) comprende como los componentes de polímero solamente el copolímero de propileno (R-PP) y opcionalmente el copolímero elastomérico (E). En otras palabras, la composición de polipropileno (C) puede contener aditivos adicionales y la carga mineral (F), pero no otro polímero en una cantidad que supere el 4,0 % en peso, más preferentemente superior a 3,0 % en peso, como superior al 2,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno (C). Un polímero adicional que puede estar presente en dichas bajas cantidades es un homopolímero de polipropileno (PP-H) como se ha mencionado anteriormente. Por tanto, en una realización preferida, el artículo para automoción (interior o exterior) y/o la composición de polipropileno (C) contiene como los componentes de polímero solamente el copolímero de propileno (R-PP) y opcionalmente el copolímero elastomérico (E) en las cantidades que se han mencionado anteriormente.

Para mezclar los componentes individuales de la presente composición de polipropileno (C), se puede usar un aparato de composición o mezclado convencional, por ejemplo, una mezcladora Banbury, un molino de 2 rodillos de

caucho, una coamasadora Buss o una extrusora de doble husillo. El material polimérico recuperado de la extrusora está habitualmente en forma de microgránulos. A continuación, estos gránulos preferentemente se procesan adicionalmente, por ejemplo, por moldeo por inyección para generar los artículos, es decir, los artículos para automoción (interior o exterior).

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

10 Ejemplos

A. Métodos de medición

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

15 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 salvo que se defina de otra manera.

Cálculo del contenido de comonomero la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2):

$$20 \frac{C(PP) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2)$$

en la que

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

35 Cálculo del índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2):

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

en la que

- 40 w(PP1) es la fracción en peso [como % en peso] de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1),
 w(PP2) es la fracción en peso [como % en peso] de la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2),
 45 MFR(PP1) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1),
 MFR(PP) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] del copolímero de propileno (R-PP),
 MFR(PP2) es el índice de fluidez calculado MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] de la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2).

50 **Cuantificación de la microestructura del copolímero y del contenido de comonomero mediante espectroscopia de RMN**

Para cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa.

60 Se registraron espectros de RMN ¹³C{¹H} 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 ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando una cabeza de sonda de temperatura ampliada de 10 mm optimizada para ¹³C 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-d₂ (TCE-d₂) junto con cromo-(III)-acetilacetato (Cr(acac)₃) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente, como se describe en G. Singh, A. Kothari, V. Gupta, Polymer Testing

2009, 28(5), 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 10 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 WALTZ16 como se describe en Zhou, R. Kuemmerle, X. Qiu, D. Redwine, R. Cong, A. Taha, D. Baugh, B. Winniford, J. Mag. Reson. 187 (2007) 225 y V. Busico, P. Carbonniere, R. Cipullo, C. Pellecchia, J. Severn, G. Talarico, Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128. Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

Los espectros de RMN cuantitativa de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se procesaron, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente con respecto al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30.00 rpm usando el desplazamiento químico del disolvente. El presente enfoque permitió la referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente.

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

Se observaron señales características que corresponden a la incorporación de etileno (tal como se describe en Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950) y el comonomero se calculó como la fracción de etileno en el polímero con respecto a todo el monómero en el polímero.

La fracción de comonomero se cuantificó usando el método de W-J. Wang y S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 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 comonomero encontrado.

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

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

Peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio en peso (M_w) y polidispersidad (M_w/M_n)

se determinaron mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC) de acuerdo con el siguiente método: El peso molecular promedio en peso M_w y la polidispersidad (M_w/M_n), en la que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w el peso molecular promedio en peso) se midieron según un método basado en ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, provisto de un detector de índice de refracción y viscosímetro online se usó con 3 columnas de gel TSK (GMHXL-HT) de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l 2,6-Di *terc*-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 145 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. 216,5 µl de solución de muestra se inyectaron por análisis. El conjunto de columna se calibró usando calibrado relativo con patrones de poliestireno de distribución estrecha de MWD 19 (PS) comprendidos en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol y un conjunto de patrones de poliestireno amplios bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5-10 mg de polímero en 10 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (el mismo que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

La **temperatura de transición vítrea T_g** se determinó mediante análisis dinamomecánico según la ISO 6721-7. Las mediciones se realizan en modo de torsión en muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm³) entre -100 °C y + 150 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

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

MFR₂ (230 °C) se mide según ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

MFR₂ (190 °C) se mide según ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga).

