

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 861**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2016** E 16153371 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020** EP 3199586

54 Título: **Composición de poliolefina con tenacidad mejorada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GRESTENBERGER, GEORG;
MILEVA, DANIELA;
KAHLEN, SUSANNE y
JERABEK, MICHAEL

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 792 861 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de poliolefina con tenacidad mejorada

5 La presente invención se dirige a una nueva composición de poliolefina que comprende un copolímero de propileno heterofásico y una α -poliolefina modificada polar así como artículos de automoción que comprenden dicha composición de poliolefina.

10 En la industria de automoción existe una demanda reciente hacia la reducción de peso y una mejora en la estabilidad dimensional de las piezas finales. Por consiguiente, diversas aplicaciones de automoción tales como parachoques o revestimientos de puertas están hechas de materiales avanzados de polipropileno. Estos materiales de polipropileno son usualmente copolímeros de polipropileno propileno heterofásicos, donde un polipropileno (semi)cristalino forma la fase continua en la que se dispersa un copolímero de propileno elastomérico.

15 La contracción de partes de automóviles más grande es perjudicial. Por consiguiente, existe una fuerte demanda en la industria del automóvil para encontrar componentes poliméricos con una característica de contracción baja. Adicionalmente también un bajo coeficiente de expansión térmica es de alto interés cuando se combinan plásticos con metales. Además, la buena estabilidad dimensional, excelente comportamiento dúctil y buena rigidez son requisitos adicionales para unos materiales de copolímeros de propileno heterofásicos avanzados. El cumplimiento del perfil completo de material termomecánico y de estabilidad dimensional ha seguido siendo siempre un desafío debido a los efectos antagonísticos de las propiedades concretas. En el caso de presencia se busca una composición de poliolefina que tenga un excelente comportamiento de impacto, buena rigidez, así como buena estabilidad dimensional.

25 Por consiguiente, la presente invención se dirige, en una 1ª realización, a una composición de poliolefina (PO) que comprende un copolímero de propileno heterofásico (HECO) y una α -poliolefina modificada polar (PMP), en el que dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende

- (a) un polipropileno (semi)cristalino (PP); y
- 30 (b) un copolímero de propileno elastomérico (EPC) disperso en dicho polipropileno (semi)cristalino (PP)

en el que dicha composición de poliolefina (PO) tiene

- 35 (i) una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de 28 a 45 % en peso; en la que además, la fracción soluble en xileno frío (XCS) de dicha composición de poliolefina (PO) tiene
- (ii) una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,80 a 3,30 dl/g.

Preferentemente, la composición de poliolefina (PO) de la 1ª realización se define por

- 40 (a) estando la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) en el intervalo de 1,00 a 1,30 dl/g; y/o
- (b) estando el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 del polipropileno (semi)cristalino (PP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) en el intervalo de 45 a 150 g/10 min,
- 45 y/o
- (c) estando la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble de xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) en el intervalo de 1,50 a 3,00 dl/g.

50 En una 2ª realización, la composición de poliolefina (PO) comprende un copolímero de propileno heterofásico (HECO) y una α -poliolefina modificada polar (PMP), en el que dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende

- (a) Un polipropileno (semi)cristalino que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 45 a 150 g/10 min; y
- 55 (b) un copolímero de propileno elastomérico (EPC) disperso en dicho polipropileno (semi)cristalino (PP)

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

- 60 (i) una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de 25 a 40 % en peso; en el que además, la fracción soluble en xileno frío (XCS) de dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
- (ii) un contenido de comonomero en el intervalo de 21 a 55 % en moles]; y
- (iii) opcionalmente, una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,50 a 3,00 dl/g, y aún más opcionalmente
- (iv) la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno
- 65 heterofásico (HECO) está en el intervalo de 1,00 a 1,30 dl/g.

En una 3ª realización, la composición de poliolefina (PO) comprende un copolímero de propileno heterofásico (HECO) y una α -poliolefina modificada polar (PMP), en el que dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende

- 5 (a) una composición de polipropileno (semi)cristalino que tiene opcionalmente un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 45 a 150 g/10 min; y
(b) un copolímero de propileno elastomérico (EPC) disperso en dicho polipropileno (semi)cristalino (PP)

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

- 10 (i) una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de 25 a 40 % en peso; en el que además, la fracción soluble en xileno frío (XCS) de dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
15 (ii) un contenido de comonomero en el intervalo de 21 a 55 % en moles]; y
(iii) una viscosidad intrínseca (IV) dentro del intervalo de 1,50 a 3,00 dl/g, y más adicionalmente
(iv) la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 1,00 a 1,30 dl/g.

20 Preferentemente, la composición de poliolefina (PO) de la 2ª o 3ª realización tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de 28 a 45 % en peso, en la que, opcionalmente, la fracción soluble en xileno frío (XCS) tiene una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,80 a 3,30 dl/g.

25 De forma alternativa al párrafo anterior, la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de poliolefina (PO) de la 2ª o 3ª realización tiene una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,80 a 3,30 dl/g, en la que preferentemente, la cantidad de fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de poliolefina (PO) está en el intervalo de 28 a 45 % en peso.

A continuación, se describen en conjunto las realizaciones preferidas de la 1ª a 3ª realización.

30 Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 55 g/10min y/o un contenido de comonomero en el intervalo de 10,0 a 28.0 % en moles.

35 En una realización preferida, la composición de poliolefina (PO) tiene un contenido de comonomero en el intervalo de 25 al 60 % en moles y/o un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 5 a 30 g/10 min.

40 De forma aún más preferente, la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de poliolefina (PO) tiene un contenido de comonomero en el intervalo de 21 a 55 % en moles;

45 En una realización preferida, el polipropileno (semi)cristalino (PP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es un homopolímero de propileno (semi)cristalino (H-PP) que tiene preferentemente una fracción soluble en xileno frío (XCS) de menos de 4,5 % en peso y/o el copolímero de propileno elastomérico (EPC) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es un caucho de etileno propileno (EPR).

Aún más preferentemente, la relación en peso entre el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y la α -poliolefina modificada polar (PMP) está en el intervalo de 4/1 a 85/1.

Además o alternativamente al párrafo anterior, las composición de poliolefina (PO) comprende

- 50 (a) 60 a 99 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), del copolímero de propileno heterofásico (HECO); y
(b) al menos un 1 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de la α -poliolefina modificada polar (PMP).

55 Se prefiere que la α -poliolefina modificada polar (PMP)) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,5 a 10 g/10 min.

60 En una realización preferida, la α -poliolefina modificada polar (PMP) es una α -poliolefina (PMP) injertada con anhídrido maleico, preferentemente, el contenido de anhídrido maleico de la α -poliolefina modificada polar (PMP) está en el intervalo de 0,1 a 5.0 % en peso.

De forma aún más preferida, la α -poliolefina (pre-PMP) que está modificada es un copolímero de etileno elastomérico (EEC) que tiene preferentemente un contenido de comonomero por debajo de 45 % en moles.

65 En una realización específica de la presente invención, la composición de poliolefina (PO) tiene

- (a) un módulo de elasticidad de al menos 700 MPa,
y/o
(b) una resistencia al impacto a 23 °C de al menos 40 kJ/m²,
y/o
(c) una contracción en flujo directo (sector, radio 300 mm, ángulo de apertura 20 ° inferior a 1,50 %.

La presente invención se dirige también a un artículo de automoción que comprende una composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la presente invención. Preferentemente, dicho artículo de automoción es un artículo de automoción exterior.

Además, la presente invención se dirige también a un proceso para la preparación de la composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la presente invención extruyendo el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y la α -poliolefina modificada polar (PMP) en una extrusora.

Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene produciendo el polipropileno (semi)cristalino (PP) en una primera zona de reacción que comprende al menos un reactor, transfiriendo dicho polipropileno (semi)cristalino (PP) en una zona de reacción posterior que comprende al menos un reactor, donde, en presencia de polipropileno (semi)cristalino (PP) se produce el copolímero de propileno elastomérico (EPC).

