

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 442**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2012 E 12198091 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **12.06.2024 EP 2746326**

54 Título: **Compuesto para automóviles con marcas de piel de tigre reducidas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
04.02.2025

73 Titular/es:
**BOREALIS AG (100.00%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT**

72 Inventor/es:
**LEDERER, KLAUS y
KASTNER, ERWIN**

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 654 442 T5

DESCRIPCIÓN

Compuesto para automóviles con marcas de piel de tigre reducidas

La presente invención se refiere a una nueva composición polimérica que se puede utilizar en compuestos para automóviles.

5 Los polipropilenos heterofásicos se utilizan ampliamente en la industria automotriz, especialmente para aplicaciones en parachoques, porque los mismos combinan una buena rigidez con comportamiento que incluye una mayor resistencia a los impactos. Una composición polimérica heterofásica comprende una matriz por lo menos parcialmente cristalina y una fase amorfa dispersa en la misma. La matriz es usualmente un polímero de propileno y la fase amorfa un caucho de copolímero de propileno. US 2010/160518 A1 se refiere a una composición que
10 comprende una resina de poliolefina (que comprende un polímero de PP (homo- o copolímero) y un elastómero, en los ejemplos se utilizan copolímeros heterofasásicos), un agente de nucleación y un regulador de nucleación (por ejemplo una sal de calcio). Los compuestos para automóviles que comprenden polipropileno son más comúnmente artículos moldeados por inyección, en los cuales las marcas de piel de tigre (o marcas de flujo) son un problema común relacionado con el aspecto de las partes exteriores así como las interiores. Se puede observar como un
15 cambio repetitivo del brillo superficial que se ve como las rayas de un tigre y que es el resultado de las condiciones críticas del moldeo por inyección, por ejemplo una alta velocidad de inyección. El grado en que ocurren las marcas de piel de tigre usualmente se mide a simple vista y se puede cuantificar determinando el valor de la MSE que es proporcional al grado en que ocurren las marcas de piel de tigre, es decir un alto valor de la MSE representa un alto grado de marcas de piel de tigre.

20 Como el problema de las marcas de piel de tigre no se pudo resolver en el pasado, un objeto de la presente invención consiste en proveer una composición polimérica que se puede moldear por inyección para obtener compuestos para automóviles que muestran menos marcas de piel de tigre.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición polimérica de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10 que comprende:

25 (a) por lo menos 10 % en peso, en base al total de la composición, de un copolímero de propileno heterofásico (HPP-1), que comprende

(i) una matriz de polipropileno (M1) y

(ii) un copolímero de propileno elastomérico (E1),

(b) una carga mineral (F) y

30 (c) por lo menos 0,15 % en peso, en base al total de la composición, de una sal de ácido graso y metal alcalino térreo (EAF por las siglas en inglés de Earth Alkali Fatty acid salt) que se selecciona entre las sales de magnesio y/o calcio de C12 a C26 ácidos grasos; donde el copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) tiene un índice de fluidez MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del rango entre 5 y 50 g/10 min y un contenido total de materia soluble en xileno frío (XCS por las siglas en inglés de Xylene Cold Soluble) determinado a 25°C de acuerdo
35 con ISO 16152 de entre 10 y 50 % en peso.

La presente invención también se refiere a un artículo para automóviles de acuerdo con la reivindicación 14 que comprende la anterior composición polimérica.

40 La presente invención también se refiere al uso de acuerdo con las reivindicaciones 11 y 12 de una sal de ácido graso y metal alcalino térreo en una cantidad de por lo menos 0,15 % en peso, en base al total de la composición, en la anterior composición polimérica que comprende un copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) y dicha sal de metal alcalino térreo y ácido graso (EAF) para reducir el efecto en forma de marcas de piel de tigre.

La presente invención se refiere además de un proceso de acuerdo con la reivindicación 15 para la preparación de la anterior composición polimérica extruyendo un copolímero de propileno heterofásico (HPP-1), la carga mineral (F) y la sal de ácido graso y metal alcalino térreo en una extrusora.

45 Un aspecto adicional de la presente invención es el uso de acuerdo con la reivindicación 13 de la anterior composición polimérica en una aplicación para automóviles.

Otras formas de realización adicionales preferidas de la presente invención se describen en las reivindicaciones adjuntas. A continuación se describirá la invención de manera más detallada.

En una forma de realización preferida, la composición polimérica de la presente invención comprende:

- 5 (a) por lo menos 10 % en peso, por ejemplo por lo menos 20 % en peso, más preferiblemente entre 30 y 60 % en peso, aún más preferiblemente entre 35 y 45 % en peso, del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1),
- (b) hasta 40 % en peso, preferiblemente hasta 35 % en peso, más preferiblemente hasta 30 % en peso, aún más preferiblemente hasta 25 % en peso de la carga mineral (F) y
- (c) por lo menos 0,15 % en peso, por ejemplo por lo menos 0,20 % en peso, más preferiblemente 0,23 % en peso de la sal de ácido graso y metal alcalino térreo (EAF), en base al total de la composición.

- 10 En una forma de realización preferida adicional, la composición polimérica comprende además un polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) que es un copolímero de propileno heterofásico, donde el índice de fluidez MFR2 (230 °C) del polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) es preferiblemente mayor que el índice de fluidez MFR2 (230 °C) del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1).

- 15 En otra forma de realización preferida, la composición polimérica comprende además un polietileno de alta densidad (HDPE).

- 20 Al ver el lenguaje que se utiliza para los diferentes polímeros (H-PP1, HMF-PP y HDPE) de acuerdo con la presente invención es evidente que los mismos deben diferir (químicamente) entre sí. La expresión "heterofásico" indica que un copolímero elastomérico está (finamente) disperso en una matriz. En otras palabras el copolímero elastomérico forma inclusiones en la matriz. De esta manera, la matriz que contiene inclusiones (finamente) dispersas no forma parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico. El término "inclusión", de acuerdo con la presente invención, indicará preferiblemente que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico, por ejemplo dichas inclusiones son visibles por microscopía de alta resolución, como la microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica. En el caso en que la composición comprende el polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) que es un copolímero de propileno heterofásico y/o el polietileno de alta densidad (HDPE), la composición final tiene probablemente una estructura compleja. Probablemente las matrices del copolímero de propileno heterofásico forman una fase continua que es la matriz de la composición donde los copolímeros elastoméricos, y opcionalmente el polietileno de alta densidad (HDPE) forman juntos o individualmente inclusiones dispersas en los mismos.

- 25 30 Adicionalmente, las inclusiones de la composición final también pueden contener la carga mineral (F) y la sal de ácido graso y metal alcalino térreo (EAF); sin embargo preferiblemente la carga mineral (F) forma inclusiones separadas dentro de la matriz.

Por lo tanto, en una forma de realización preferida, la composición polimérica de la presente invención comprende:

- (a) el copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) en una cantidad de entre 20 y 80 % en peso, más preferiblemente entre 30 y 60 % en peso, aún más preferiblemente entre 35 y 45 % en peso,
- 35 (b) la carga mineral (F) en una cantidad de entre 5 y 30 % en peso, más preferiblemente entre 10 y 25 % en peso,
- (c) opcionalmente el polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) en una cantidad de entre 5 y 35 % en peso, más preferiblemente entre 10 y 30 % en peso, por ejemplo en una cantidad de entre 10 y 25 % en peso,
- (d) opcionalmente el polietileno de alta densidad (HDPE) en una cantidad de entre 3 y 20 % en peso, más preferiblemente entre 5 y 15 % en peso, y
- 40 (e) la sal de ácido graso y metal alcalino térreo (EAF) en una cantidad de entre 0,15 y 1,0 % en peso, más preferiblemente de entre 0,18 y 0,8 % en peso, aún más preferiblemente de entre 0,20 y 0,6 % en peso, por ejemplo a partir de entre 0,23 y 0,4 % en peso en base al total de la composición.

La reducción de las marcas de piel de tigre preferiblemente se consigue en el caso en que el valor de la MSE es menor de 30,0, más preferiblemente 29,0, aún más preferiblemente 27,0.

