

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 869**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2021** **E 21178566 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024** **EP 4101890**

54 Título: **Composición de polipropileno para aplicaciones en el exterior de automóviles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
31.10.2024

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT

72 Inventor/es:

MILEVA, DANIELA;
KAHLEN, SUSANNE;
LEGRAS, ANGELICA;
BRAUN, HERMANN y
SALLES, CHRISTOPHE

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 984 869 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polipropileno para aplicaciones en el exterior de automóviles

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de polipropileno adecuadas especialmente para aplicaciones en el exterior de automóviles que comprenden mezclas a base de polipropileno y plásticos mixtos y cargas inorgánicas.

Antecedentes técnicos

- 10 Las composiciones adecuadas para la industria automovilística suelen contener uno o más copolímeros de polipropileno heterofásicos y/o copolímeros heterofásicos aleatorios y, de manera convencional, alguna carga inorgánica.

- 15 Uno de los problemas fundamentales en la industria de los polímeros es el reciclaje. En la actualidad, el mercado del reciclado, en especial, el reciclado de residuos domésticos, denominado habitualmente PCR ("post-consumer resins", resinas posconsumo) es bastante limitado. A partir de la basura doméstica, los procesos de clasificación y separación empleados no permiten preparar polímeros puros, es decir, siempre existen contaminantes, o los procesos incluso pueden producir mezclas de diferentes polímeros. Cuando se trata de poliolefinas, que constituyen la gran mayoría de la fracción polimérica de los residuos domésticos recogidos, es muy difícil lograr la separación perfecta entre el polipropileno y el polietileno. Los materiales de poliolefina reciclada, en especial, las resinas posconsumo, presentan contaminación cruzada convencional con materiales que no son poliolefínicos, tales como poli(tereftalato de etileno), poliamida, poliestireno o sustancias no poliméricas, tales como madera, papel, vidrio o aluminio. Peor aún, esos materiales reciclados de poliolefina posconsumo están fácilmente disponibles en cantidades de toneladas, pero, por desgracia, tienen propiedades mecánicas limitadas y, con frecuencia, graves problemas de olor y/o emisiones.

- 25 Para aplicaciones en el exterior en la industria automovilística se requieren materiales con buena fluidez, facilidad de aplicación en forma de pintura, aspecto superficial y propiedades mecánicas equilibradas en cuanto a la rigidez y la resistencia. En fechas recientes, la demanda del mercado se ha expandido hacia el uso de poliolefinas recicladas en mezclas con polímeros vírgenes para cumplir con requisitos específicos. Sin embargo, existe una profunda necesidad de permitir la captación y la reutilización de reciclados de poliolefinas posconsumo en productos finales sin riesgos para la salud y la seguridad.

- 30 La solicitud de patente no publicada EP 20 190 838.1 está relacionada con composiciones de polipropileno para aplicaciones para automóviles que contienen mezclas a base de polipropileno y plásticos mixtos procedentes de corrientes de poliolefinas recicladas posconsumo, plastómeros a base de etileno y cargas inorgánicas, tales como talco. Estas composiciones presentan propiedades VOC beneficiosas y propiedades de impacto, de modo que estas composiciones pueden reemplazar los copolímeros de polipropileno heterofásicos sofisticados en aplicaciones para automóviles. Sin embargo, estas composiciones siguen presentando deficiencias en las propiedades mecánicas y en la fluidez.

- 40 La presente invención se basa en el sorprendente hallazgo de que, al seleccionar cuidadosamente el componente virgen a base de copolímero de propileno heterofásico en composiciones a base de polipropileno, que contienen mezclas a base de polipropileno y plásticos mixtos procedentes de corrientes de poliolefinas recicladas posconsumo, plastómeros a base de etileno y cargas inorgánicas, tales como talco, las composiciones a base de polipropileno con un equilibrio superior de propiedades con respecto a las propiedades de impacto, termoestabilizantes, facilidad de aplicación en forma de pintura y, en especial, propiedades mecánicas, tales como propiedades de tracción y fluidez, presentan en un alto índice de fluidez. Así pues, las composiciones de la invención que comprenden mezclas a base de polipropileno y plásticos mixtos procedentes de corrientes de poliolefinas recicladas posconsumo son adecuadas para aplicaciones de moldeo por inyección, en especial, en el sector del automóvil, tal como en aplicaciones en el exterior de automóviles, y pueden reemplazar los sofisticados copolímeros de polipropileno heterofásico.