A continuación, se describe la invención con más detalle, es decir, las tres realizaciones (1^a a 3^a realización) se describen en conjunto.

La composición de poliolefina (PO)

La composición de poliolefina (PO) de la presente invención debe comprender el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y la α -poliolefina modificada polar (PMP). Además, la composición puede comprender agentes α -nucleantes (un) y aditivos (AD).

Preferentemente, la relación en peso entre el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y la α -poliolefina modificada polar (PMP) [(HECO)/(PMP)] está en el intervalo de 4/1 a 85/1, más preferentemente en el intervalo de 5/1 a 50/1, más preferentemente en el intervalo de 6/1 a 40/1, aún más preferentemente en el intervalo de 7/1 a 30/1, igualmente en el intervalo del 7/1 a 25/1.

Aún más preferentemente, la relación en peso entre la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) y la α -poliolefina modificada polar (PMP) [(XCS)/(PMP)] está por encima de 1,5, más preferentemente en el intervalo de 1,5 a 10,0, aún más preferentemente en el intervalo de 1,8 a 8,0.

Por consiguiente, en una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y la α -poliolefina modificada polar (PMP) constituye en conjunto al menos un 80 % en peso, más preferentemente al menos un 85 % en peso, aún más preferentemente al menos un 90 % en peso, tal como al menos un 95 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de la composición de poliolefina (PO).

Además, de acuerdo con la presente invención, el agente α -nucleante (un) no es un aditivo (AD). Por consiguiente, se prefiere que la composición de poliolefina (PO) contenga hasta un 5,0 % en peso, preferentemente $1,0 \times 10^{-5}$ a 4,0 % en peso, más preferentemente $2,0 \times 10^{-5}$ a 2,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de agentes α -nucleantes (un) y/o hasta 8,0 % en peso, preferentemente 0,1 a 6,0 % en peso, más preferentemente 0,5 a 4,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de los aditivos (AD).

Por consiguiente, en una realización específica, la composición de poliolefina (PO) consiste en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y la α -poliolefina modificada polar (PMP) y los agentes α -nucleantes opcionales (un) y/o los aditivos (AD).

Por tanto, la presente invención se dirige preferentemente a una composición de poliolefina (PO) (1^a realización) que comprende

- (a) al menos un 60 % en peso, más preferentemente, en el intervalo de 60 a 99 % en peso, aún más preferentemente, en el intervalo de 70 a 98 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de la composición de propileno heterofásico (HECO) como se define en el presente documento; y
(b) al menos un 1 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 1 a 40 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 2 a 30 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de la α -poliolefina modificada polar (PMP).

Preferentemente, dicha composición de poliolefina (PO) está exenta de carga inorgánica (F).

Por consiguiente, en una realización específica (1ª realización) la composición de poliolefina (PO) consiste en

- (a) al menos un 60 % en peso, más preferentemente, en el intervalo de 60 a 99 % en peso, aún más preferentemente, en el intervalo de 70 a 98 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de la composición de propileno heterofásico (HECO) como se define en el presente documento;
- (b) al menos un 1 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 1 a 40 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 2 a 30 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de la α -poliolefina modificada polar (PMP);
- (c) opcionalmente hasta el 5,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo de $1,0 \times 10^{-5}$ a 4,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de $2,0 \times 10^{-5}$ a 2,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de agentes α -nucleantes (NU); y
- (d) opcionalmente hasta el 8,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 0,1 a 6,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 4,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de los aditivos (AD).

En otra realización (2ª realización) la composición de poliolefina (PO) puede comprender además una carga inorgánica (F). Por consiguiente, la composición de poliolefina (PO) puede comprender

- (a) al menos un 60 % en peso, más preferentemente, en el intervalo de 60 a 99 % en peso, aún más preferentemente, en el intervalo de 70 a 98 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de la composición de propileno heterofásico (HECO) como se define en el presente documento;
- (b) al menos un 1 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 1 a 40 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 2 a 30 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de la α -poliolefina modificada polar (PMP); y
- (c) opcionalmente al menos un 5 % en peso, más preferentemente, en el intervalo de 5 a 20 % en peso, aún más preferentemente, en el intervalo de 7 a 15 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de la carga inorgánica (F).

Por consiguiente, en una realización específica (2ª realización) la composición de poliolefina (PO) consiste en

- (a) al menos un 60 % en peso, más preferentemente, en el intervalo de 60 a 99 % en peso, aún más preferentemente, en el intervalo de 70 a 98 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de la composición de propileno heterofásico (HECO) como se define en el presente documento;
- (b) al menos un 1 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 1 a 40 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 2 a 30 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de la α -poliolefina modificada polar (PMP);
- (c) opcionalmente al menos un 5 % en peso, más preferentemente, en el intervalo de 5 a 20 % en peso, aún más preferentemente, en el intervalo de 7 a 15 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de la carga inorgánica (F);
- (d) opcionalmente hasta u 5,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo de $1,0 \times 10^{-5}$ a 4,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de $2,0 \times 10^{-5}$ a 2,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de agentes α -nucleantes (NU); y
- (e) opcionalmente hasta un 8,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 0,1 a 6,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 4,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de los aditivos (AD).

Preferentemente, la composición de poliolefina (PO) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 5 a 30 g/10 min, más preferentemente, en el intervalo de 7 a 25 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 9 a 22 g/10 min.

Se prefiere además que la composición de poliolefina (PO), preferentemente, la composición de poliolefina (PO) sin carga (F), tenga una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de 27 a 45 %, más preferentemente en el intervalo de 30 a 42 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 32 a 40 % en peso.

En una realización específica, la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de poliolefina (PO) tiene un contenido de comonomero, preferentemente, un contenido de etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂, más preferentemente, un contenido de etileno, en el intervalo de 20 a 60 % moles, más preferentemente en el intervalo de 21 a 55 % en moles, aún más preferentemente 35 a 55 % en moles, tal como en el intervalo de 40 a 52 % en moles.

De forma alternativa o adicionalmente al párrafo anterior, la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de poliolefina (PO) tiene una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,8 a 3,3 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 1,9 a 3,0 dl/g, tal como en el intervalo de 1,9 a 2,8 dl/g.

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

- (a) una resistencia al impacto a 23 °C de al menos 40 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 40 a

75 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 45 a 70 kJ/m²,
y/o

(b) una resistencia al impacto a -20 °C de al menos 5,5 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 5,5 a 30 kJ/m², aún más preferentemente en el intervalo de 6,0 a 25 kJ/m².

5 Además, en el párrafo anterior se prefiere que la composición de poliolefina (PO) tenga un módulo de elasticidad de al menos 700 MPa, más preferentemente, en el intervalo de 700 a 1100 MPa, de forma aún más preferente en el intervalo de 800 a 1000 MPa.

10 De forma adicional o alternativa a los dos párrafos anteriores, se prefiere que la composición de poliolefina (PO) tenga

(a) una contracción en flujo directo (sector, radio 300 mm, ángulo de apertura 20 °) de menos de 1,50%, más preferentemente en el intervalo de 0,50 a 1,30 %, aún más preferentemente en el intervalo de 0,60 a 1,20 %;

15 y/o

(c) una contracción a través del flujo (sector, radio 300 mm, ángulo de apertura 20 °) de menos de 1,50%, más preferentemente en el intervalo de 0,50 a 1,50 %, aún más preferentemente en el intervalo de 0,70 a 1,30 %.

20 En una realización adicional, se prefiere que la composición de poliolefina (PO) tenga un coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE) llevado a cabo en un intervalo de temperatura de -30 a +80 °C de no más de 105 µm/mK, más preferentemente en el intervalo de 70 a 105 µm/mK, aún más preferentemente en el intervalo de 80 a 102 µm/mK, tal como en el intervalo de 85 a 100 µm/mK.