La composición polimérica de acuerdo con la presente invención se puede preparar mezclando los componentes dentro de dispositivos de mezcla de la masa fundida apropiados para preparar compuestos poliméricos, que incluyen en particular extrusoras, por ejemplo extrusoras de un solo tornillo así como extrusoras de tornillos gemelos. Otros dispositivos de mezcla de la masa fundida apropiados incluyen extrusoras planetarias y co-amasadoras [Co-Kneaders] de un solo tornillo. Se prefieren especialmente las extrusoras de tornillos gemelos que incluyen secciones de mezcla de alta intensidad y amasado. Las temperaturas de fusión apropiadas para preparar las composiciones se encuentran dentro del rango entre 170 y 300 °C, preferiblemente dentro del rango entre 200 y 260 °C.

A continuación se definen de manera más detallada los componentes individuales.

Copolímero de propileno heterofásico (HPP-1)

Se prefiere que antes de mezclar el copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) con los otros componentes que se mencionan aquí comprenda, como componentes poliméricos solo la matriz de polipropileno (M1) y el copolímero de propileno elastomérico (E1). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) puede contener otros aditivos adicionales pero no otros polímeros en una cantidad superior al 7,5 % en peso, más preferiblemente mayor al 5 % en peso, en base al total de copolímero de propileno heterofásico (HPP-1), más preferiblemente en base a los polímeros presentes en el copolímero de propileno heterofásico (HPP-1). Un polímero adicional que puede estar presente en dichas bajas cantidades es un polietileno que es un producto de reacción que se obtiene de la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1). Por lo tanto en particular es deseable que el copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) según se define en la presente invención contenga solo una matriz de polipropileno (M1), el copolímero de propileno elastomérico (E1) y opcionalmente un polietileno en las cantidades que se mencionaron en este párrafo.

La matriz de polipropileno (M1) del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) puede ser un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno con comonómeros que se seleccionan entre etileno y/o C4 a C12 α -olefinas. Preferiblemente, la matriz de polipropileno (M1) del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) es un homopolímero de propileno. Por lo tanto la fracción de materia insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) representa a la matriz (M1) que es un homopolímero de propileno y opcionalmente al polietileno mientras que la fracción de materia soluble en xileno frío (XCS) representa a la parte elastomérica del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1), es decir el copolímero de propileno elastomérico (E1).

La expresión homopolímero de propileno, según se utiliza en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir que es más del 99,7 % en peso, aún más preferiblemente por lo menos 99,8 % en peso, en unidades de propileno. En una forma de realización preferida, en el homopolímero de propileno solo son detectables unidades de propileno.

Por lo tanto el contenido de comonómero de la matriz de polipropileno (M1) es preferiblemente menor o igual al 1,0 % en peso, más preferiblemente no más del 0,8 % en peso, aún más preferiblemente no más del 0,5 % en peso, por ejemplo no más del 0,2 % en peso, por ejemplo no es detectable.

La matriz de polipropileno (M1) del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) puede ser multimodal o bimodal desde el punto de vista del peso molecular.

La expresión "multimodal" o "bimodal" se utiliza a través de toda la presente invención para hacer referencia a la modalidad del polímero, es decir la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, que es el gráfico de la fracción de peso molecular como una función de su peso molecular, y / o la forma de su curva de distribución del contenido de comonómero, que es el gráfico del contenido de comonómero como una función del peso molecular de las fracciones de polímero.

Preferiblemente la matriz de polipropileno (M1), preferiblemente la matriz de polipropileno que es un homopolímero de propileno, es decir la fracción de materia insoluble en xileno frío (XCI), del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) tiene un índice de fluidez MFR2 (230 °C) dentro del rango entre 40 y 150 g/10 min, más preferiblemente entre 50 y 110 g/10 min, aún más preferiblemente entre 70 y 100 g/10 min.

Preferiblemente el contenido de materia soluble en xileno frío de la matriz de polipropileno (M1) del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) no es mayor que un 10 % en peso, más preferible no es mayor que un 7 % en peso, aún más preferiblemente no es mayor que un 5 % en peso. Aún más preferiblemente el contenido de materia soluble en xileno frío de la matriz de polipropileno (M1) que es un homopolímero de propileno del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) no es mayor que un 4 % en peso, más preferible no es mayor que un 3 % en peso, aún más preferiblemente no es mayor que un 2 % en peso.

Preferiblemente la matriz de polipropileno (M1) es isotáctica. Por lo tanto se apreciará que la matriz de polipropileno (M1) tiene una concentración de pentámero bastante alta, es decir mayor que un 80 %, más preferiblemente mayor que un 85 %, aún más preferiblemente mayor que un 90 %, aún más preferiblemente mayor que un 92 %, aún más preferiblemente mayor que un 93 %, por ejemplo mayor que un 95 %.

- 5 Un componente esencial adicional del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) es el copolímero de propileno elastomérico (E1).

10 El copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende, preferiblemente consiste en, unidades que se pueden derivar de (i) propileno y (ii) etileno y/o por lo menos otra C4 a C12 α -olefina, por ejemplo una C4 a C10 α -olefina, más preferiblemente unidades que se pueden derivar de (i) propileno y (ii) etileno y por lo menos otra α -olefina que se puede seleccionar entre el grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. El copolímero de propileno elastomérico (E-PP1) puede contener adicionalmente unidades derivadas de un dieno conjugado, por ejemplo butadieno, o un dieno no conjugado, sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno elastomérico (E-PP1) consista en unidades que se pueden derivar de (i) propileno y (ii) etileno y/o C4 a C12 α -olefinas solas. Los dienos no conjugados apropiados, si se utilizan, incluyen dienos acíclicos de cadena lineal y de cadena ramificada, como por ejemplo 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 con un único anillo por ejemplo 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 4-vinil ciclohexeno, 1-ailil-4-isopropilideno ciclohexano, 3-ailil ciclopenteno, 4-ciclohexeno y 1-isopropenil-4-(4-butenil) ciclohexano. Los múltiples anillos alicíclicos fusionados y anillos dienos con puente que también son apropiados incluyen tetrahidroindeno, metiltetrahydroindeno, dicitopentadieno, biciclo[2.2.1] hepta-2,5-dieno, 2-metil bicicloheptadieno, y alquencil, alquilideno, cicloalquencil y cicloalquilideno norbornenos, como por ejemplo 5-metileno-2-norborneno, 5-isopropilideno norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno; y 5-ciclohexilideno-2-norborneno. Los dienos no conjugados preferidos son 5-etilideno-2-norborneno, 1,4-hexadieno y dicitopentadieno.

25 Por lo tanto, el copolímero de propileno elastomérico (E1) preferiblemente comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros por ejemplo etileno y/o C4 a C12 α -olefinas, en particular etileno y/o C4 a C12 α -olefinas, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende - aparte de propileno - unidades que se pueden derivar de etileno y/o 1-buteno. De esta manera, en una forma de realización preferida la fase de copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende unidades que se pueden derivar de etileno y propileno solo.

30 En el caso en que la matriz de polipropileno (M1) del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) es un copolímero de propileno, se prefiere que el comonómero(s) de la matriz de polipropileno (M1) y el copolímero de propileno elastomérico (E1) sean el mismo.

35 En una forma de realización, el copolímero de propileno elastomérico (E1) es bimodal o multimodal. Más en particular, el copolímero de propileno elastomérico (E1) es preferiblemente bimodal o multimodal en vista de la viscosidad intrínseca y/o la distribución del comonómero. Con respecto a la definición de unimodalidad y multimodalidad, por ejemplo la bimodalidad, se refiere a la definición anterior.

40 El copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) tiene un índice de fluidez MFR2 (230 °C) dentro del rango entre 5 y 50 g/10 min, aún más preferiblemente dentro del rango entre 10 y 30 g/10 min, aún más preferiblemente dentro del rango entre 15 y 20 g/10 min.