Sumario de la invención

- 55 La presente invención se refiere a una composición adecuada para aplicaciones para automóviles que se puede obtener mezclando al menos los componentes (A), (B), (C) y (D):

- (A) del 15 % en peso al 50 % en peso, preferentemente, del 18 al 44 % en peso, más preferentemente, del 20 al 40 % en peso de una mezcla de polipropileno y plásticos mixtos;
 (B) del 20 % en peso al 50 % en peso, preferentemente, del 22 al 47 % en peso, más preferentemente, del 25 al 45% en peso de un copolímero de propileno heterofásico;
 60 (C) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 23 % en peso, más preferentemente, del 10 al 22% en peso de un plastómero a base de etileno y
 (D) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 22 % en peso, más preferentemente, del 10 al 20 % en peso de una carga inorgánica;

- 65 en donde todos los porcentajes se refieren a la composición total, y en donde

la mezcla de polipropileno y plásticos mixtos (A) tiene:

- un contenido de fracción cristalina (FC) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo del 85,0 al 96,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 86,5 al 95,5 % en peso y
- un contenido de fracción soluble (FS) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo del 4,0 al 15,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 4,5 al 13,5 % en peso, de manera que
- dicha fracción cristalina (FC) tiene un contenido de etileno (C2(FC)), determinado por espectroscopía FT-IR calibrada por espectroscopia de RMN de ¹³C cuantitativa, en el intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 1,5 al 9,5 % en peso y
- dicha fracción soluble (FS) tiene una viscosidad intrínseca (Vi(FS)), determinada en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C, en el intervalo de 0,9 a 2,1 dl/g, preferentemente, en el intervalo de 1,0 a 2,0 dl/g, más preferentemente, en el intervalo de 1,1 a 1,9 dl/g;

el copolímero de propileno heterofásico (B) comprende una fase de matriz y una fase de elastómero dispersada en la misma y tiene:

- un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 85 a 250 g/10 min, preferentemente, de 90 a 150 g/10 min, más preferentemente, de 95 a 125 g/10 min;
- una fracción soluble (FS) determinada de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo de más del 20,0 % en peso al 30,0 % en peso; y
- una viscosidad intrínseca de dicha fracción soluble, Vi(FS), medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C, de 2,0 dl/g a 4,5 dl/g, preferentemente, de 2,4 a 3,8 dl/g, más preferentemente, de 2,5 a 3,7 dl/g;

el plastómero a base de etileno (C) que es un copolímero de etileno con unidades de comonomero seleccionadas entre alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente, de alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, lo más preferentemente, de 1-buteno o 1-octeno, tiene:

- un índice de fluidez MFR₂ (190 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 0,2 a 2,5 g/10 min, preferentemente, de 0,3 a 2,0 g/10 min; y
- una densidad de 850 a 870 kg/m³, preferentemente, de 855 a 865 kg/m³

la composición tiene un

- un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 8 a 50 g/10 min, preferentemente, de 10 a 48 g/10 min, más preferentemente, de 11 a 45 g/10 min.

Además, la presente invención se refiere a un artículo, preferentemente, un artículo moldeado, más preferentemente, un artículo para automóviles moldeado que comprende la composición tal como se ha descrito anteriormente o como se describe a continuación.

Aún más, la presente invención se refiere al uso de la composición tal como se ha descrito anteriormente o como se describe a continuación para la producción de artículos, preferentemente, artículos para automóviles, más preferentemente, artículos para el exterior de automóviles.

Definiciones

A menos que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que el que entiende habitualmente un experto en la materia a la que pertenece la invención. Aunque cualquier método y material similar o equivalente a los descritos en el presente documento puede utilizarse en la práctica para los ensayos de la presente invención, los materiales y métodos preferidos se describen en el presente documento. En la descripción y las reivindicaciones de la presente invención, se usará la siguiente terminología de acuerdo con las definiciones que se exponen a continuación. A menos que se indique claramente lo contrario, el uso de los términos "un", "uno", "una" y similares se refiere a uno o más.

Los plásticos mixtos se definen como la presencia de bajas cantidades de compuestos que normalmente no se encuentran en las mezclas de polipropileno virgen, tales como poliestirenos, poliamidas, poliésteres, madera, papel, limoneno, aldehídos, cetonas, ácidos grasos, metales y/o productos de descomposición a largo plazo de estabilizantes. Las mezclas de polipropileno virgen se refieren a mezclas que proceden directamente del proceso de producción sin un uso intermedio.