25 A continuación, se describirán con más detalle las propiedades de los componentes presentes en la composición de poliolefina (PO).

El copolímero de propileno heterofásico (HECO)

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

45 Preferentemente el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 15 a 55 g/10 min, más preferentemente, en el intervalo de 18 a 40 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 20 a 35 g/10 min, tal como en el intervalo de 20 a 30 g/10 min.

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

50 (a) un polipropileno (PP) (semi)cristalino como la matriz (M) y
(b) un copolímero de propileno elastomérico (EPC).

Preferentemente, la relación en peso entre el polipropileno (PP) (semi)cristalino y el copolímero de propileno elastomérico (EPC) [PP/EPC] del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 50/50 a 85/15, más preferentemente, en el intervalo de 60/40 a 80/20.

60 Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de comonomero, preferentemente, un contenido de etileno y/o α-olefina C₄ a C₁₂, más preferentemente, un contenido de etileno, en el intervalo de 10 a 30 % en moles, más preferentemente, en el intervalo de 12 a 27 % en moles, aún más preferentemente, en el intervalo del 14 al 25 % en moles.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) (25 °C) en el intervalo de 25 a 40 % en peso, preferentemente, en el intervalo de 25 a 38 % en peso, más preferentemente, en el intervalo de 25 a 35 % en peso.

65 El contenido de comonomero, preferentemente, el contenido de etileno y/o α-olefina C₄ a C₁₂, más preferentemente

5 el contenido de etileno, de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) en el intervalo de 21 a 55 % en moles, preferentemente, en el intervalo de 25 a 53 % en moles, más preferentemente, en el intervalo de 30 a 52 % en moles, aún más preferentemente, en el intervalo de 35 a 50 % en moles, todavía más preferentemente, en el intervalo de 40 a 50 % en moles, tal como en el intervalo de 45 a 50 % en moles.

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

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

$$1,5 \leq \frac{C2(XCS)}{C2(T)} \leq 4,0 \quad (1a)$$

$$1,8 \leq \frac{C2(XCS)}{C2(T)} \leq 3,5 \quad (1b)$$

$$2,0 \leq \frac{C2(XCS)}{C2(T)} \leq 3,3 \quad (1c)$$

en la que

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

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

25 Estando la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble de xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) en el intervalo de 1,50 a 3,00 dl/g, preferentemente en el intervalo de 1,70 a 2,50 %/ g, más preferentemente en el intervalo de 1,80 a 2,20 dl/g.

Además se prefiere que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del polipropileno heterofásico (HECO) tenga una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,00 a 1,30 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 1,10 a 1,28 dl/g, aún más preferentemente en el intervalo de 1,20 a 1,26 dl/g.

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

$$1,00 \leq \frac{IV(XCS)}{IV(XCI)} \leq 2,00 \quad (2)$$

$$1,20 \leq \frac{IV(XCS)}{IV(XCI)} \leq 1,90 \quad (2a)$$

$$1,30 \leq \frac{IV(XCS)}{IV(XCI)} \leq 1,85 \quad (2b)$$

$$1,40 \leq \frac{IV(XCS)}{IV(XCI)} \leq 1,80 \quad (2c)$$

35

en la que

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

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

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

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

15 Cuando la matriz de polipropileno (PP) sea un copolímero de propileno (semi)cristalino aleatorio (R-PP), se aprecia que el copolímero de propileno (semi)cristalino aleatorio (R-PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros, tales como 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, el copolímero de propileno (semi)cristalino aleatorio (R-PP) de acuerdo con la presente invención comprende, consiste especialmente en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno (semi)cristalino aleatorio (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 (semi)cristalino aleatorio (R-PP) comprende unidades que se pueden derivar de etileno y propileno únicamente.

25 De manera adicional, se aprecia que el copolímero de propileno (semi)cristalino aleatorio (R-PP) tiene, preferentemente, un contenido de comonómero en el intervalo de más del 0,30 a 3,0 % en moles, más preferentemente comprendido en el intervalo de más de 0,35 a 2,5 % en moles, todavía más preferentemente en el intervalo de 0,40 a 2,0 % en moles.

30 El término "aleatorio" indica en la presente invención que los comonómeros de los copolímeros de propileno (semi)cristalino aleatorio están distribuidos aleatoriamente en el copolímero de propileno. El término aleatorio se entiende de acuerdo con la IUPAC (Glossary of basic terms in polymer science; Recomendaciones de la IUPAC 1996).

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

45 De acuerdo con la presente invención, el polipropileno (semi)cristalino (PP), tal como el homopolímero de propileno (semi)cristalino (H-PP), tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido según la norma ISO 1133 de 45 a 150 g/10 min, más preferentemente de 48 a 100 g/10 min, aún más preferentemente de 50 a 80 g/10 min, tal como en el intervalo de 52 a 70 g/10 min.

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

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

$$1,0 \leq \frac{MFR(M)}{MFR(T)} \leq 3,8 \quad (3a)$$

$$1,4 \leq \frac{MFR(M)}{MFR(T)} \leq 3,5 \quad (3b)$$

$$1,7 \leq \frac{MFR(M)}{MFR(T)} \leq 3,0 \quad (3c)$$

en la que

5 MFR (M) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 (g/10min) del polipropileno (semi)cristalino (PP);
MFR (T) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 (g/10min) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

10 El término "(semi)cristalino" indica en la presente invención que el polímero no es amorfo. Por consiguiente, se prefiere que el polipropileno (semi)cristalino (PP) de acuerdo con la presente invención tenga una fracción soluble en xileno frío (XCS) de no más del 10 % en peso, cuando la fracción soluble en xileno (XCS) de un homopolímero de propileno (semi)cristalino, es incluso inferior, es decir, no más de 6,0 % en peso, más preferentemente no más de 4,5 % en peso, tal como no más de 3,5 % en peso.

15 Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno (semi)cristalino (H-PP) tenga una fracción soluble en xileno frío (XCS) por debajo del 5,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 4,5 % en peso, tal como en el intervalo de 1,0 a 3,8 % en peso.

20 El segundo componente del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el copolímero de propileno elastomérico (EPC).

Preferentemente dicho copolímero de propileno elastomérico (EC) que comprende unidades derivadas de

- 25 - propileno y
- etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂.

El copolímero de propileno elastomérico (EPC) comprende, preferentemente consiste en, unidades derivables de (i) propileno y (ii) etileno y/o al menos otras α -olefinas C₄ a C₁₂, tales como la α -olefina C₄ a C₁₀, más preferentemente unidades derivables de (i) propileno y (ii) etileno y/o al menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. El copolímero de propileno elastomérico (EPC) puede contener adicionalmente unidades derivadas de un dieno conjugado, tal como butadieno, o un dieno no conjugado, sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno elastomérico (EPC) consista en unidades derivables de (i) propileno y (ii) etileno y/o únicamente α -olefinas C₄ a C₁₂. Los dienos no conjugados adecuados, si se usan, incluyen dienos acíclicos de cadena lineal y cadena ramificada, tal como 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-octadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, y los isómeros mixtos de dihidromirceno y dihidro-ocimeno, y dienos alicíclicos de un único anillo tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 4-vinil ciclohexeno, 1-alil-4-isopropilideno ciclohexano, 3-alil ciclopenteno, 4-ciclohexeno y 1-isopropenil-4-(4-butenil) ciclohexano.

40 Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (EPC) comprende al menos unidades derivables de propileno y etileno y puede comprender otras unidades derivables de una alfa-olefina adicional como se ha definido en el párrafo anterior. Sin embargo, es en particular preferido que el copolímero de propileno elastomérico (EPC) comprende unidades únicamente derivables de propileno y etileno y opcionalmente un dieno conjugado, tal como butadieno, o un dieno no conjugado como se define en el párrafo anterior, tal como 1,4-hexadieno. Por tanto, se prefiere un polímero monomérico de un dieno no conjugado de etileno propileno (EPDM) y/o un caucho de etileno propileno (EPR) como copolímero de propileno elastomérico (EPC), siendo este último el más preferido.