Preferiblemente el contenido de etileno en el copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) es de entre 5 y 30 % en peso, más preferiblemente entre 10 y 28 % en peso, aún más preferiblemente entre 15 y 25 % en peso, en base al total de copolímero de propileno heterofásico

45 (HPP-1). El contenido de materia soluble en xileno frío (XCS) en el copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) es de entre 10 y 50 % en peso, más preferiblemente entre 15 y 40 % en peso, aún más preferiblemente entre 20 y 35 % en peso, en base al total de copolímero de propileno heterofásico (HPP-1).

50 Preferiblemente es deseable que el copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) muestre un comportamiento mejorado ante los impactos. Por lo tanto se apreciará que el copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) tiene una resistencia de Charpy a los impactos con probeta entallada a 23 °C de por lo menos 10 kJ/m², más preferiblemente dentro del rango entre 10 y 70 kJ/m², aún más preferiblemente dentro del rango entre 20 y 50 kJ/m². Además, la resistencia de Charpy a los impactos con probeta entallada a -20 °C del copolímero de propileno heterofásico (HPP1) es preferiblemente de por lo menos 5 kJ/m², más preferiblemente dentro del rango entre 5 y 15 kJ/m², aún más preferiblemente dentro del rango entre 6 y 10 kJ/m².

Además, también el módulo de flexión del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) debería ser bastante alto. Se prefiere que el módulo de flexión del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) sea de por lo menos 500 MPa, más preferiblemente dentro del rango entre 500 y 1000 MPa, aún más preferiblemente de entre 600 y 900 MPa, aún más preferiblemente dentro del rango entre 700 y 800 MPa.

5 Los copolímeros de propileno heterofásicos así como sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) se pueden producir mezclando diferentes tipos de polímero, es decir de diferente peso molecular y/o contenido de comonomero. Sin embargo, se prefiere producir los copolímeros de propileno heterofásicos así como sus componentes individuales (matriz y copolímero elastomérico) en un proceso por pasos en secuencia, usando reactores con una configuración en serie y operando en diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específica tendrá su propia distribución de pesos moleculares y/o distribución del contenido de comonomero.

Polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP)

15 La composición polimérica de acuerdo con la presente invención puede comprender además un polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP). Dicho copolímero de propileno con alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) asegura que la composición final del polipropileno se caracteriza por una fluidez en estado fundido bastante alta.

Preferiblemente el polipropileno con alto índice de fluidez (HMF-PP) es un copolímero de propileno heterofásico que comprende

(a) una matriz de polipropileno (M2) y

20 (b) un copolímero elastomérico (E2) que comprende unidades derivadas de propileno y etileno y/o C4 a C12 α -olefinas, preferiblemente etileno.

Por lo tanto, como el polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) que es un copolímero de polipropileno heterofásico solo comprende como componentes poliméricos a la matriz de polipropileno (M2) y al copolímero de propileno elastomérico (E2). En otras palabras el polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) puede contener otros aditivos adicionales pero no otro polímero en una cantidad superior a 5 % en peso, más preferiblemente mayor al 3 % en peso, por ejemplo mayor al 1 % en peso, en base al total de polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP), más preferiblemente en base a los polímeros presentes en el polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP). Un polímero adicional que puede estar presente en dichas bajas cantidades es un polietileno que es un producto de reacción que se obtiene mediante la preparación del polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP). Por lo tanto se aprecia particularmente que un polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) según se define en la presente invención contiene solo una matriz de polipropileno (M2), un copolímero de propileno elastomérico (E2) y opcionalmente un polietileno en las cantidades que se mencionaron en este párrafo. Además, a través de toda la presente invención la fracción de materia insoluble en xileno frío (XCI) del polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) que es un copolímero de polipropileno heterofásico representa la matriz (M2) y opcionalmente el polietileno mientras que la fracción de materia soluble en xileno frío (XCS) representa a la parte elastomérica del polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP), es decir el copolímero de propileno elastomérico (E2).

Por lo tanto el contenido de matriz de polipropileno (M2), es decir el contenido de materia insoluble en xileno frío (XCI), en el polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) se encuentra preferiblemente dentro del rango entre 80,0 y 93,0 % en peso, más preferiblemente dentro del rango entre 82,0 y 91,0 % en peso, por ejemplo entre 83,0 y 89,0 % en peso. Por otro lado el contenido de copolímero de propileno elastomérico (E2), es decir el contenido de materia soluble en xileno frío (XCS), en el polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) se encuentra preferiblemente dentro del rango entre 7,0 y 20,0 % en peso, más preferiblemente dentro del rango entre 9,0 y 18,0 % en peso, por ejemplo entre 11,0 y 17,0 % en peso.

Por lo tanto el contenido de copolímero de propileno elastomérico (E2), es decir el contenido de materia soluble en xileno frío (XCS), en el polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) es bastante bajo en comparación con el contenido de copolímero de propileno elastomérico (E1), es decir el contenido de materia soluble en xileno frío (XCS), en el copolímero de propileno heterofásico (HPP-1). De esta manera, se apreciará que el contenido de materia soluble en xileno frío (XCS) del polipropileno heterofásico (HPP-1) es mayor, preferiblemente por lo menos 8,0 % en peso mayor, más preferiblemente por lo menos 11,0 % en peso mayor, en comparación con el contenido de materia soluble en xileno frío (XCS) del polipropileno heterofásico (HMF-PP). Por lo tanto se apreciará que se satisface la siguiente Fórmula (I), preferiblemente (Ia)

$$\text{XCS (HPP-1)} \geq 1.5 \times \text{XCS (HMF-PP)} \quad (\text{I})$$

$$\text{XCS (HPP-1)} \geq 1.7 \times \text{XCS (HMF-PP)} \quad (\text{Ia})$$

donde

XCS (HPP-1) es el contenido de materia soluble en xileno que se da como porcentaje en peso del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1), y

5 XCS (HMF-PP) es el contenido de materia soluble en xileno que se da como porcentaje en peso del copolímero de propileno heterofásico (HMFPP2).

Además, la matriz de polipropileno (M2) es preferiblemente copolímero de propileno o un homopolímero de propileno, donde este último se prefiere especialmente.

10 Por lo tanto el contenido de comonomero de la matriz de polipropileno (M2) es menor o igual al 1,0 % en peso, aún más preferiblemente no más del 0,8 % en peso, aún más preferiblemente no más del 0,5 % en peso, por ejemplo no más del 0,2 % en peso.

Como se mencionó antes, la matriz de polipropileno (M2) es preferiblemente un homopolímero de propileno.

15 En el caso en que la matriz de polipropileno (M2) es un copolímero de propileno al azar se apreciará que el copolímero de propileno al azar comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonomeros por ejemplo etileno y/o C4 a C12 α -olefinas, en particular etileno y/o C4 a C8 α -olefinas, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno al azar de acuerdo con la presente invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno al azar de la presente invención comprende - aparte de propileno - unidades que se pueden derivar de etileno y/o 1-buteno. En una forma de realización preferida el
20 copolímero de propileno al azar comprende unidades que se pueden derivar solo de etileno y propileno.

Adicionalmente se apreciará que el copolímero de propileno tiene preferiblemente un contenido de comonomero dentro del rango entre más de 0,3 y 1,0 % en peso, más preferiblemente dentro del rango entre más de 0,3 y 0,8 % en peso, aún más preferiblemente dentro del rango entre 0,3 y 0,7 % en peso.

25 La matriz de polipropileno (M2) del polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP), preferiblemente la matriz de polipropileno (M2) que es un homopolímero de propileno, puede ser multimodal o bimodal desde el punto de vista del peso molecular.

Además, y preferiblemente, la matriz de polipropileno (M2) tiene un índice de fluidez bastante alto. Como se mencionó antes cuando se hablaba sobre el índice de fluidez de la matriz de un polipropileno heterofásico se refiere al índice de fluidez de la fracción de materia insoluble en xileno frío (XCI) de dicho polipropileno heterofásico.

30 Por lo tanto, en la presente invención se prefiere que la matriz de polipropileno (M2), es decir la fracción de materia insoluble en xileno frío (XCI) del polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) tenga un MFR2 (230 °C) dentro del rango entre 100 y 1500 g/10 min, más preferiblemente entre 120 y 800 g/10 min, aún más preferiblemente entre 150 y 500 g/10 min.