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

Fracción soluble en xileno frío (XCS, % en peso)

- La fracción soluble en xileno frío (XCS) se determina a 23 °C según la norma ISO 6427. **Temperatura de fusión T_m , Temperatura de cristalización T_c** , se mide con calorimetría de barrido diferencial (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5-10 mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión durante un enfriamiento de 10 °C/min y exploraciones de calentamiento entre 30 °C y 225 °C. Se tomaron las temperaturas de fusión y cristalización como los picos de endotermas y exotermas.
- También se midieron la entalpía de cristalización y fusión (**H_m y H_c**) por medio del método DSC de acuerdo con ISO 11357-1.
- La **mediana de tamaño de partículas d₅₀ (sedimentación)** se calcula a partir de la distribución del tamaño de partículas [porcentaje en masa] según se determina mediante sedimentación por gravedad en líquido, según ISO 13317-3 (Sedigraph).
- Módulo de tracción; Tensión de tracción a la rotura; Tensión de tracción en la fluencia; Límite elástico en la fluencia; Resistencia a la tracción; Límite elástico en la resistencia a la tracción; El Límite elástico en la rotura** se mide según la norma ISO 527-2 (velocidad del cabezal = 50 mm/min; 23 °C) usando las probetas moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de tibia, 4 mm de espesor). **Ensayo de impacto Charpy:** El ensayo de impacto con entalla Charpy (Charpy NIS) se mide según la norma ISO 179-1/1eA/DIN 53453 a 23 °C, -20 °C y -30 °C, usando muestras probetas en forma de barra moldeadas por inyección de 80x10x4 mm³ preparadas según la norma ISO 294-1:1996.
- Corte de tamaño de partícula d₉₅ (Sedimentación)** se calcula a partir de la distribución del tamaño de partículas [porcentaje en masa] según se determina mediante sedimentación gravitatoria en líquido según la ISO 13317-3 (Sedigraph).
- Área superficial:** BET con N₂ gaseoso según la norma DIN 66131/2, aparato Micromeritics Tristar 3000: preparación de la muestra a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.
- Preparación de la muestra:**
- La temperatura máxima de la masa fundida se estableció en 240 °C. Se usaron las siguientes condiciones para el moldeado por inyección de los paneles de ensayo (80 mm x150 mm x 2 mm): temperatura de la masa fundida = 240 °C, temperatura del molde = 50 °C, y velocidad del frente de flujo 100 mm/s.
- Los paneles de ensayo se pintaron de la forma habitual con un proceso de pintura normalizado de laboratorio, que estaba compuesto por tres etapas consecutivas (proceso de lavado intenso, pretratamiento con llama y proceso de pintado) y se realizó de acuerdo con las normas de trabajo de Borealis QM (QMAA 3-430-04, disponible de Borealis). Los paneles se purificaron primero en un proceso de lavado intenso simulado (pH 10, 30 bar, 30 °C). Tras el lavado con agua desalinizada, los paneles se secaron a temperatura ambiente.
- Para activar la superficie del panel, se usó el quemador Hill /Asis Brenner S220 disponible de Herbert Arnold GmbH, Alemania. Se ajustó una relación de aire/metano de 11:1 a un caudal volumétrico de 310:28,2 para el pretratamiento con llama. Los paneles se montaron en un trineo a 800 mm/s y a una distancia de la llama de 8 cm.
- Se aplicó un sistema de pintura en dos capas compuesto de un revestimiento de base y un revestimiento transparente para la pintura que consiste en un revestimiento de base y un revestimiento transparente.
- Se usó una pintura de base de revestimiento HBL schwarz II (revestimiento de base de negro de hueso al agua) de BASF SE (secando durante 10 minutos a 70 °C). Como revestimiento transparente, se usó LMKL Wörwag 108728 R3203H (revestimiento transparente con disolvente) de Karl Wörwag Lack- und Farbenfabrik GmbH & Co.KG (secando durante 45 minutos a 80 °C).
- Tras la pintura, los paneles de ensayo se secaron durante 3 días a 50 °C.
- Después, los paneles de ensayo pintados se rayaron con un cortador 301 (según DIN EN/ISO 17872:2007) de forma que se obtuvo un patrón de rayado prefabricado.
- Ensayo de adherencia:** Para la caracterización de la adhesión, se sometió a ensayo la resistencia del patrón de rayado prefabricado a un chorro de agua a presión según DIN 55662 (método C).
- Una corriente de agua caliente con una temperatura T se dirigió durante un tiempo t a una distancia d con ángulo α a la superficie del panel de ensayo. La presión del chorro de agua dio como resultado un caudal de agua que se determinó según el tipo de boquilla instalada en el extremo de la tubería de agua.
- Se usaron los siguientes parámetros:
T (agua) = 60 °C; t = 60 s; d = 130 mm, α = 90°, caudal de agua 11,3 l/min, tipo de boquilla = MPEG 2506.