Como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede producirse mezclando el polipropileno (semi)cristalino (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EPC). Sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produzca en un proceso de etapas secuenciales, usando reactores en configuración en serie y funcionando 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.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención se produce preferentemente en un proceso de polimerización secuencial, es decir, en un proceso multietapa, conocido en la técnica, en el que el polipropileno (semi)cristalino (PP) se produce al menos en un reactor de suspensión, preferentemente en un reactor de suspensión y opcionalmente en un reactor en fase gaseosa posterior, y posteriormente, el copolímero de propileno elastomérico (EPC) se produce en al menos uno, es decir, uno o dos, reactores en fase gaseosa.

Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene produciendo el polipropileno (semi)cristalino (PP) en una primera zona de reacción que comprende al menos un reactor, transfiriendo dicho polipropileno (semi)cristalino (PP) en una zona de reacción posterior que comprende al menos un reactor donde se produce en presencia del polipropileno (semi)cristalino (PP) el copolímero de propileno elastomérico (EPC).

Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produzca en un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

- (a) polimerizar el propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} en un primer reactor (R1) obteniendo la primera fracción de polipropileno del polipropileno (semi)cristalino (PP), preferentemente, dicha primera fracción de polipropileno es un homopolímero de propileno,
- (b) transferir la primera fracción de polipropileno a un segundo reactor (R2),
- (c) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicho propileno de la primera fracción de polipropileno y opcionalmente al menos un etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} obteniendo por tanto la segunda fracción de polipropileno, preferentemente, dicha segunda fracción de polipropileno es un segundo homopolímero de propileno, dicha primera fracción de polipropileno y dicha segunda fracción de polipropileno forman el polipropileno (semi)cristalino, es decir, la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO),
- (d) transferir el polipropileno (semi)cristalino (PP) de la etapa (c) en un tercer reactor (R3),
- (e) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia del polipropileno (semi)cristalino (PP) obtenido en la etapa (c) el propileno y al menos un etileno y/o la α -olefina C_4 a C_{12} obteniendo por tanto la primera fracción elastomérica del copolímero de propileno elastomérico (EPC),
- (f) transferir el polipropileno (semi)cristalino (PP) y la primera fracción elastomérica del copolímero de propileno elastomérico (EPC) de la etapa (e) en un cuarto reactor (R4),
- (g) polimerizar en el cuarto reactor (R4) y en presencia del polipropileno (semi)cristalino (PP) y la primera fracción elastomérica una segunda fracción del copolímero de propileno elastomérico (EPC) obteniendo por tanto el copolímero de propileno elastomérico (EPC) que se dispersa en el polipropileno (semi)cristalino (PP), es decir, obteniendo por tanto el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Como es evidente, en el primer reactor (R1) se puede producir la segunda fracción de polipropileno y en el segundo reactor (R2) se puede obtener la primera fracción de polipropileno.

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

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

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

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

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

Dichos reactores en fase gaseosa (GPR) pueden ser reactores mezclados mecánicamente o reactores de lecho fluido. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades del gas de al menos 0,2 m/s. Por tanto, se entiende que el reactor en fase gaseosa es un reactor de tipo lecho fluido preferentemente con un agitador mecánico.

Por tanto, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso, se usan al menos tres, preferentemente tres reactores de polimerización, concretamente un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) conectados en serie. Si fuera necesario antes del reactor de suspensión (SR), se coloca un reactor de prepolimerización.

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

Otro proceso de fase de suspensión-gaseosa adecuado es el proceso Spheripol® de Basell.

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

- la temperatura se encuentra en el intervalo de aproximadamente 50 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, más preferentemente entre 68 y 95 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 20 bares a 80 bares (2000 kPa a 8000 kPa), preferentemente entre 40 bares y 70 bares (4000 kPa y 7000 kPa),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir un reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la etapa (c), por lo cual, las condiciones en la etapa (c) son preferentemente del siguiente modo:

- la temperatura se encuentra en el intervalo de aproximadamente 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 5 bares a 50 bares (2000 kPa a 8000 kPa), preferentemente entre 15 bares y 35 bares (4000 kPa y 7000 kPa),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

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

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

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

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

Preferentemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador, como se describe en detalle a continuación, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donante externo y opcionalmente un catalizador simultáneo.

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

La reacción de prepolimerización se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 10 a 60 °C, preferentemente de 15 a 50 °C, y más preferentemente de 20 a 45 °C.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bares (2000 a 10.000 kPa), por

ejemplo 30 a 70 bares.(3000 a 7000 kPa).

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

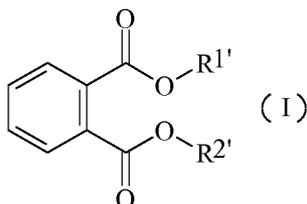
10 Es posible añadir también otros componentes a la etapa de prepolimerización. Por lo tanto, se puede añadir hidrógeno en la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como se conoce en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas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

15 El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción están comprendidos en los conocimientos del experto en la materia.

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

25 El procatalizador usado de acuerdo con la invención para preparar el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se prepara

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



30 en la que $R^{1'}$ y $R^{2'}$ son independientemente al menos un alquilo C_5 en condiciones donde tiene lugar la transesterificación entre dicho alcohol C_1 a C_2 y dicho dialquiltalato de fórmula (I) para formar el donante interno

- c) lavando el producto de la etapa b) o
- d) haciendo reaccionar opcionalmente el producto de la etapa c) con más cantidad de $TiCl_4$.

40 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.

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.

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

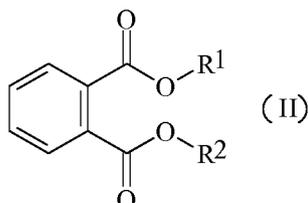
En la etapa siguiente, el aducto cristalizado o solidificado en emulsión pulverizado de fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es metilo o etilo, preferentemente etilo, y n es de 1 a 6, se pone en contacto con $TiCl_4$ para formar un transportador titanado, seguido por las etapas de

- 50 • añadir dicho transportador titanado
 - (i) un dialquiltalato de fórmula (I) siendo $R^{1'}$ y $R^{2'}$ independientemente al menos un alquilo C_5 , tal como al menos un alquilo C_8 o, preferentemente
 - 55 (i) 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-isodeciltalato (DIDP) y ditrideciltalato (DTDP), aún más preferentemente el

dialquilftalato de fórmula (I) es un dioctilftalato (DOP), como di-isooctilftalato o dietilhexilftalato, en particular dietilhexilftalato, para formar un primer producto,

- 5 • someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir a una temperatura mayor de 100 °C, preferentemente entre 100 y 150 °C, más preferentemente entre 130 y 150 °C, de forma que dicho metanol o etanol se transesterifica con dichos grupos éster de dicho dialquilftalato 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 dialquilftalato de fórmula (II)

10



siendo R¹ y R² metilo o etilo, preferiblemente etilo, siendo el dialquilftalato de fórmula (II) un donante interno y

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

El aducto de fórmula MgCl₂*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.

20

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.

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

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

- 30 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.

35

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.

40

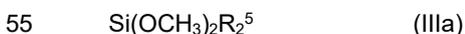
Aún mas preferentemente, el catalizador utilizado de acuerdo con la invención es el catalizador descrito en la sección de ejemplos; especialmente con el uso de dioctilftalato como el dialquilftalato de fórmula (I).

- 45 Para la producción del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la invención, el sistema catalizador utilizado comprende preferentemente además del procatalizador de Ziegler-Natta un catalizador simultáneo organometálico como componente (ii).