35 Preferiblemente la matriz de polipropileno (M2) es isotáctica. Por lo tanto se apreciará que la matriz de polipropileno (M2) tiene una concentración de pentámero bastante alta, es decir mayor que 80 %, más preferiblemente mayor que 85 %, aún más preferiblemente mayor que 90 %, aún más preferiblemente mayor que 92 %, aún más preferiblemente mayor que 93 %, por ejemplo mayor que 95 %.

El segundo componente del polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) es el copolímero de propileno elastomérico (E2).

40 El copolímero de propileno elastomérico (E2) comprende, preferiblemente consiste en, unidades que se pueden derivar de (i) propileno y (ii) etileno y/o por lo menos otra C4 a C12 α -olefina, por ejemplo C4 a C10 α -olefina, más preferiblemente unidades que se pueden derivar de (i) propileno y (ii) etileno y por lo menos otra α -olefina que se

- puede seleccionar entre el grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. El copolímero de propileno elastomérico (E2) puede contener adicionalmente unidades derivadas de un dieno conjugado, por ejemplo butadieno, o un dieno no conjugado, sin embargo, se prefiere que el copolímero elastomérico consista en unidades que se pueden derivar solo de (i) propileno y (ii) etileno y/o C4 a C12 α -olefinas.
- 5 Los dienos no conjugados apropiados, si se utilizan, incluyen a los dienos acíclicos de cadena lineal y de cadena ramificada, como por ejemplo 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 con un único anillo por ejemplo 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 4-vinil ciclohexeno, 1-
- 10 alil-4-isopropilideno ciclohexano, 3-alil ciclopenteno, 4-ciclohexeno y 1-isopropenil-4-(4-butenil) ciclohexano. Los dienos de múltiples anillos alicíclicos fusionados y anillos dienos con puente que también son apropiados incluyen: tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitlopentadieno, biciclo[2.2.1] hepta-2,5-dieno, 2-metil bicicloheptadieno, y alquenil, alquiliden, cicloalquenilo y cicloalquiliden norbornenos, como por ejemplo 5-metileno-2-norborneno, 5-isopropilideno norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno; y 5-ciclohexilideno-2-norborneno. Los dienos no conjugados preferidos son 5-etilideno-2-norborneno, 1,4-hexadieno y dicitlopentadieno.
- 15 Por lo tanto el copolímero de propileno elastomérico (E2) comprende por lo menos unidades que se pueden derivar de propileno y etileno y puede comprender otras unidades que se pueden derivar de una α -olefina adicional según se definió en el párrafo anterior. Sin embargo, se prefiere en particular que el copolímero de propileno elastomérico (E2) comprenda unidades que se pueden derivar solo de propileno y etileno y opcionalmente un dieno conjugado, por ejemplo butadieno, o un dieno no conjugado según se definió en el párrafo anterior, por ejemplo 1,4-hexadieno.
- 20 De esta manera, se prefiere especialmente un polímero de monómeros de dienos no conjugados etileno-propileno y/o un caucho de etileno propileno como copolímero elastomérico (E2), donde el último es el más preferido.
- Como matriz de polipropileno (M2), el copolímero de propileno elastomérico (E2) puede ser unimodal o multimodal, por ejemplo bimodal. Con respecto a la definición de unimodal y multimodal, por ejemplo bimodal, se refiere a la definición anterior.
- 25 En la presente invención el contenido de unidades que se pueden derivar de propileno en el copolímero de propileno elastomérico (E2) iguala al contenido de propileno detectable en la fracción de materia soluble en xileno frío (XCS). Por lo tanto el propileno detectable en la fracción de materia soluble en xileno frío (XCS) se encuentra dentro del rango entre 50,0 y 75,0 % en peso, más preferiblemente entre 55,0 y 70,0 % en peso. De esta manera, en una forma de realización específica, el copolímero de propileno elastomérico (E2), es decir la fracción de materia soluble en xileno frío (XCS), comprende entre 25,0 y 50,0 % en peso, más preferiblemente entre 30,0 y 45,0 % en peso, de unidades que se pueden derivar de etileno y/o de compuestos C4 a C12. Preferiblemente el copolímero de propileno elastomérico (E2) es un polímero de monómeros de dienos no conjugados etileno-propileno o un caucho de etileno propileno, donde este último se prefiere especialmente, con un contenido de propileno y/o de etileno según se define en este párrafo.
- 30
- 35 Preferiblemente el polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) tiene un índice de fluidez MFR2 (230 °C) de por lo menos 60 g/10 min, más preferiblemente por lo menos 75 g/10 min, aún más preferiblemente de por lo menos 90 g/10 min. Como se mencionó antes, el índice de fluidez MFR2 (230 °C) del polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) es preferiblemente mayor que el índice de fluidez MFR2 (230 °C) del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1).
- 40 Preferiblemente el polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) tiene una densidad, medida de acuerdo con ISO 1138, de por lo menos 890 kg/m³, más preferiblemente por lo menos 900 kg/m³, aún más preferiblemente entre 900 y 915 kg/m³.
- 45 Preferiblemente el contenido de propileno en el polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) es de entre 88,0 y 96,0 % en peso, más preferiblemente entre 90,0 y 94,0 % en peso, en base al total de polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP), más preferiblemente en base a la cantidad de los componentes poliméricos del polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP), aún más preferiblemente en base a la cantidad de la matriz de polipropileno (M2) y el copolímero de propileno elastomérico (E2) juntos. La parte restante está constituida por comonómeros diferentes del propileno (etileno y/o C4 a C12 (α -olefina), preferiblemente está constituida por etileno.
- 50 Como se mencionó antes, la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) y la matriz del polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) que es un copolímero de propileno heterofásico forman una fase continua donde están dispersos los copolímeros elastoméricos (E1) y (E2) y opcionalmente el polietileno de alta densidad (HDPE).

Polietileno de alta densidad (HDPE)

ES 2 654 442 T5

La composición polimérica de acuerdo con la presente invención opcionalmente comprende un polietileno de alta densidad (HDPE).

El polietileno de alta densidad (HDPE) preferiblemente tiene un índice de fluidez MFR2 (190 °C) menor de 20 g/10 min, más preferiblemente menor de 10 g/10 min, aún más preferiblemente menor de 5 g/10 min.

- 5 El polietileno de alta densidad (HDPE) típicamente tiene una densidad de por lo menos 900 kg/m³, preferiblemente de por lo menos 940 kg/m³, más preferiblemente 945 kg/m³, aún más preferiblemente dentro del rango entre 945 y 970 kg/m³.

- 10 Como se mencionó antes, el polietileno de alta densidad (HDPE) también está disperso en la matriz, es decir en la matriz de polipropileno (M1) del copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) u, opcionalmente, en la fase continua formada por la matriz de polipropileno (M1) del copolímero de propileno heterofásico y la matriz de polipropileno (M2) del polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP).

Carga mineral (F)

- 15 Además de los componentes poliméricos la composición polimérica de acuerdo con la presente invención comprende una carga mineral en cantidades de hasta 40 % en peso, preferiblemente hasta 35 % en peso, más preferiblemente hasta 30 % en peso, aún más preferiblemente hasta 25 % en peso. Preferiblemente la carga mineral (F) es un filosilicato, mica o wollastonita. aún más preferiblemente la carga mineral (F) se selecciona entre el grupo de mica, wollastonita, caolinita, esmectita, montmorillonita y talco. La carga mineral (F) más preferida es el talco.

La carga mineral (F) preferiblemente tiene un tamaño de partícula promedio d₅₀ dentro del rango entre 1 y 20 µm, más preferiblemente dentro del rango entre 1 y 10 µm, aún más preferiblemente dentro del rango entre 1 y 5 µm.

- 20 Típicamente la carga mineral (F) tiene un corte del tamaño de partícula d₉₅ [porcentaje en masa] menor o igual a 20 µm, más preferiblemente dentro del rango entre 2,5 y 10 µm, aún más preferiblemente dentro del rango entre 2,5 y 8 µm.