El nivel de adhesión se evaluó cuantificando el área promedio con fallos por punto de ensayo.

5 Para cada ejemplo se ensayaron 5 paneles (tamaño 80 mm x150 mm x 2 mm). Los paneles se produjeron mediante moldeo por inyección con una temperatura de la masa fundida de 240 °C y una temperatura del molde de 50 °C. La velocidad del frente de flujo fue de 100 mm/s.

10 En cada panel, se usaron 5 puntos determinados (véase la Figura 1) para evaluar los fallos de pintabilidad en [mm²]. Con este fin, se tomó una imagen del punto de ensayo antes y después de la exposición al chorro de agua. Después, el área despegada se calculó con un programa informático de procesamiento de imágenes. El área promedio con fallos en 5 puntos temporales sobre 5 probetas (es decir un total en promedio de 25 puntos de ensayo) se notificó como promedio de área con fallos.

15 2. Ejemplos

El catalizador usado en el proceso de polimerización del R-PP así como para el RTPO se han producido de la siguiente forma: Primero, 0,1 mol de MgCl₂ x 3 EtOH se suspendió en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a la temperatura de -15 °C y se añadieron 300 ml de TiCl₄ frío manteniendo al mismo tiempo la temperatura a dicho nivel. A continuación, la temperatura de la suspensión se aumentó lentamente hasta 20 °C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de dioctilftalato (DOP) a la suspensión. 20 Tras la adición del ftalato, la temperatura se aumentó hasta 135 °C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. A continuación, se añadieron 300 ml más de TiCl₄ y la temperatura se mantuvo a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. Después, el componente de catalizador sólido se filtró y se secó. El catalizador y el concepto de su preparación se describen de forma general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390. Como catalizador se usó trietil-aluminio (TEAL) y como donante, dicitlopentil dimetoxi silano (D-donante). La relación entre el aluminio y el donante se indica en la Tabla 1.

30 Antes de la polimerización, el catalizador se prepolimerizó con vinil ciclohexano en una cantidad para conseguir una concentración de 200 ppm de poli(vinilciclohexano) (PVCH) en el polímero final. El correspondiente proceso se describe en el documento EP 1 028 984 y EP 1 183 307.

35 Como aditivos, se añadieron un 0,04 % en peso de hidrotalcita sintética (DHT-4A suministrada por Kisuma Chemicals, Países Bajos) y un 0,15 % en peso de Irganox B 215 (mezcla 1:2 de Irganox 1010 (Pentaeritritol-tetraquis(3-(3',5'-di-*tert*-butil-4-hidroxitoluilo)-propionato y tris (2,4-di-*t*-butilfenil)fosfato)fosfito) de BASF AG. Se añadió germanio a los polímeros en la misma etapa. La analítica de las muestras preparadas también se puede recopilar de las Tablas 1 y 2.