Por consiguiente se prefiere seleccionar el catalizador simultáneo del grupo que consiste en trialquilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA, cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio).

50

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



en la que R⁵ 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 R⁵ se seleccione del grupo que consiste de isopropilo, isobutilo, isopentilo, *terc*-butilo, *terc*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

5 La fórmula (IIIb) se define por



10 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.

15 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, isopropilo, isobutilo, isopentilo, *terc*-butilo, *terc*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

20 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 es de fórmula (IIIa), tal como dicitopentil dimetoxi silano [Si(OCH₃)₂(ciclopentil)₂], diisopropil dimetoxi silano [Si(OCH₃)₂(CH(CH₃)₂)₂].

25 Lo más preferible, el donante externo es dicitopentil dimetoxi silano [Si(OCH₃)₂(ciclopentil)₂].

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



35 en la que R³ y R⁴ forman juntos un anillo saturado, insaturado o aromático de 5- o 6 miembros o representan independientemente un grupo alquilo que comprende 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se usa para la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención. El compuesto de vinilo polimerizado puede actuar como agente α-nucleante.

40 Con respecto a la modificación del catalizador, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y, particularmente, WO 00/68315, incorporadas en el presente por referencia con respecto a las condiciones de reacción que se refieren a la modificación del catalizador así como con respecto a la reacción de polimerización.

La α-poliiolefina modificada polar (PMP)

45 La α-poliiolefina (PMP) modificada polar (PMP) es una poliiolefina reactiva sobre la cual se unen grupos polares reactivos. Preferentemente, dichos grupos polares reactivos tienen un peso molecular bajo.

50 Preferentemente, la poliiolefina de la α-poliiolefina modificada polar (PMP) es un copolímero de propileno elastomérico (EPC1) o un copolímero de etileno elastomérico (EEC), prefiriéndose este último.

Cuando la poliiolefina de la α-poliiolefina modificada polar (PMP) es un copolímero de propileno elastomérico (EPC1) se requiere que sea químicamente diferente al copolímero de propileno elastomérico (EPC) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

55 El copolímero de etileno elastomérico (EEC) como la poliiolefina de la α-poliiolefina modificada polar (PMP) comprende monómeros copolimerizables con etileno, por ejemplo, comonómeros, tales como propileno y/o α-olefinas C₄ a C₁₂, en particular, propileno y/o α-olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno y/o 1-octeno. Preferentemente el copolímero de etileno elastomérico (EEC) comprende, consiste especialmente en, monómeros copolimerizables con etileno entre el grupo que consiste de propileno, 1-hexeno y 1-octeno. Más específicamente el copolímero de etileno elastomérico (EEC) comprende - además de etileno - unidades derivables de propileno y/o 1-octeno. En una realización preferida, el copolímero de etileno elastomérico (EEC) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

65 Preferentemente el contenido de comonómero, más preferentemente, el contenido de propileno y/o α-olefina C₄ a C₁₂, todavía más preferentemente el contenido de propileno, del copolímero de etileno elastomérico (EEC) es menor de 85 % en moles, más preferentemente igual o menor que 44 % en moles, aún más preferentemente, en el

intervalo de 8 a por debajo de 80 % en moles, todavía más preferentemente en el intervalo de 20 a igual o por debajo de 75 % en moles, aún todavía más preferentemente, en el intervalo de 25 a 70 % en moles, tal como en el intervalo de 30 a 65 % en moles.

5 En términos de estructura, la α -poliolefina modificada polar (PMP) es preferentemente una α -poliolefina injertada, tal como un copolímero de propileno elastomérico injertado (EPC1) o un copolímero de etileno elastomérico injertado (EEC), prefiriéndose este último.

10 En este contexto, se da preferencia a una α -poliolefina modificada polar (PMP), tal como un copolímero de etileno elastomérico modificado polar (EEC), que contiene grupos derivados de compuestos polares, en particular, seleccionados entre el grupo que consiste en anhídridos ácidos, ácidos carboxílicos, derivados de ácidos carboxílicos, aminas primarias y secundarias, compuestos de hidroxilo, oxazolona y epóxidos, y también compuestos iónicos.

15 Ejemplos específicos de dichos compuestos polares son anhídridos cíclicos insaturados y sus diésteres alifáticos, y los derivados de diácidos. En particular, se puede usar anhídrido maleico y compuestos seleccionados entre maleatos de dialquilo ramificados y lineales C_1 a C_{10} , fumaratos de dialquilo ramificados y lineales C_1 a C_{10} , anhídrido itacónico, ésteres de dialquilo de ácido itacónico ramificados y lineales C_1 a C_{10} , ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y mezclas de los mismos.

20 Se da particular preferencia al uso de una α -poliolefina, tal como un copolímero de etileno elastomérico (EEC), injertado con anhídrido maleico o ácido acrílico como la α -poliolefina modificada polar (PMP).

25 La α -poliolefina modificada polar (PMP) puede producirse de manera sencilla mediante extrusión reactiva del polímero, por ejemplo con anhídrido maleico o ácido acrílico en presencia de generadores de radicales libres (tales como peróxidos orgánicos), como se describe, por ejemplo, en los documentos US 4.506.056, US 4.753.997 o EP 1 805 238.

30 Las cantidades preferida de grupos derivados de compuestos polares en la α -poliolefina modificada polar (PMP), tal como en el copolímero de etileno elastomérico modificado polar (EEC), son de 0,1 % en peso a 5,0 % en peso, basado en el peso total de la α -poliolefina modificada polar (PMP). Por ejemplo, en el intervalo de 0,2 a 4,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo de 0,3 a 3,5 % en peso, más preferentemente comprendido en el intervalo de 0,4 a 3,0 % en peso y con máxima preferencia comprendido en el intervalo de 0,5 al 2,5 % en peso, basado en el peso total de la α -poliolefina modificada polar (PMP).

35 Preferentemente la α -poliolefina modificada polar (PMP), tal como el copolímero de etileno elastomérico modificado polar (EEC), tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,5 a 10 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 0,8 a 8,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 6,0 g/10 min.

40 En una realización preferida la α -poliolefina modificada polar (PMP) es un copolímero de etileno elastomérico modificado por anhídrido maleico (EEC) que contiene 0,1 a 5,0 % en peso (por ejemplo, 0,2 a 4,0 % en peso), preferentemente, en el intervalo de 0,3 a 3,5 % en peso, más preferentemente comprendido en el intervalo de 0,4 a 3,0 % en peso y con máxima preferencia comprendido en el intervalo de 0,5 al 2,5 % en peso, basado en el peso total de copolímero de etileno elastomérico modificado por anhídrido maleico (EEC), de anhídrido maleico. Además, el copolímero de etileno elastomérico (EEC) de dicho copolímero de etileno elastomérico modificado por anhídrido maleico (EEC) es un copolímero de etileno propileno elastomérico (PER) que contiene 20 a igual o por debajo de 75 % en moles, aún todavía más preferentemente, en el intervalo de 25 a 70 % en moles, tal como en el intervalo de 30 a 65 % en moles, de propileno. Adicionalmente, se prefiere que el copolímero de etileno elastomérico modificado por anhídrido maleico (EEC) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,5 a 10 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 0,8 a 8,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 6,0 g/10 min.

55 **La carga inorgánica (F)**

Como se ha mencionado anteriormente, la composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la presente invención una carga inorgánica (F). Por lo tanto, no se considera que la carga (F) esté incluida por los aditivos (AD) definidos con más detalle a continuación.

60 Preferentemente la carga inorgánica (F) es una carga mineral. Se aprecia que la carga inorgánica es un filosilicato, mica o wollastonita. Incluso la carga inorgánica (F) más preferida se selecciona entre el grupo que consiste en mica, wollastonita, caolinita, esmectita, montmorillonita y talco. La carga inorgánica (F) más preferida es talco.