Sal de ácido graso y metal alcalino térreo (EAF)

- 25 Como se dijo anteriormente, otro descubrimiento esencial de la presente invención es que la composición polimérica debe comprender una sal de ácido graso y metal alcalino térreo (EAF) en un rango específico. Por lo tanto, un requerimiento de la presente invención es que la sal de ácido graso y metal alcalino térreo (EAF) esté presente en la composición polimérica en una cantidad de por lo menos 0,15 % en peso, preferiblemente por lo menos 0,18 % en peso, más preferiblemente 0,20 % en peso, aún más preferiblemente 0,23 % en peso, en base al total de la composición polimérica.

- 30 La sal de ácido graso y metal alcalino térreo (EAF) dentro de la composición polimérica de la presente invención se utiliza en cantidades comparativamente grandes, sin embargo la cantidad de la sal de ácido graso y metal alcalino térreo preferiblemente no superará valores que influyan negativamente sobre las propiedades esenciales. De esta manera, se prefiere que la cantidad de la sal de ácido graso y metal alcalino térreo en la composición polimérica se encuentre dentro del rango entre 0,15 y 1,0 % en peso, más preferiblemente dentro del rango entre 0,18 y 0,8 % en peso, por ejemplo dentro del rango entre 0,20 y 0,6 % en peso, por ejemplo dentro del rango entre 0,23 y 0,4 % en peso.

- 40 La sal de ácido graso y metal alcalino térreo es preferiblemente una sal de metal alcalino térreo y un C12 a C25 ácido graso, más preferiblemente una sal de metal alcalino térreo y un C14 a C24 ácido graso, aún más preferiblemente una sal de metal alcalino térreo y un C18 a C22 ácido graso, por ejemplo una sal de metal alcalino térreo y un C18 ácido graso.

También se apreciará que la sal de ácido graso y metal alcalino térreo es una sal de metal alcalino térreo de un ácido graso saturado, en particular de un ácido graso saturado no ramificado, según se definió en el párrafo anterior.

El elemento alcalino térreo de la sal de ácido graso y metal alcalino térreo es preferiblemente magnesio o calcio, de los cuales se prefiere especialmente el último.

- 45 Por lo tanto en una forma de realización específica la sal de ácido graso y metal alcalino térreo es una sal de calcio y C14 a C24 ácido graso, más preferiblemente una sal de calcio y C14 a C24 ácido graso saturado, aún más preferiblemente una sal de calcio y C14 a C24 ácido graso no ramificado, por ejemplo estearato de calcio.

Componentes adicionales

5 La presente composición polimérica puede comprender aditivos típicos, por ejemplo antioxidantes (AO), agentes deslizantes (SA), estabilizantes ante la luz de aminas impedidas (HALS) y pigmentos. Preferiblemente la cantidad de aditivos excluyendo la carga mineral (F) y la sal de ácido graso y el metal alcalino térreo (EAF) no superará un 15 % en peso, más preferiblemente 10 %- en peso, aún más preferiblemente 8 % en peso respecto del total de la composición.

10 Todos los componentes que se utilizan para preparar la presente composición son conocidas. Por lo tanto también su preparación es bien conocida. Por ejemplo los polipropilenos heterofásicos de acuerdo con la presente invención se producen preferiblemente en un proceso multietapas conocido en el arte, donde la matriz se produce en por lo menos un reactor en suspensión y después de eso el copolímero elastomérico se produce en por lo menos un reactor en fase gaseosa.

15 Por lo tanto, el sistema de polimerización puede comprender uno o más reactores en suspensión con agitación convencionales y/o uno o más reactores en fase gaseosa. Preferiblemente los reactores que se utilizan se seleccionan entre el grupo de reactores de bucle y en fase gaseosa y, en particular, en el proceso se emplea por lo menos un reactor de tipo bucle y por lo menos un reactor en fase gaseosa. También es posible usar varios reactores de cada tipo, por ejemplo un reactor de tipo bucle y dos o tres en fase gaseosa, o dos reactores de tipo bucle y uno o dos en fase gaseosa, en serie.

20 Preferiblemente el proceso comprende también la prepolimerización con el sistema catalizador seleccionado, según se describe en detalle más adelante, que comprende al procatalizador de Ziegler-Natta, el donante externo y el cocatalizador.

En una forma de realización preferida, la prepolimerización se realiza como una polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir la fase líquida comprende principalmente propileno, con cantidades minoritarias de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos en la misma.

25 La reacción de prepolimerización se realiza típicamente a una temperatura de entre 0 y 50 °C, preferiblemente entre 10 y 45 °C, y más preferiblemente entre 15 y 40 °C.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta como para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de entre 20 y 100 bar, por ejemplo entre 30 y 70 bar.

30 Preferiblemente, todos los componentes catalizadores se introducen al paso de prepolimerización. Sin embargo, donde el componente sólido del catalizador (i) y el cocatalizador (ii) se pueden alimentar por separado es posible introducir solo una parte del cocatalizador en la etapa de prepolimerización y la parte restante en etapas de polimerización subsiguientes. En dichos casos también es necesario introducir suficiente cocatalizador en la etapa de prepolimerización como para obtener en la misma una reacción de polimerización suficiente.

35 Es posible agregar también otras componentes a la etapa de prepolimerización. Por lo tanto, se puede agregar hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero, tal como se sabe en el arte. Además, se puede utilizar un aditivo antiestático para impedir que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción se encuentra dentro de la experiencia del arte.

40 Un reactor en suspensión designa a cualquier reactor, como por ejemplo un reactor de tanque agitado continuo o por lotes simple o un reactor de tipo bucle, operando en masa o en suspensión y en el cual el polímero se forma en forma particulado. "En masa" se refiere a una polimerización en un medio de reacción que comprende por lo menos un 60 % en peso de monómero. De acuerdo con una forma de realización preferida, el reactor en suspensión comprende un reactor en masa de tipo bucle.

45 "Reactor en fase gaseosa" se refiere a cualquier reactor con mezcla mecánica o de lecho fluido. Preferiblemente el reactor en fase gaseosa comprende un reactor de lecho fluido mecánicamente agitado con velocidades de gas de por lo menos 0,2 m/seg.

La forma de realización particularmente preferida para la preparación del polipropilenos heterofásicos de la invención

comprende llevar a cabo la polimerización en un proceso que comprende ya sea una combinación de un reactor de bucle y uno o dos reactores en fase gaseosa o una combinación de dos reactores de tipo bucle y uno o dos reactores en fase gaseosa.

5 Un proceso multietapas preferido es un proceso de fase en suspensión-gas, como por ejemplo el desarrollado por Borealis y que se conoce como la tecnología Borstar®. Al respecto, se citan como referencia: EP 0 887 379 A1, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 y WO 00/68315. Las mismas se incorporan aquí como referencia.

Un proceso de fase en suspensión-gas apropiado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

10 Preferiblemente la composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención se produce usando un procatalizador de Ziegler-Natta especial en combinación con un donante externo especial, según se describe más adelante de manera detallada, preferiblemente en los procesos Spheripol® o Borstar®-PP.

Por lo tanto, un proceso multietapas preferido puede comprender los siguientes pasos:

15 - producir una matriz de polipropileno en presencia del sistema catalizador seleccionado, por ejemplo según se describe en detalle más adelante, que comprende al procatalizador de Ziegler-Natta especial (i), un donante externo (iii) y el cocatalizador (ii) en un primer reactor en suspensión y opcionalmente en un segundo reactor en suspensión, donde ambos reactores en suspensión usan las mismas condiciones de polimerización,

- transferir el producto del reactor en suspensión a por lo menos un primer reactor en fase gaseosa, por ejemplo un reactor en fase gaseosa o un primero y un segundo reactor en fase gaseosa conectados en series,

20 - producir un copolímero elastomérico en presencia de la matriz de polipropileno y en presencia del sistema catalizador en dicho por lo menos un primer reactor en fase gaseosa,

- recuperar el polímero que se obtuvo como producto para su procesamiento posterior.