Por definición, los "plásticos mixtos" pueden equipararse a cantidades detectables de poliestireno y/o poliamida-6 y/o limoneno y/o ácidos grasos.

Por tanto, los plásticos mixtos pueden proceder tanto de residuos posconsumo como de residuos industriales, a diferencia de los polímeros vírgenes. Los residuos posconsumo se refieren a objetos que han completado al menos

un primer ciclo de uso (o ciclo de vida), es decir, que ya han cumplido su primer propósito. En cambio, los residuos industriales se refieren a la chatarra de fabricación, chatarra de conversión respectivamente, que normalmente no llega al consumidor.

5 Los expertos en la técnica entenderán que, en las corrientes de reciclaje, suele encontrarse una fracción soluble (FS), según indica un análisis CRYSTEX QC, que tiene una viscosidad intrínseca ($V_i(FS)$) en el intervalo de 0,9 a menos de 2,2 dl/g. En un aspecto preferido de la invención, la fracción soluble (FS), según indica un análisis CRYSTEX QC, tiene una viscosidad intrínseca ($V_i(FS)$) en el intervalo de 0,9 a 2,1 dl/g.

10 Una mezcla de polímeros es una mezcla de dos o más componentes poliméricos. En general, la mezcla puede prepararse mezclando los dos o más componentes poliméricos. Un procedimiento de mezclado adecuado conocido en la técnica es el mezclado posterior a la polimerización. El mezclado posterior a la polimerización puede ser un mezclado en seco de componentes poliméricos, tales como polvos de polímeros y/o gránulos de polímeros compuestos, o un mezclado en estado fundido mezclando en estado fundido los componentes poliméricos.

15 Un homopolímero de propileno es un polímero que consiste fundamentalmente en unidades de monómero de propileno. Debido a las impurezas, en especial durante los procesos comerciales de polimerización, un homopolímero de propileno puede comprender hasta el 0,1 % en moles de unidades de comonómero, preferentemente, hasta el 0,05 % en moles de unidades de comonómero y lo más preferentemente, hasta el 0,01 % en moles de unidades de comonómero.

20 Una "mezcla de polipropileno-poliétileno" se refiere a una composición que contiene tanto polipropileno como poliétileno, que incluye también copolímeros de polipropileno así como copolímeros de poliétileno. Como no es posible una determinación directa del contenido de polipropileno y poliétileno, la proporción en peso de polipropileno (A-1) a poliétileno (A-2) de 19:1 a 7:3 indica la proporción equivalente determinada a partir de la calibración mediante iPP y HDPE y la determinación mediante espectroscopía IR.

25 Un polipropileno significa un polímero que está compuesto de unidades derivadas del propileno en una cantidad superior al 50 % en moles.

30 Un poliétileno significa un polímero que está compuesto de unidades derivadas del etileno en una cantidad superior al 50 % en moles.

35 El término "elastómero" indica un polímero natural o sintético que tiene propiedades elásticas. El término "plastómero" denota un polímero natural o sintético que combina cualidades de elastómeros y plásticos, tales como propiedades similares a la goma con la capacidad de procesamiento del plástico. Un plastómero a base de etileno significa un plastómero que está compuesto de unidades derivadas del etileno en una cantidad superior al 50 % en moles.

40 La presencia de una naturaleza heterofásica se puede determinar con facilidad por el número de puntos de transición vítrea, como en el análisis dinámico-mecánico ("dynamic-mechanical analysis", DMA) y/o microscopía de alta resolución, como la microscopía electrónica de barrido ("scanning electron microscopy", SEM), la microscopía electrónica de transmisión ("transmission electron microscopy", TEM) o la microscopía de fuerza atómica ("atomic force microscopy", AFM).

45 El término "XCS" se refiere a la fracción soluble en xileno frío (% en peso de XCS) determinada a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152. El término "XCI" se refiere a la fracción insoluble en xileno frío (% en peso de XCI) determinada a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152.

50 Una mezcla de reactor es una mezcla que se origina de la producción en dos o más reactores acoplados en serie o en un reactor que tiene dos o más compartimentos de reacción. Como alternativa, puede obtenerse una mezcla de reactor de un mezclado en disolución. Una mezcla de reactor contrasta con un compuesto producido mediante extrusión por fusión.