65 Se aprecia que la carga (F) tiene un tamaño medio de partículas (D_{50}) en el intervalo de 0,8 a 20 μm y un tamaño de partículas de corte superior (D_{95}) en el intervalo de 10 a 20 μm , preferentemente, un tamaño de partículas medio (D_{50}) en el intervalo de 5,0 a 8,0 μm y un tamaño de partículas de corte superior (D_{95}) en el intervalo de 12 a 17 μm ,

más preferentemente, un tamaño de partículas medio (D_{50}) en el intervalo de 5,5 a 7,8 μm y un tamaño de partículas de corte superior (D_{95}) de 13 a 16.5 μm .

De acuerdo con la presente invención, la carga (F) no pertenece a la clase de agentes alfa nucleantes (un) y aditivos (AD).

La carga (F) es un producto comercialmente disponible y habitual en la técnica.

Los agentes alfa nucleantes (NU)

En una realización de la invención, la composición de poliolefina de la invención (PO) comprende un agente α -nucleante, más preferentemente, la composición está exenta de agente beta-nucleante.

De acuerdo con la presente invención el agente α -nucleante (NU) no es un aditivo (AD).

El agente alfa-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

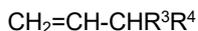
(ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo C_1 - C_8 , tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 di(metildibenciliden) sorbitol o derivados de 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'-metilenbis (4, 6,-di-*terc*-butilfenil)fosfato de sodio o aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-*t*-butilfenil)fosfato], y

(iv) polímero de vinilcicloalcano o polímero de vinilalcano, y

(v) mezclas de los mismos.

Preferentemente, el agente α -nucleante comprendido en la composición de la invención (PPC) es polímero de vinilcicloalcano y/o polímero de vinilalcano, más preferentemente polímero de vinilcicloalcano, tal como polímero de vinilciclohexano (VCH). Particularmente se prefiere el polímero de vinil ciclohexano (VCH) como agente α -nucleante. Se aprecia que la cantidad de vinilcicloalcano, como vinilciclohexano (VCH), polímero y/o polímero de vinilalcano, más preferentemente de polímero de vinilciclohexano (VCH), en la composición de poliolefina (PO) es no más de 500 ppm, preferentemente no más de 200 ppm, más preferentemente no más de 100 ppm, tal como en el intervalo de 0,1 a 500 ppm, preferentemente en el intervalo de 0,5 a 200 ppm, más preferentemente en el intervalo de 1 a 100 ppm. Asimismo, se aprecia que el polímero de vinilcicloalcano y/o el polímero de vinilalcano se introduce en la composición de poliolefina (PO) mediante la tecnología BNT. Con respecto a la tecnología BNT, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y, particularmente, WO 00/68315. De acuerdo con esta tecnología, un sistema de catalizador, preferentemente, un procatalizador Ziegler-Natta, puede modificarse mediante la polimerización de un compuesto de vinilo en presencia del sistema de catalizador, que comprende, en particular, el procatalizador especial Ziegler-Natta, un donante externo y un cocatalizador, compuesto de vinilo que tiene la fórmula:



en la que R^3 y R^4 forman juntos un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros o representa independientemente un grupo alquilo que comprende 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se usa para la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO) presente en la composición de poliolefina (PO) inventiva. El compuesto de vinilo polimerizado actúa como agente α -nucleante. La relación en peso del compuesto de vinilo respecto al componente de catalizador sólido en la etapa de modificación del catalizador es preferentemente de hasta 5 (5:1), más preferentemente hasta 3 (3:1), tal como en el intervalo de 0,5 (1:2) a 2 (2:1).

Tales agentes nucleantes están disponibles en el mercado y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel (páginas 967 a 990).

Aditivos (AD)

Además del copolímero de propileno heterofásico (HECO), la α -poliolefina modificada polar (PMP) y la carga inorgánica opcional (F), la composición de poliolefina (PO) puede incluir aditivos (AD). Los aditivos típicos son secuestrantes de ácidos, antioxidantes, colorantes, fotoestabilizantes, plastificantes, agentes de deslizamiento, agentes antirayado, agentes dispersantes, adyuvantes de procesamiento, lubricantes, pigmentos, y similares. Como se ha indicado anteriormente, la carga inorgánica (F) no se considera como un aditivo (AD).

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

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

El material de vehículo polimérico (PCM)

5 Preferentemente, la composición de poliolefina (PO) de la invención no comprende (a) polímeros adicionales diferentes a copolímero de propileno heterofásico (HECO) y la α -poliolefina modificada polar (PMP) en una cantidad superior al 10 % en peso, preferentemente, en una cantidad superior a 5 % en peso, más preferentemente en una cantidad superior a 3 % en peso, basado en el peso de la composición. Si hay un polímero adicional presente, dicho polímero es normalmente un material de transportador polimérico (PCM) para los aditivos (AD). Cualquier material transportador para aditivos (AD) no se calcula respecto a la cantidad de compuestos poliméricos que se indica en la presente invención, sino respecto a la cantidad del aditivo respectivo.

15 El material transportador polimérico (PCM) es un polímero transportador para los otros aditivos (AD) para garantizar una distribución uniforme en la composición de la invención. El material transportador polimérico (PCM) no está limitado a un polímero concreto. El material transportador polimérico (PCM) puede ser un homopolímero de etileno, copolímero de etileno obtenido a partir de etileno y comonomero de α -olefina, tal como comonomero de α -olefina C₃ a C₈, homopolímero de propileno y/o copolímero de propileno obtenido a partir de propileno y comonomero de α -olefina, tal como etileno y/o comonomero de α -olefina C₄ a C₈.

El artículo

25 La composición de poliolefina (PO) de la presente invención se usa preferentemente para la producción de artículos, más preferentemente de artículos moldeados, aún más preferentemente de artículos moldeados por inyección. Es incluso más preferido el uso para la producción de partes de máquinas de lavado o lavavajillas así como artículos de automoción, especialmente de interior y exterior de automóviles, tal como parachoques, adornos laterales, estribos auxiliares, paneles de carrocería, alerones, tableros, adornos interiores y similares.

30 La invención actual proporciona también artículos, más preferentemente artículos moldeados, tal como artículos moldeados, que comprenden, que comprenden preferentemente al menos 60 % en peso, más preferentemente al menos 80 % en peso, aún más preferentemente al menos 95 % en peso, tal como consistiendo en, la composición de poliolefina inventiva (PO). Por consiguiente, la presente invención se dirige especialmente a partes de las máquinas de lavado o lavavajillas así como a artículos de automoción, especialmente de interior y exterior de automóviles, tal como parachoques, adornos laterales, estribos auxiliares, paneles de carrocería, alerones, tableros, adornos interiores y similares, que comprenden, que comprenden preferentemente al menos 60 % en peso, más preferentemente al menos 80 % en peso, aún más preferentemente al menos 95 % en peso, tal como consistiendo en, la composición de poliolefina inventiva (PO).

40 La invención se describirá adicionalmente a continuación por medio de ejemplos.

Ejemplos

1. Definiciones/métodos de medición

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

Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN

50 A fin de cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros, se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. Se registraron espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funcionaba 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-*d*₂ (TCE-*d*₂) junto con cromo-(III)-acetilacetato (Cr(acac)₃) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el tubo del imán, el tubo se hizo girar 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 WALTZ 16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirieron 65 un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. esta estrategia permitió la referencia comparable incluso cuando esta

5 unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características que correspondieron a la incorporación de etileno Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

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 regio defectos sobre propiedades determinadas. No se observaron las señales características que correspondían a otros tipos de defectos regionales.

Se cuantificó la fracción de comonomero usando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) mediante la integración de múltiples señales en la región espectral completa en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método se eligió por su naturaleza robusta y capacidad para explicar la presencia de defectos regionales cuando fuera necesario. Las regiones de las integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenido de comonomero encontrado.