Con respecto al proceso preferido de fase en suspensión-gas que se acaba de mencionar, se puede proveer la siguiente información general con respecto a las condiciones del proceso.

25 La temperatura preferiblemente es de entre 40 y 110 °C, preferiblemente entre 50 y 100 °C, en particular entre 60 y 90 °C, con una presión dentro del rango entre 20 y 80 bar, preferiblemente entre 30 y 60 bar, con la opción de agregar hidrógeno para controlar el peso molecular de una manera conocida por sí misma.

30 El producto de la reacción de polimerización en suspensión, que preferiblemente se lleva a cabo en un reactor de tipo bucle, se transfiere luego al o a los subsiguiente(s) reactor(es) en fase gaseosa, donde la temperatura preferiblemente se encuentra dentro del rango entre 50 y 130 °C, más preferiblemente entre 60 y 100 °C, a una presión dentro del rango entre 5 y 50 bar, preferiblemente entre 8 y 35 bar, nuevamente con la opción de agregar hidrógeno para control el peso molecular de una manera conocida por sí misma.

35 El tiempo de residencia promedio puede variar en las zonas del reactor que se identificaron antes. En una forma de realización, el tiempo de residencia promedio en el reactor en suspensión, por ejemplo un reactor de tipo bucle, se encuentra dentro del rango entre 0,5 y 5 horas, por ejemplo entre 0,5 y 2 horas, mientras que el tiempo de residencia promedio en el reactor en fase gaseosa generalmente será de entre 1 y 8 horas.

Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida en condiciones supercríticas en la suspensión, preferiblemente en el reactor de tipo bucle, y/o como una modalidad condensada en el reactor en fase gaseosa.

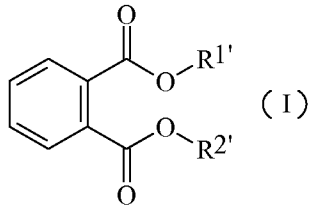
40 De acuerdo con la invención, los polipropilenos heterofásicos preferiblemente se obtienen mediante un proceso de polimerización multietapas, según se describió anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprende, como componente (i) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol menor y un éster ftálico.

El procatalizador que se utiliza de acuerdo con la invención se prepara mediante el siguiente procedimiento:

a) hacer reaccionar con TiCl₄ un aducto de MgCl₂ y un C1-C2 alcohol cristalizado por aspersion o solidificado en

emulsión

b) hacer reaccionar el producto de la etapa a) con un ftalato de dialquilo de Fórmula (I)



donde R1' y R2' son independientemente por lo menos un C5 alquilo

5 en condiciones donde la transesterificación entre dicho C1 a C2 alcohol y dicho ftalato de dialquilo de Fórmula (I) tiene lugar para formar el donante interno

c) lavar el producto de la etapa b) u

d) opcionalmente hacer reaccionar el producto del paso c) con una cantidad adicional de TiCl4.

10 El procatalizador se produce según 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 dichos documentos se incluye aquí como referencia.

Primero se forma un aducto de MgCl2 y un C1-C2 alcohol de la fórmula MgCl2*nROH, donde R es metilo o etilo y n es entre 1 y 6. Como alcohol preferiblemente se utiliza etanol.

15 El aducto, que primero se funde y luego se cristaliza por aspersion o se solidifica en emulsión, se utiliza como vehículo del catalizador. En el paso siguiente, el aducto de la fórmula MgCl2*nROH, donde R es metilo o etilo, preferiblemente etilo y n es entre 1 y 6, cristalizado por aspersion o solidificado en emulsión, se pone en contacto con TiCl4 para formar un vehículo titanizado, seguido de los siguientes pasos

- agregar a dicho vehículo titanizado

20 (i) un ftalato de dialquilo de Fórmula (I) donde R1 y R2' son independientemente por lo menos un C5 alquilo, por ejemplo por lo menos un C8 alquilo, o preferiblemente

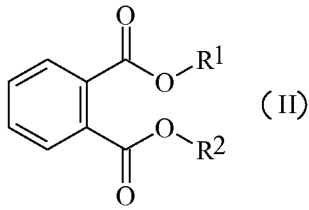
(ii) un ftalato de dialquilo de Fórmula (I) donde R1' y R2' son el mismo y son por lo menos un C5 alquilo, por ejemplo por lo menos un C8 alquilo,

o más preferiblemente

25 (iii) un ftalato de dialquilo de Fórmula (I) se selecciona entre el grupo que consiste en ftalato de propilo y hexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de di-iso-decilo (DIDP), y ftalato de ditridecilo (DTDP), aún más preferiblemente el ftalato de dialquilo de Fórmula (I) es un ftalato de dioctilo (DOP), por ejemplo ftalato de di-iso-octilo o ftalato de dietilhexilo, en particular ftalato de dietilhexilo,

para formar un primer producto,

30 • someter a dicho primer producto a condiciones de transesterificación apropiadas, es decir a una temperatura mayor de 100 °C, preferiblemente entre 100 y 150 °C, más preferiblemente entre 130 y 150 °C, de manera tal que dicho metanol o etanol se transesterifica con dichos grupos éster de dicho ftalato de dialquilo de Fórmula (I) para formar preferiblemente por lo menos 80 % en moles, más preferiblemente 90 % en moles, aún más preferiblemente 95 % en moles, de un ftalato de dialquilo de Fórmula (II)



donde R1 y R2 son metilo o etilo, preferiblemente etilo,

donde el ftalato de dialquilo de Fórmula (II) es el donante interno y

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

5 En una forma de realización preferida, el aducto de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, donde R es metilo o etilo y n es entre 1 y 6, se funde y luego a la masa fundida preferiblemente se le inyecta un gas dentro de un solvente enfriado o un gas enfriado, mediante lo cual el aducto cristaliza para dar una forma morfológicamente ventajosa, por ejemplo según se describe en WO 87/07620.

10 Este aducto cristalizado se utiliza preferiblemente como el vehículo del catalizador y se hace reaccionar con el procatalizador útil en la presente invención según se describe en WO 92/19658 y WO 92/19653.

Como el residuo de catalizador se elimina por extracción, se obtiene un aducto del vehículo titanizado y el donante interno, en el cual ha cambiado el grupo que deriva del éster alcohol.

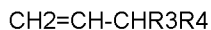
En el caso en que quede suficiente titanio sobre el vehículo, el mismo actuará como un elemento activo del procatalizador.

15 De otra manera la titanación se repite después del anterior tratamiento para asegurar una concentración suficiente de titanio y por lo tanto una actividad suficiente.

Preferiblemente el procatalizador que se utiliza de acuerdo con la invención contiene 2,5 % en peso de titanio como máximo, preferiblemente 2,2% en peso como máximo y más preferiblemente 2,0 % en peso como máximo. Su contenido de donante es preferiblemente de entre 4 y 12 % en peso y más preferiblemente entre 6 y 10 % en peso.

20 Más preferiblemente, el procatalizador que se utiliza de acuerdo con la invención se produce usando etanol como el alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como ftalato de dialquilo de Fórmula (I), para dar ftalato de dietilo (DEP) como el compuesto donante interno.

25 En una forma de realización adicional, el procatalizador de Ziegler-Natta se puede modificar polimerizando un compuesto vinílico en presencia del sistema catalizador, que comprende al procatalizador de Ziegler-Natta especial, un donante externo y un cocatalizador, donde dicho compuesto vinílico tiene la fórmula:



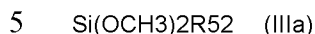
30 donde R3 y R4 forman juntos un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros o representan independientemente un grupo alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se utiliza para la preparación del composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención. El compuesto vinílico polimerizado puede actuar como un agente de nucleación en α . Esta modificación se utiliza en particular para la preparación del polipropileno heterofásico (H-PP1).

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

35 Para la producción de los polipropilenos heterofásicos de acuerdo con la invención, además del procatalizador de Ziegler-Natta especial, el sistema catalizador que se utiliza preferiblemente comprende un cocatalizador organometálico como componente (ii).