40 Los polímeros se mezclaron con la carga mineral y se extrudieron utilizando un extrusor de doble husillo PRISM TSE 24 con una relación L/D de 30:1 y dos conjuntos de bloques de amasado en la configuración de husillo utilizada usando un perfil de temperatura de la masa fundida comprendido entre 200 y 240 °C.

Tabla 1a: Condiciones de polimerización del copolímero de propileno R-PP

		R-PP
Prepolimerización		
temperatura	[°C]	30
presión	[bar]	52,5
Tiempo de residencia	[h]	0,29
relación Al/Ti	[mol/mol]	240
relación Al/donante	[mol/mol]	5
Bucle		
Tiempo de residencia	[h]	0,40
Temperatura	[°C]	68
relación H ₂ /C3	[mol/kmol]	6,63
Relación C2/C3	[mol/kmol]	2,9

(continuación)

MFR ₂	[g/10 min]	21,3
C ₂ total	[% en peso]	1,4
XCS	[% en peso]	3,1
Separación	[% en peso]	59,3

		R-PP
GPR1		
Tiempo de residencia	[h]	2,02
Temperatura	[°C]	70
relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	116
Relación C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	25,3
MFR ₂	[g/10 min]	19,8
C ₂ total	[% en peso]	2,2
XCS	[% en peso]	3,3
Separación	[% en peso]	40,7
Módulo de flexión	[MPa]	1550
Entalladura Charpy, +23 °C	[kJ/m ²]	5,1

Tabla 1b: Condiciones de polimerización en el RTPO

Parámetro	unidad	RTPO
Prepolimerización		
temperatura	[°C]	30
presión	[bar]	56
relación Al/donante	[mol/mol]	5,1
tiempo de residencia	[h]	0,25
Bucle		
temperatura	[°C]	72
presión	[bar]	56
tiempo de residencia	[h]	0,22
alimentación de etileno	[kg/h]	0
Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	26,9
C ₂	[% en peso]	0
XCS	[% en peso]	3,4
MFR	[g/10 min]	294
Separación	[% en peso]	37,6
GPR1		
temperatura	[°C]	87
presión	[bar]	22
tiempo de residencia	[h]	0,34
alimentación de etileno	[kg/h]	0
Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	121,1

(continuación)

Parámetro	unidad	RTPO
GPR2		
C2	[% en peso]	0
XCS	[% en peso]	3,1
MFR	[g/10 min]	230
Separación	[% en peso]	34,8
temperatura	[°C]	82
presión	[bar]	22
tiempo de residencia	[h]	0,13
Relación H2/C3	[mol/kmol]	22,0
Relación C2/C3	[mol/kmol]	305
C2	[% en peso]	9,7
XCS	[% en peso]	21,6
MFR	[g/10 min]	67
Separación	[% en peso]	18,5
GPR3		
temperatura	[°C]	85
presión	[bar]	22
tiempo de residencia	[h]	0,58
Relación H2/C2	[mol/kmol]	71,8
Relación C2/C3	[mol/kmol]	305
Separación	[% en peso]	9,1

Tabla 2: Composición y propiedades de las composiciones de polipropileno preparadas

		CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
HECO1	[% en peso]	62,5							
HECO2	[% en peso]		62,5						
RTPO	[% en peso]			67					
R-PP	[% en peso]				66,5	60,5	54,5	60,5	54,5
Talco	[% en peso]	30	30	30	30	30	30	30	30
E1	[% en peso]	4	4			6	12		
E2	[% en peso]							6	12
MFR ₂	g/10 min	14,0	8,0	23,5	16,8	15,0	12,6	13,7	11,0
Módulo de tracción	MPa	4103	4055	3631	4023	3602	3147	3652	3095
Resistencia al impacto, +23 °C	[kJ/m ²]	4,4	4,6	3,7	1,9	2,6	4,5	2,6	4,8
Resistencia al impacto, -20 °C	[kJ/m ²]	-	-	1,9	1,2	1,2	1,4	1,2	1,4
Promedio de área con fallos	[mm ²]	99	95	93	8	54	64	54	52

5 El resto hasta el 100 % en peso son aditivos, como antioxidantes, agentes de nucleación, negro de carbono, etc.

HECO1 es el producto comercial BF970MO de Borealis AG, que es un polipropileno heterofásico que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de 20 g/10 min.