55 Si no se indica lo contrario, "%" se refiere al porcentaje en peso.

Descripción detallada

Composición

60 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición adecuada para aplicaciones para automóviles que se puede obtener mezclando al menos los componentes (A), (B), (C) y (D):

- 65 (A) del 15 % en peso al 50 % en peso, preferentemente, del 18 al 44 % en peso, más preferentemente, del 20 al 40 % en peso de una mezcla de polipropileno y plásticos mixtos;
(B) del 20 % en peso al 50 % en peso, preferentemente, del 22 al 47 % en peso, más preferentemente, del 25 al 45% en peso de un copolímero de propileno heterofásico;

- (C) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 23 % en peso, más preferentemente, del 10 al 22% en peso de un plastómero a base de etileno y
 (D) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 22 % en peso, más preferentemente, del 10 al 20 % en peso de una carga inorgánica;

5

en donde todos los porcentajes se refieren a la composición total, y en donde la mezcla de polipropileno y plásticos mixtos (A) tiene:

- 10 - un contenido de fracción cristalina (FC) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo del 85,0 al 96,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 86,5 al 95,5 % en peso y
- un contenido de fracción soluble (FS) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo del 4,0 al 15,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 4,5 al 13,5 % en peso, de manera que
- dicha fracción cristalina (FC) tiene un contenido de etileno (C2(FC)), determinado por espectroscopía FT-IR calibrada por espectroscopia de RMN de ¹³C cuantitativa, en el intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 1,5 al 9,5 % en peso; y
- 15 - dicha fracción soluble (FS) tiene una viscosidad intrínseca (Vi(FS)), medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C, en el intervalo de 0,9 a 2,1 dl/g, preferentemente, en el intervalo de 1,0 a 2,0 dl/g, más preferentemente, en el intervalo de 1,1 a 1,9 dl/g;

20 el copolímero de propileno heterofásico (B) comprende una fase de matriz y una fase de elastómero dispersada en la misma y tiene:

- un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 85 a 250 g/10 min, preferentemente, de 90 a 150 g/10 min, más preferentemente, de 95 a 125 g/10 min;
- 25 - un contenido de fracción soluble (FS) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo de más del 20,0 % en peso al 30,0 % en peso; y
- una viscosidad intrínseca de dicha fracción soluble Vi(FS), medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C, de 2,0 dl/g a 4,5 dl/g, preferentemente, de 2,4 a 3,8 dl/g, más preferentemente, de 2,5 a 3,7 dl/g;

30

el plastómero a base de etileno (C) que es un copolímero de etileno con unidades de comonomero seleccionadas entre alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente, de alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, lo más preferentemente, de 1-buteno o 1-octeno, tiene:

- 35 - un índice de fluidez MFR₂ (190 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 0,2 a 2,5 g/10 min, preferentemente, de 0,3 a 2,0 g/10 min; y
- una densidad de 850 a 870 kg/m³, preferentemente, de 855 a 865 kg/m³

la composición tiene un

40

- un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 8 a 50 g/10 min, preferentemente, de 10 a 48 g/10 min, más preferentemente, de 11 a 45 g/10 min.

45 La composición adecuada para aplicaciones para automóviles de acuerdo con la presente invención es especialmente adecuada para el moldeo por inyección de artículos para ser utilizados en el exterior de vehículos.

La composición adecuada para una aplicación para automóviles de acuerdo con la presente invención tiene una o más de las siguientes características:

50 La composición tiene un índice de fluidez ("melt flow rate") MFR₂ (230 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 8 a 50 g/10 min, preferentemente, de 10 a 48 g/10 min, más preferentemente, de 11 a 45 g/10 min.

La composición se puede caracterizar mediante un análisis CRYSTEX QC. En el análisis CRYSTEX QC se obtiene una fracción cristalina (FC) y una fracción soluble (FS) que pueden cuantificarse y analizarse en cuanto al contenido de monómeros y comonomeros, así como a la viscosidad intrínseca (Vi).

55

La composición presenta preferentemente una o todas las propiedades siguientes en el análisis CRYSTEX QC:

- un contenido de fracción cristalina (FC) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo del 55,0 al 75,0 % en peso, preferentemente, del 60,0 al 72,0 % en peso, y
- 60 - un contenido de fracción soluble (FS) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo de 25,0 a 45,0 % en peso, preferentemente, del 28,0 al 40,0 % en peso.

Dicha fracción cristalina (FC) tiene preferentemente una o más, preferentemente, todas las propiedades siguientes:

- 65 - un contenido de etileno (C2(FC)), determinado por espectroscopía FT-IR calibrada por espectroscopia de RMN de ¹³C cuantitativa, de menos del 10,0% en peso, preferentemente, del 2,5 al 7,5 % en peso; y/o

- una viscosidad intrínseca ($V_i(FC)$), medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C, de menos de 1,8 dl/g, preferentemente, de 0,8 a 1,6 dl/g.