Por lo tanto es preferible seleccionar el cocatalizador entre el grupo que consiste en trialkilaluminio, por ejemplo trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

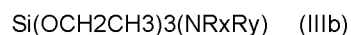
El componente (iii) de los sistemas catalizadores que se utilizan es un donante externo que se pueden representar por la Fórmula (IIIa) o (II Ib). Fórmula (IIIa) se define by



donde R5 representa un grupo alquilo ramificado con entre 3 y 12 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo ramificado con entre 3 y 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo con entre 4 y 12 átomos de carbono, preferiblemente un cicloalquilo con entre 5 y 8 átomos de carbono.

10 En particular, es preferible seleccionar a R5 entre el grupo que consiste en iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert-butilo, tert-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

La Fórmula (IIIb) se define como



donde Rx y Ry pueden ser el mismo o diferentes y representan un grupo hidrocarburo con entre 1 y 12 átomos de carbono.

15 Rx y Ry se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en: grupos hidrocarburo alifáticos lineales con entre 1 y 12 átomos de carbono, grupos hidrocarburo alifáticos ramificados con entre 1 y 12 átomos de carbono y grupos hidrocarburo alifáticos cíclicos con entre 1 y 12 átomos de carbono. En particular se prefiere seleccionar independientemente a Rx y Ry entre el grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert-butilo, tert-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

20 Más preferiblemente tanto Rx como Ry son el mismo, aún más preferiblemente tanto Rx como Ry son un grupo etilo.

Más preferiblemente el donante externo de Fórmula (IIIb) es dietilaminotrietoxisilano.

Aún más preferiblemente el donante externo tiene la Fórmula (IIIa), por ejemplo dicitopentil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentilo})_2]$ o diisopropil dimetoxi silano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$.

25 Para mezclar los componentes individuales de la presente composición, se puede usar un aparato mezclador convencional, por ejemplo una mezcladora Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una co-amasadora Buss o una extrusora de tornillos gemelos. Los materiales poliméricos recuperados de la extrusora usualmente tienen la forma de pellets. Preferiblemente luego dichos pellets se continúan procesando, por ejemplo mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos de la composición de la invención.

30 Por lo tanto la presente invención se refiere también a un proceso para preparar la presente composición que comprende los pasos de agregar los componentes poliméricos, entre otras cosas, con el polipropileno (PP), con la carga mineral (F), y opcionalmente otros aditivos a una extrusora (como se mencionó antes) y extruir la misma para obtener de esa manera dicha composición de polipropileno.

La composición de polipropileno de acuerdo con la invención se puede peletizar y mezclar usando cualquiera de la variedad de métodos de mezcla bien conocidos y que se utilizan comúnmente en el arte de mezclar resinas.

35 Artículos hechos de la composición polimérica

La presente invención también provee artículos (para automóviles), por ejemplo artículos moldeados por inyección, que comprenden por lo menos un 60 % en peso, más preferiblemente por lo menos 80 % en peso, aún más preferiblemente por lo menos 95 % en peso, por ejemplo que consiste en la composición de la invención polimérica.

40 Por lo tanto la presente invención se refiere especialmente a artículos para automóviles, especialmente a interiores y exteriores para automóviles, por ejemplo parachoques, molduras laterales, estribos, paneles de carrocería, alerones, tableros, molduras interiores y otros similares, en particular parachoques, que comprenden por lo menos un 60 % en peso, más preferiblemente por lo menos 80 % en peso, aún más preferiblemente por lo menos 95 % en peso, por ejemplo que consiste en la composición de la invención polimérica.

Usos de acuerdo con la invención

5 La composición polimérica de la presente invención se utiliza preferiblemente para artículos para automóviles, por ejemplo artículos moldeados para automóviles, preferiblemente artículos moldeados por inyección para automóviles. aún más preferible es el uso para interiores y exteriores para automóviles, por ejemplo parachoques, molduras laterales, estribos, paneles de carrocería, alerones, tableros, molduras interiores y otros similares, especialmente parachoques.

10 La presente invención se refiere especialmente al uso de una sal de ácido graso y metal alcalino térreo en una cantidad de por lo menos 0,15 % en peso, preferiblemente dentro del rango entre 0,15 y 1,0 % en peso, más preferiblemente dentro del rango entre 0,18 y 0,8 % en peso, por ejemplo dentro del rango entre 0,20 y 0,6 % en peso, por ejemplo dentro del rango entre 0,23 y 0,4 % en peso, en una composición polimérica que comprende un copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) y dicha sal de metal alcalino térreo y ácido graso (EAF) para reducir el efecto en forma de marcas de piel de tigre.

15 La reducción de las marcas de piel de tigre preferiblemente se consigue en el caso en que el valor de la MSE es menor de 30,0, preferiblemente menor de 29,0, más preferiblemente menor de 27,0, aún más preferiblemente dentro del rango entre 5,0 y 30,0, aún más preferiblemente dentro del rango entre 5,0 y 29,0, por ejemplo dentro del rango entre 5,0 y 27,0.

Con respecto a las formas de realización preferidas de la composición polimérica y sus componentes, se hace referencia a la información provista anteriormente.

Ahora se describirá la presente invención de manera más detallada mediante los siguientes ejemplos.

20 EJEMPLOS

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación son válidos para la anterior descripción general de la invención así como para los siguientes ejemplos a no ser que se defina otra cosa.

1. Definiciones/Métodos de medición

25 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación son válidos para la anterior descripción general de la invención así como para los siguientes ejemplos, a no ser que se defina otra cosa.

La densidad se mide de acuerdo con ISO 1183-1 - método A (2004). La preparación de la muestra se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con ISO 1872-2:2007.

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

MFR2 (190 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga).

30 Mediciones por espectroscopía por RMN:

Los espectros de ¹³C-RMN de los polipropilenos se registraron en un espectrómetro Bruker 400MHz a 130 °C en muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d₆ (90/10 peso en peso). Para el análisis de pentámeros la asignación se realiza de acuerdo con los métodos descritos en la literatura: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō, y T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) y Chujo R, y colaboradores, Polymer 35 339 (1994).

35 La medición por RMN se utilizó para determinar la concentración mmmm de pentámero de una manera bien conocida en el arte.

Cuantificación del contenido de comonomero mediante espectroscopía por FTIR

40 El contenido de comonomero se determina mediante espectroscopía infrarroja cuantitativa por transformada de Fourier (FTIR) después de una asignación básica calibrada por espectroscopía de resonancia nuclear magnética de ¹³C (RMN) cuantitativa de una manera bien conocida en el arte. Las películas delgadas se prensan hasta un espesor de entre 100-500 μm y los espectros se registran en modalidad de transmisión.

5 Específicamente, el contenido de etileno de un copolímero de polipropileno-co-etileno se determina usando el área de pico corregida para la línea de base de las bandas cuantitativas que se encuentran a 720-722 y 730-733 cm^{-1} . Específicamente, el contenido de buteno o hexeno de un copolímero de polietileno se determina usando el área de pico corregida para la línea de base de las bandas cuantitativas que se encuentran a 1377-1379 cm^{-1} . Los resultados cuantitativos se obtienen en base al espesor de la película de referencia.

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

El módulo de flexión y la resistencia a la flexión se determinaron en un ensayo de flexión de 3 puntos de acuerdo con ISO 178 sobre probetas moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm preparadas de acuerdo con ISO 294-1:1996.

10 Prueba de impacto de Charpy: La resistencia de Charpy a los impactos con probeta entallada (Charpy NIS) se mide de acuerdo con ISO 179 1 eA a 23 °C y -20 °C, usando probetas moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm preparadas de acuerdo con ISO 294-1:1996.

15 La mediana del tamaño de partícula d_{50} (Sedimentación) se calcula a partir de la distribución de tamaños de partícula [porcentaje en masa] determinada mediante sedimentación gravitacional en líquidos de acuerdo con ISO 13317-3 (Sedigraph)

El corte del tamaño de partícula d_{95} (Sedimentación) se calcula a partir de la distribución de tamaños de partícula [porcentaje en masa] determinada mediante sedimentación gravitacional en líquidos de acuerdo con ISO 13317-3 (Sedigraph)

20 La materia soluble en xileno (XCS, % en peso), es decir el contenido de materia soluble en xileno frío (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 2005-07-01, la parte insoluble restante es la fracción de materia insoluble en xileno frío (XCI).