HECO2 es el producto comercial BE677AI de Borealis AG, que es un polipropileno heterofásico que tiene un

ES 2 787 886 T3

índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de 13,5 g/10 min.

Talco es el producto comercial Luzenac HAR T84 de Luzenac que tiene un BET de 16 m²/g y un tamaño promedio de partícula (d₅₀) de 11,5 µm.

5 E1 es el producto comercial Engage 8100 de Borealis Plastomers, que es un copolímero de etileno-1-octeno que tiene una densidad de 0,870 g/cm³ y un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) de 1,1 g/10 min.

E2 es el producto comercial Engage 8150 de Dow Elastomers, que es un copolímero de etileno-1-octeno que tiene una densidad de 0,868 g/cm³ y un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) de 0,5 g/10 min.

La Figura 1 detalla las líneas experimentales utilizadas para la evaluación de las zonas con fallo de pintado.

10 Los materiales inventivos de IE1 a IE5 muestran un buen equilibrio de rigidez/impacto. Adicionalmente, las líneas experimentales de los materiales inventivos de IE1 a IE5 muestran muchas menos áreas con fallo en comparación con los materiales comparativos de CE1 a CE3. En consecuencia, los materiales inventivos de IE1 a IE5 muestran un buen equilibrio de rigidez/impacto y una elevada adhesión de pintura. Adicionalmente, la elevada adhesión de pintura se obtiene sin el uso de imprimaciones.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno (C), comprendiendo la composición de polipropileno (C)
- 5 (a) del 40,0 al 80,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de un copolímero de propileno (R-PP) que tiene
- (a1) un contenido de comonómero en el intervalo del 1,5 al 8,0 % en peso, y
- 10 (a2) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 5,0 a 100,0 g/10 min,
- y
- 15 (b) del 20,0 al 40,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de una carga mineral (F) seleccionada entre el grupo que consiste en talco, wollastonita, caolín y mica,
- en donde la composición de polipropileno (C) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 5,0 a 45,0 g/10 min.
2. La composición de polipropileno (C) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero de propileno (R-PP) tiene
- 20 (a) una temperatura de transición vítrea comprendida en el intervalo de -12 a +2 °C;
- y/o
- 25 (b) sin temperatura de transición vítrea por debajo de -20 °C.
3. La composición de polipropileno (C) de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el copolímero de propileno (R-PP) tiene
- 30 (a) una temperatura de fusión comprendida en el intervalo de 135 a 165 °C,
- y/o
- (b) un módulo de elasticidad de al menos 800 MPa,
- y/o
- (c) una resistencia al impacto con entalladura Charpy a +23 °C de $\geq 4\text{kJ/m}^2$.
- 35 4. La composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno (R-PP)
- (a) tiene 2,1 defectos regio de como máximo un 0,4 % determinado por espectroscopía de RMN de ^{13}C ;
- 40 y/o
- (b) es monofásico.
5. La composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno (R-PP) comprende un comonómero seleccionado entre etileno, α -olefina C_4 a C_{12} y mezclas de los mismos, preferentemente el comonómero es etileno.
- 45 6. La composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno (R-PP) comprende dos fracciones, una primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2), dicha primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) difiere de dicha segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) en el contenido de comonómero.
- 50 7. La composición de polipropileno (C) de acuerdo con la reivindicación 6, en la que
- (a) la relación en peso entre la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) del copolímero de propileno (R-PP) [(R-PP1):(R-PP2)] es de 70:30 a 30:70;
- 55 y/o
- (b) los comonómeros de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) del copolímero de propileno (R-PP) se seleccionan entre etileno, α -olefina C_4 a C_{12} y mezclas de los mismos, preferiblemente, los comonómeros de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) son iguales y se seleccionan entre etileno, α -olefina C_4 a C_{12} y mezclas de los mismos.
- 60 8. La composición de polipropileno (C) de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, en la que
- 65 (a) la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) del copolímero de propileno (R-PP) es la fracción pobre en comonómero y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) del copolímero de propileno

(R-PP) es la fracción rica en comonomero

y/o

(b) la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) del copolímero de propileno (R-PP) tiene un contenido de comonomero menor que el copolímero de propileno (R-PP).