Para sistemas donde solo se observó etileno aislado en secuencias PPEPP, el método de Wang et. al., se modificó para reducir la influencia de las integrales no cero de sitios conocidos por no estar presentes. Este enfoque redujo la sobreestimación del contenido de etileno para tales sistemas y se consiguió por reducción del número de sitios usado para determinar el contenido de etileno absoluto a:

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

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

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

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

Se calculó el porcentaje en moles de la incorporación del comonomero a partir de la fracción molar:

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

Se calculó el porcentaje en peso de incorporación de comonomero a partir de la fracción molar:

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

Se determinó la distribución de la secuencia del comonomero por tríadas usando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Se escogió este método por su sólida naturaleza y las regiones de integración se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

Se determinó **el contenido de anhídrido maleico** mediante FTIR

Para la medición de FTIR se usaron películas de 300 μm de espesor moldeadas por compresión (prensadas a 190 $^{\circ}\text{C}$). Se llevó a cabo FTIR en modo transmisión.

Los picos de absorción del grupo carbonilo para, el anhídrido maleico (MAH) y el ácido maleico muestra hasta 1790 cm^{-1} y 1712 cm^{-1} , respectivamente. En el polipropileno sin modificar, esta área del espectro está relativamente desprovista de otros picos. Por tanto, los intervalos para la determinación del contenido de anhídrido maleico se ajustaron desde 1815 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} . Para cuantificar la cantidad de anhídrido maleico presente, se construyó una curva de calibración con diferentes concentraciones de MAH conocidas. La curva estaba formada por 4 puntos: 0, 0,7, 1,05 y 1,4 % en peso de MAH en el homopolímero de propileno isotáctico. 0 % en peso corresponde al homopolímero de propileno isotáctico puro sin modificar.

Para el cálculo del contenido de MAH, el espectro del homopolímero de propileno sin MAH se sustrato del sustrato con la concentración de MAH desconocida. Tras la corrección del valor inicial, el área del pico bajo 1790 cm^{-1} (intervalo de integración como se ha descrito anteriormente) se integró y dividió por el espesor de la muestra y se multiplicó con la pendiente de la curva de calibración. Por último, necesita considerarse un factor de corrección que describe la desviación desde el punto cero.

MFR₂ (230 $^{\circ}\text{C}$) se mide según la norma ISO 1133 (230 $^{\circ}\text{C}$, 2,16 kg de carga).

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

5 La **densidad** se mide según la norma ISO 1183-1 - método A (2004). La preparación de la muestra se llevó a cabo mediante moldeo por compresión según la norma ISO 1872-2:2007.

Fracción soluble en xileno frío (XCS, % en peso): Se determinó el contenido de fracciones solubles en xileno frío (XCS) a 25 °C según la norma ISO 16152; primera edición; 01/07/2005. La parte que permanece insoluble es la fracción insoluble en xileno frío (XCI).

10 Se midió la **viscosidad intrínseca** según la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135 °C).

15 **El módulo de elasticidad** se midió según la norma ISO 527-2 (velocidad de deformación = 1 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). La medición se llevó a cabo después de 96 h de tiempo de acondicionamiento de la probeta.

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

Tamaño medio de partículas (D₅₀) (Sedimentación) se calculó a partir de la distribución del tamaño medio de partículas [porcentaje de masa] como se determinó mediante sedimentación gravitatoria del líquido según la norma ISO 13317-3 (Sedigraph)

25 **Tamaño de partículas de corte (D₉₅)** (Sedimentación) se calculó a partir de la distribución del tamaño de partículas [porcentaje de masa] como se determinó mediante sedimentación gravitatoria del líquido según la norma ISO 13317-3 (Sedigraph)

30 **Coefficiente de expansión térmica lineal:** Se determinó el coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE) según la norma ISO 11359-2:1999 en piezas de 10 mm de largo cortadas a partir de las mismas probetas de ensayo moldeadas por inyección, tal y como se usan para la determinación de módulo de elasticidad. Se llevó a cabo la medición en un intervalo de temperatura de -30 a +80 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min y un intervalo de temperatura de 23 a +80 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min, respectivamente.

35 Se determinaron la contracción en flujo directo y contracción en flujo cruzado en discos moldeados por inyección con ventana de película: Uno es un sector (radio 300 mm y ángulo de apertura de 20 °) y el otro es una franja (340x65 mm). Se moldearon por inyección las dos probetas al mismo tiempo en diferentes espesores y contrapresiones (2 mm y 300, 400, 500 barras; 2,8 mm y 300, 400, 500 barras; 3,5 mm y 300, 400, 500 barras). La temperatura de fusión es de 240 °C y la temperatura del instrumento es de 25 °C. La velocidad promedio del frente de flujo es de 3,0 ± 0,2 mm/s para el instrumento de 2 mm, 3,5 ± 0,2 mm/s para el instrumento de 2,8 mm y 0 ± 0,2 mm/s para el instrumento de 3,5 mm.

45 Tras el proceso de moldeo por inyección, se midió la contracción de las probetas a 23 °C y una humedad del 50 %. Los intervalos de medición son 1, 4, 24, 48 y 96 horas tras el moldeo por inyección. Para determinar la contracción, se registraron con un robot 83 y 71 puntos de medición (generados por puntos erosionados en la superficie del instrumento) del sector y de la franja, respectivamente. Ambas, la contracción en flujo directo y la contracción en flujo cruzado de las placas de 2,8 mm de espesor expuestas a una contrapresión de 400 bares (40.000 kPa) a las 96 horas después del proceso de moldeo por inyección se notificaron como los resultados finales.

50 Ejemplos

Preparación de HECO 1 y 2

Catalizador para HECO 1 y HECO 2

55 En primer lugar, 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.

60 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 otros 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 EP 0 491 566, EP 0 591 224 y EP 0 586 390.

El catalizador se modificó adicionalmente (modificación VCH del catalizador).

se añadieron 35 ml de aceite mineral (Parafina Líquida PL68) a un reactor de acero inoxidable de 125 ml seguido por 0,82 g de trietil aluminio (TEAL) y 0,33 g of dicitopentil dimetoxi silano (donante D) en condiciones inertes a temperatura ambiente. Después de 10 minutos, se añadieron 5,0 g del catalizador preparado anteriormente (contenido de Ti 1,4 % en peso) y después de 20 minutos adicionales se añadieron 5,0 g de vinilciclohexano (VCH). La temperatura se aumentó a 60 °C durante 30 minutos y se mantuvo allí durante 20 horas. Finalmente, la temperatura se disminuyó a 20 °C y la concentración de VCH sin reaccionar en la mezcla de aceite/catalizador se analizó y se encontró que era de 200 ppm en peso.

5

10

Tabla 1a: Polimerización de HECO1 y HECO2 (Parte 1)

		HECO1	HECO2
Prepoli			
Tiempo de residencia	[h]	0,25	0,26
Temperatura	[°C]	27	28
Relación Co/ED	[mol/mol]	5,94	5,9
Relación Co/TC	[mol/mol]	184	221
Bucle (R1)			
Tiempo de residencia	[h]	0,26	0,4
Temperatura	[°C]	61	62
Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	13,9	10,6
MFR	[g/10 min]	63	54
XCS	[% en peso]	3,3	3,2
contenido de C2	[% en moles]	0	0
1ª GPR (R2)			
Tiempo de residencia	[h]	0,09	0,1
Temperatura	[°C]	79	80
Presión	[kPa]	15	15
Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	161	152
MFR	[g/10 min]	63	55
XCS	[% en peso]	3,4	2,6
contenido de C2	[% en moles]	0	0

Tabla 1b: Polimerización de HECO1 y HECO2 (Parte 2)

		HECO1	HECO2
2ª GPR (R3)			
Tiempo de residencia	[h]	0,12	0,382
Temperatura	[°C]	60	60
Presión	[kPa]	13	14
Relación C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	548	552
Relación H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	472	500
MFR	[g/10 min]	33	32