Dicha fracción soluble (FS) tiene preferentemente una o más, preferentemente, todas las propiedades siguientes:

- un contenido de etileno ($C_2(FS)$), determinado por espectroscopía FT-IR calibrada por espectroscopia de RMN de ^{13}C cuantitativa, en el intervalo del 45,0 al 65,0 % en peso, preferentemente, del 46,0 al 63,0 % en peso; y/o
- una viscosidad intrínseca ($V_i(FS)$), medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C, de más de 1,6 dl/g, preferentemente, de 1,7 a 2,7 dl/g.

La composición comprende preferentemente unidades derivadas del etileno en una cantidad del 12,5 al 32,5 % en peso, más preferentemente, del 15,0 al 30,0 % en peso, aún más preferentemente, del 17,0 al 28,0 % en peso.

La composición de acuerdo con la invención presenta preferentemente un equilibrio superior de propiedades con respecto a las propiedades de impacto, termoestabilizantes, fluidez, tal como puede observarse a partir del índice de fluidez descrito anteriormente y, en especial, de las propiedades mecánicas, tal como, por ejemplo, en lo que respecta al módulo de flexión o las propiedades de tracción.

La composición tiene preferentemente un módulo de flexión de 1400 MPa a 2000 MPa, más preferentemente, de 1450 MPa a 1950 MPa.

Además, la composición tiene preferentemente una resistencia al impacto con muesca Charpy a 23 °C ("Charpy Notched Impact Strength", CNIS a 23 °C) de 20,0 kJ/m² a 65,0 kJ/m², preferentemente, de 21,0 kJ/m² a 60,0 kJ/m².

Además, la composición tiene preferentemente una resistencia al impacto con muesca Charpy a -20 °C ("Charpy Notched Impact Strength", CNIS a -20 °C) de 4,0 kJ/m² a 10,0 kJ/m², preferentemente, de 4,5 kJ/m² a 7,5 kJ/m².

Aún más preferentemente, la composición tiene muy buena resistencia al impacto en la prueba de perforación instrumentada:

La composición tiene preferentemente una energía de perforación, medida a 23 °C, de 25 a 55 J, preferentemente, de 30 a 50 J.

La composición tiene preferentemente una energía en la fuerza máxima, medida a 23 °C, de 15 a 45 J, preferentemente, de 18 a 40 J.

Además, la composición tiene preferentemente una energía de perforación, medida a -30 °C, de 12 a 40 J, preferentemente, de 13 a 38 J.

La composición tiene preferentemente una energía en la fuerza máxima, medida a -30 °C, de 10 a 30 J, preferentemente, de 11 a 28 J.

Además, la composición tiene preferentemente una temperatura de deformación por calor (norma ISO 75 B) de más de 90 °C, preferentemente, de 91 °C a 110 °C.

Además, la composición tiene preferentemente un coeficiente de expansión térmica lineal ("coefficient of linear thermal expansion", CLTE) de 60 a 100 $\mu\text{m/mK}$, preferentemente, de 65 a 90 $\mu\text{m/mK}$.

La composición de la invención comprende obligatoriamente los componentes (A), (B), (C) y (D) como se describió anteriormente o se describe a continuación en las cantidades descritas correspondientemente.

La composición puede comprender opcionalmente componentes poliméricos adicionales de modo que la composición pueda obtenerse mezclando los componentes (A), (B), (C) y uno o más de los siguientes componentes:

- (E) del 0 al 20 % en peso, preferentemente, del 0 al 18 % en peso, más preferentemente, del 0 al 17 % en peso de un segundo copolímero de propileno heterofásico; y
- (F) del 0 al 10 % en peso, preferentemente, del 0 al 9 % en peso, más preferentemente, del 0 al 8 % en peso de un homopolímero de propileno;

en donde todos los porcentajes se refieren a la composición total, y en donde el segundo copolímero de propileno heterofásico (E) comprende una fase de matriz y una fase de elastómero dispersada en la misma y tiene:

- un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 2 a 10 g/10 min, preferentemente, de 3 a 8 g/10 min, más preferentemente, de 3,5 a 7,5 g/10 min;
- un contenido de fracción soluble (FS) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC de más del 20,0 al 50,0 % en peso, preferentemente, del 21,0 al 45,0 % en peso; y

- una viscosidad intrínseca de dicha fracción soluble Vi(FS), medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C, de 4,0 dl/g a 10,0 dl/g, preferentemente, de 4,5 a 9,5 dl/g, más preferentemente, de 5,0 a 9,0 dl/g de contenido de fracción soluble en xileno frío (XCS);

5 el homopolímero de propileno (F) tiene:

- un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 800 a 2000 g/10 min, preferentemente, de 900 a 1600 g/10 min, más preferentemente, de 1000 a 1500 g/10 min.