Marcas de piel de tigre (Marcas de piel de tigre)

La tendencia a mostrar marcas de piel de tigre se analizó con un método que se describe a continuación. Este método se ha descrito en detalle en WO 2010/149529, que se incorpora aquí toda su extensión.

25 Para caracterizar la calidad de la superficie se utilizó un sistema de medición óptico, descrito por Sybille Frank y colaboradores en n PPS 25 Intern. Conf. Polym. Proc. Soc 2009 o Proceedings of the SPIE, Volumen 6831, pp 68130T-68130T-8 (2008).

Este método consiste en dos aspectos:

1. Registro de imágenes:

30 El principio básico del sistema de medición es iluminar las placas con una determinada fuente de luz (LED) en un medio ambiente cerrado y registrar una imagen con a sistema de cámara con CCD. En la Figura 1 se da un esquema de la disposición.

2. Análisis de la imagen:

35 La probeta se ilumina con un proyector desde un lado y la porción de la luz reflejada hacia arriba se desvía mediante dos espejos a un sensor de CCD. La imagen en tonos de gris que se crea de esa manera se analiza por líneas. A partir de las desviaciones de los tonos de grises registradas, se calcula la desviación cuadrática media (MSE por las siglas en inglés de Mean Square Error) para permitir una cuantificación de la calidad de la superficie, es decir cuanto mayor sea el valor de la MSE, más pronunciado será el defecto de la superficie.

40 Generalmente, para un mismo material, las marcas de piel de tigre tienden a aumentar cuando se incrementa la velocidad de la inyección.

Para esta evaluación, se utilizaron placas de 210 x 148 x 3mm³ con grano VW K50 y una abertura de película de 1,4 mm, que se produjeron usando una inyectora de tornillo con una velocidad de inyección de 140 mm/seg (MSE 1).

Condiciones adicionales:

ES 2 654 442 T5

Temperatura de fusión: 240°C

Temperatura de moldeo 30°C

Presión dinámica: 10 bar, hidráulica

- 5 Cuanto más pequeño fue el valor de la MSE para una determinada velocidad de inyección, menor es la tendencia a formar marcas de piel de tigre. 2.

EJEMPLOS

Tabla 1: Copolímeros de polipropileno que se usaron

		HPP-1	HMF-PP
MFR	[g/10min]	18	100,0
MFR de XCI	[g/10min]	100	160
XCS	[% en peso]	29,0	15
C2 total	[% en peso]	20,0	8,0
C2 en XCS	[% en peso]	52	39
IV de XCS	[dl/g]	2,4	1,9

Tabla 2: Ejemplos de la invención y comparativos

Ejemplo*		IE	CE
HPP-1	[% en peso]	37,39	37,64
Talco	[% en peso]	20,00	20,00
Estearato de calcio	[% en peso]	0,25	-
HMF-PP	[% en peso]	28,00	28,00
HDPE	[% en peso]	7,00	7,00
MSE (1,5 s Tiempo de inyección)	[-]	26,5	33,5
El resto hasta el 100 % en peso son aditivos, por ejemplo antioxidantes y pigmentos			

10

"HPP-1" es el producto comercial EF015AE de Borealis AG.

"Talco" es el talco comercial Steamic T1 CA de Imerys Talc Austria GmbH, con un corte del tamaño de partícula (d95) de 6,2 µm.

"HMF-PP" es el producto comercial BJ356MO de Borealis AG.

"HDPE" es el producto comercial BS2581 de Borealis AG con un MFR2 (190 °C/2,16kg) de 0,3 g/10 min y una densidad de 958 kg/m³.

Referencias citadas en la descripción

- 5 La siguiente lista de referencias citadas por el solicitante solo se da para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha tenido mucho cuidado al compilar las referencias, no se pueden excluir errores ni omisiones y la EPO se exime de toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patente citados en la descripción

US 2010160518 A1

EP 0887379 A1

10 WO 9212182 A

WO 2004000899 A

WO 2004111095 A

WO 9924478 A

WO 9924479 A

15 WO 0068315 A

WO 8707620 A

WO 9219653 A

WO 9219658 A

EP 0491566 A

20 WO 2010149529 A

Literatura que no es de patentes citada en la descripción

T. HAYASHI; Y. INOUE; R. CHÜJÖ; T. ASAKURA. Polymer, 1988, vol. 29, 138-43

CHUJO R y colaboradores. Polymer, 1994, vol. 35, 339

25 SYBILLE FRANK y colaboradores. PPS 25 Intern. Conf. Polym. Proc. Soc 2009. Proceedings of the SPIE, 2008, vol. 6831, 68130T-68130T, 8

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica, que comprende:
- (a) entre 20 y 80 % en peso, en base al total de la composición, de un copolímero de propileno heterofásico (HPP-1), que comprende
- 5 - una matriz de polipropileno (M1) y
- un copolímero de propileno elastomérico (E1)
- (b) entre 5 y 35 % en peso, en base al total de la composición, de un polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) que es un copolímero de propileno heterofásico que comprende
- una matriz de polipropileno (M2) y
- 10 - un copolímero elastomérico (E2) que comprende unidades derivadas de propileno y etileno y/o C4 a C12 α -olefinas,
- (c) entre 3 y 20 % en peso, en base al total de la composición, de un polietileno de alta densidad (HDPE),
- (d) entre 5 y 30 % en peso, en base al total de la composición, de una carga mineral (F), y
- 15 (e) entre 0.15 y 1.0 % en peso, en base al total de la composición, de una sal de ácido graso y metal alcalino térreo (EAF);
- donde
- el copolímero de propileno heterofásico (HPP-1) tiene
- (i) un índice de fluidez MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del rango entre 5 y 50 g/10 min,
- (ii) un contenido total de etileno de entre 5 y 30 % en peso, y
- 20 (iii) un contenido total de materia soluble en xileno frío (XCS) determinado a 25 °C de acuerdo con ISO 16152 de entre 10 y 50 % en peso,
- donde además
- el polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) tiene
- (iv) un índice de fluidez MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 de por lo menos 60 g/10 min y
- 25 (v) una densidad medida de acuerdo con ISO 1183 de por lo menos 890 kg/m³.
- y donde además
- el polietileno de alta densidad (HDPE) tiene
- (vi) un índice de fluidez MFR2 (190 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 menor de 20 g/10 min, y
- (vii) una densidad medida de acuerdo con ISO 1183 de por lo menos 940 kg/m³.
- 30 2. Una composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha sal de ácido graso y metal alcalino térreo (EAF) se selecciona entre las sales de magnesio y/o calcio de C12 a C26 ácidos grasos.
3. Una composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el copolímero

ES 2 654 442 T5

de propileno elastomérico (E1) comprende una fracción (A) y una fracción (B), donde dicha fracción (A) tiene un menor contenido de comonomero y/o una viscosidad intrínseca diferente que la fracción (B).

4. Una composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la matriz de polipropileno (M1) del copolímero de propileno heterofásico (H-PP1) tiene

- 5 (a) un índice de fluidez MFR2 (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del rango entre 40 y 150 g/10 min y
(b) un contenido de materia soluble en xileno frío (XCS) no mayor al 5 % en peso.

5. Una composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la carga mineral (F) es talco, donde preferiblemente dicho talco tiene un corte del tamaño de partícula d95 (medido de acuerdo con el método definido en la parte experimental) menor o igual a 20 µm.

- 10 6. Un uso de una composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 5 como un artículo para automóviles.

7. Un artículo para automóviles que comprende una composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 5.

- 15 8. Un proceso para producir una composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 5 que comprende el paso de mezclar el copolímero de propileno heterofásico (HPP-1), la carga mineral (F), la sal de ácido graso y metal alcalino térreo (EAF), y opcionalmente el polipropileno de alta fluidez en estado fundido (HMF-PP) y polietileno de alta densidad (HDPE) en una extrusora.