(continuación)

		HECO1	HECO2
2ª GPR (R3)			
XCS	[% en peso]	22	20,4
contenido de C2	[% en moles]	12,9	12,9
3ª GPR (R4)			
Tiempo de residencia	[h]	0,12	0,84
Temperatura	[°C]	80	80
Presión	[kPa]	1500	15
3ª GPR (R4)			
Relación C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	549	549
Relación H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	391	513
División (R1+2/R3+4)	[-]	66,1/33,9	71,7/28,3
MFR ₂	[g/10 min]	23	29
XCS	[% en peso]	32,8	26,1
IV de XCI	[dl/g]	1,22	1,24
IV de XCS	[dl/g]	2,12	1,98
C2 de XCS	[% en moles]	49	48
contenido de C2	[% en moles]	20,9	15,9

Los HECO 1 y 2 se mezclaron en una extrusora de doble husillo con 0,1 % en peso de pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)-propionato, (n.º CAS 6683-19-8, nombre comercial Irganox 1010) suministrados por BASF AG, 0,1 % en peso de Tris (2,4-di-*t*-butilfenil) fosfito (n.º CAS 31570-04-4, nombre 10 comercial Irgafos 168) suministrados por BASF AG, y 0,05 % en peso de estearato de calcio (n.º CAS 1592-23-0) suministrados por Croda Polymer Additives.

Las composiciones inventivas y comparativas se mezclarán en fundido en una extrusora de doble husillo con rotación simultánea.

Tabla 2: Propiedades de los ejemplos

	Unidades	IE1	IE2	IE3	CE1	CE2	CE3
HECO1	[% en peso]	96	90	-	100	-	-
HECO2	[% en peso]	-	-	88	-	100	90
PMP	[% en peso]	4	10	12	-	-	-
Plastómero	[% en peso]	-	-	-	-	-	10
MFR	[g/10 min]	14	10	17	23	27	28
XCS	[% en peso]	35,0	38,0	34,9	32,6	26,1	34
IV(XCS)	[dl/g]	2,13	2,30	1,91	2,12	1,98	1,80
C2(XCS)	[% en moles]	48,3	49,8	48,5	48,2	45,7	52

(continuación)

	Unidades	IE1	IE2	IE3	CE1	CE2	CE3
SHif	[%]	1,15	0,91	1,03	0,98	1,11	0,71
SHaf	[%]	1,33	1,12	1,26	1,16	1,33	0,92
TM	[MPa]	877	800	921	1007	1215	1010
CHI(23)	[kJ/m ²]	56	61	47	28	8,6	35
CHI(-20)0	[kJ/m ²]	11	20	6	6,8	5	5
CLTE23	[μm/mK]	112	112	115	121	119	106
CLTE-30	[μm/mK]	99	98	100	106	104	94

SHif Contracción de flujo directo
 SHaf Contracción en flujo cerrado
 TM Módulo de elasticidad
 CHI(23) Resistencia al impacto Charpy a 23 °C
 CHI(-20) Resistencia al impacto Charpy a -20 °C
 CLTE23 CLTE +23/80 °C / MD
 CLTE-30 CLTE -30/80 °C / MD

5 PMP es el copolímero de etileno propileno injertado con anhídrido maleico comercial Exxelor VA 1803 de ExxonMobil que tiene una densidad de 860 kg/m³ y un MFR₂ (230 °C) de 3,3 g/10 min. El contenido de anhídrido es de 1,9 % en peso. El contenido de propileno del copolímero de etileno propileno es de 37.6 % en moles

Plastómero es el copolímero de etileno-1-octeno comercial Engage 8407 de Dow que tiene una densidad de 870 kg/mol, un contenido de 1-octeno de 14.2 % en moles y un MFR₂ (190 °C) de 30 g/10 min.

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliolefina (PO) que comprende un copolímero de propileno heterofásico (HECO) y una α -poliolefina modificada polar (PMP), en la que dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende
- 5 (a) un polipropileno (semi)cristalino (PP); y
(b) un copolímero de propileno elastomérico (EPC) disperso en dicho polipropileno (semi)cristalino (PP)
- en donde dicha composición de poliolefina (PO) tiene
- 10 (i) una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 28 al 45 % en peso;
en donde, además, la fracción soluble en xileno frío (XCS) de dicha composición de poliolefina tiene
(ii) una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,80 a 3,30 dl/g.
- 15 2. La composición de poliolefina (PO) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que
- (a) la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 1,00 a 1,30 dl/g;
y/o
- 20 (b) el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 del polipropileno (semi)cristalino (PP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 45 a 150 g/10 min;
y/o
- (c) el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo del 21 al 55 % en moles;
- 25 y/o
(d) la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble de xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 1,50 a 3,00 dl/g.
3. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
- 30 (a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 15 a 55 g/10 min; y/o
(b) un contenido de comonomero en el intervalo del 10,0 al 28,0 % en moles.
- 35 4. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que
- (a) la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de poliolefina (PO) tiene un contenido de comonomero en el intervalo del 21 al 55 % en moles;
y/o
- 40 (b) dicha composición de poliolefina (PO) tiene un contenido de comonomero en el intervalo del 25 al 60 % en moles.
5. La composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 5 a 30 g/10 min.
- 45 6. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación en peso entre el polipropileno (PP) (semi)cristalino y el copolímero de propileno elastomérico (EPC) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) [(PP)/(EPC)] está en el intervalo de 50/50 a 85/15.
- 50 7. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que
- (a) el polipropileno (semi)cristalino (PP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es un homopolímero de propileno (semi)cristalino (H-PP) que tiene preferentemente una fracción soluble en xileno frío (XCS) de menos del 4,5 % en peso;
y/o
- 55 (b) el copolímero de propileno elastomérico (EPC) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es un caucho de etileno propileno (EPR).
8. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que
- 60 (a) la relación en peso entre el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y la α -poliolefina modificada polar (PMP) está en el intervalo de 4/1 a 85/1;
y/o
- 65 (b) dicha composición de poliolefina (PO) comprende
- (i) del 60 al 99 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), del copolímero de

propileno heterofásico (HECO); y

(ii) al menos un 1 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliolefina (PO), de la α -poliolefina modificada polar (PMP).

- 5 9. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la α -poliolefina modificada polar (PMP) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,5 a 10 g/10 min.
- 10 10. La composición de poliolefina (PO)) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la α -poliolefina modificada polar (PMP) es una α -poliolefina modificada polar (PMP) injertada con anhídrido maleico, preferentemente, el contenido de anhídrido maleico de la α -poliolefina modificada polar (PMP) está en el intervalo del 0,1 al 5,0 % en peso.
- 15 11. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la α -poliolefina (pre-PMP) que debe ser modificada es un copolímero de etileno elastomérico (EEC) que tiene preferentemente un contenido de comonomero por debajo del 45 % en moles.
- 20 12. Composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de poliolefina (PO) tiene
- (a) un módulo de elasticidad de al menos 700 MPa,
y/o
- (b) una resistencia al impacto a 23 °C de al menos 40 kJ/m²,
y/o
- 25 (c) una contracción en flujo directo (sector, radio 300 mm, ángulo de apertura 20°) inferior al 1,50 %.
13. Artículo de automoción que comprende una composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, preferentemente, dicho artículo de automoción es un artículo de automoción exterior.
- 30 14. Proceso para la preparación de la composición de poliolefina (PO) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 anteriores extruyendo el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y la α -poliolefina modificada polar (PMP) en una extrusora.
- 35 15. Proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene produciendo el polipropileno (semi)cristalino (PP) en una primera zona de reacción que comprende al menos un reactor, transfiriendo dicho polipropileno (semi)cristalino (PP) a una zona de reacción posterior que comprende al menos un reactor, donde, en presencia del polipropileno (semi)cristalino (PP) se produce el copolímero de propileno elastomérico (EPC).