5 9. La composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 a 8, en la que

10 (a) la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2) del copolímero de propileno (R-PP) satisfacen conjuntamente la inequación (I)

$$\frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \geq 1,0 \quad (I);$$

en la que

15 Co (R-PP1) es el contenido de comonomero [% en peso] de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1),

Co (R-PP2) es el contenido de comonomero [% en peso] de la segunda fracción de copolímero de polipropileno (R-PP2).

20 y/o,
(b) la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1) y la fracción de copolímero de propileno (R-PP) satisfacen conjuntamente la inequación (II)

$$\frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} \geq 1,0 \quad (II)$$

25 en la que

30 Co (R-PP1) es el contenido de comonomero [% en peso] de la primera fracción de copolímero de polipropileno (R-PP1),

Co (R-PP) es el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero de propileno (R-PP).

35 10. La composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la carga mineral (F) es talco, preferentemente, el talco tiene un tamaño de partícula promedio d50 comprendido en el intervalo de 0,5 a 20,0 µm.

40 11. La composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polipropileno (C) comprende del 2,0 al 15,0 % en peso, basado en el peso total de la composición, de un copolímero elastomérico (E) que comprende unidades derivadas de etileno y/o α-olefinas C₄ a C₈.

45 12. La composición de polipropileno (C) de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el copolímero de elastomérico (E) tiene

(a) una densidad igual o menor de 935 kg/m³,

y/o

(b) un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) medido según la norma ISO 1133 comprendido en el intervalo de 0,25 a 30,0 g/10 min.

50 13. Artículo que comprende una composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

55 14. El artículo de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el artículo es un artículo de automoción, preferiblemente un artículo de automoción interior o exterior seleccionado entre amortiguadores, paneles de carrocería, paneles de balancín, adornos laterales, estribos auxiliares, alerones y tableros de instrumentos.

15. Uso de una composición de polipropileno (C) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 12 para reducir los fallos de pintabilidad en un artículo moldeado, preferentemente para reducir los fallos de pintabilidad de un artículo moldeado por inyección, tales como artículos de automoción.

60 16. Uso de acuerdo con la reivindicación 15 para mantener el área promedio con fallos, que es una medida de la adhesión de la pintura, de los artículos de automoción, tales como artículos de automoción interiores o exterior es, igual o menor de 90 mm².

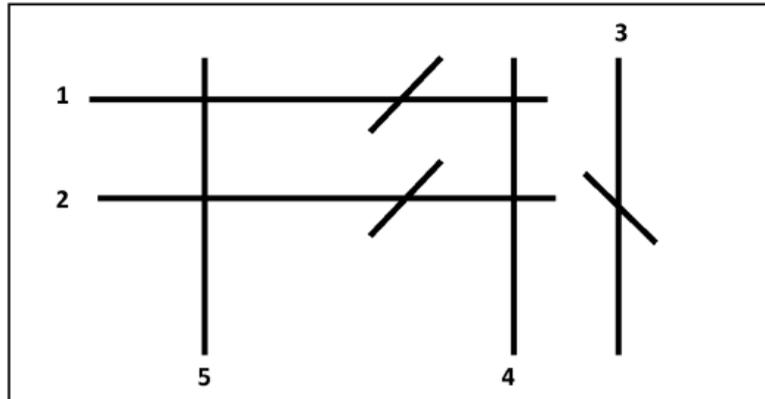


Figura 1: líneas de ensayo utilizadas para evaluar las zonas con fallo de pintura