10 En una realización, la composición se puede obtener mezclando los componentes (A), (B), (C) y (D), sin que (E) y (F) estén presentes,

- (A) del 15 % en peso al 50 % en peso, preferentemente, del 18 al 44 % en peso, más preferentemente, del 20 al 40 % en peso de una mezcla de polipropileno y plásticos mixtos;
- 15 (B) del 30 % en peso al 50 % en peso, preferentemente, del 32 al 47 % en peso, más preferentemente, del 35 al 45% en peso de un copolímero de propileno heterofásico;
- (C) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 23 % en peso, más preferentemente, del 10 al 22% en peso de un plastómero a base de etileno y
- 20 (D) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 22 % en peso, más preferentemente, del 10 al 20 % en peso de una carga inorgánica,

en donde todos los porcentajes se refieren a la composición total.

25 En otra realización, la composición se puede obtener mezclando los componentes (A), (B), (C), (D) y (E), sin que (F) esté presente,

- (A) del 15 % en peso al 40 % en peso, preferentemente, del 18 al 37 % en peso, más preferentemente, del 20 al 38 % en peso de una mezcla de polipropileno y plásticos mixtos;
- 30 (B) del 20 % en peso al 50 % en peso, preferentemente, del 22 al 47 % en peso, más preferentemente, del 25 al 45% en peso de un copolímero de propileno heterofásico;
- (C) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 23 % en peso, más preferentemente, del 10 al 22 % en peso de un plastómero a base de etileno;
- (D) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 22 % en peso, más preferentemente, del 10 al 20 % en peso de una carga inorgánica; y
- 35 (E) del 5 al 20 % en peso, preferentemente, del 7 al 18 % en peso, más preferentemente, del 10 al 17 % en peso de un segundo copolímero de propileno heterofásico,

en donde todos los porcentajes se refieren a la composición total.

40 En otra realización, la composición se puede obtener mezclando los componentes (A), (B), (C), (D) y (F), sin que (E) esté presente,

- (A) del 15 % en peso al 40 % en peso, preferentemente, del 18 al 37 % en peso, más preferentemente, del 20 al 38 % en peso de una mezcla de polipropileno y plásticos mixtos;
- 45 (B) del 20 % en peso al 50 % en peso, preferentemente, del 22 al 47 % en peso, más preferentemente, del 25 al 45% en peso de un copolímero de propileno heterofásico;
- (C) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 23 % en peso, más preferentemente, del 10 al 22 % en peso de un plastómero a base de etileno;
- (D) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 22 % en peso, más preferentemente, del 10 al 20 % en peso de una carga inorgánica; y
- 50 (F) del 2 % en peso al 10 % en peso, preferentemente, del 3 al 9 % en peso, más preferentemente, del 4 al 8 % en peso de un homopolímero de propileno,

en donde todos los porcentajes se refieren a la composición total.

55 Mezcla de polipropileno y plásticos mixtos (A)

La mezcla de polipropileno y plásticos mixtos (A) se caracteriza adecuadamente mediante un análisis CRYSTEX QC. En el análisis de CRYSTEX QC, se obtienen una fracción cristalina (FC) y una fracción soluble (FS) que pueden cuantificarse y analizarse en cuanto al contenido de monómeros y comonómeros, así como a la viscosidad intrínseca (Vi).

La mezcla de polipropileno y plásticos mixtos (A) muestra las siguientes propiedades en el análisis CRYSTEX QC:

- 65 - un contenido de fracción cristalina (FC) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo del 85,0 al 96,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 86,5 al 95,5 % en peso, más preferentemente, en el

- intervalo del 88,0 al 95,0 % en peso, y
- un contenido de fracción soluble (FS) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo del 4,0 al 15,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 4,5 al 13,5 % en peso, más preferentemente, en el intervalo del 5,0 al 12,0 % en peso.

5

Dicha fracción cristalina (FC) tiene una o más, preferentemente, todas las propiedades siguientes:

- un contenido de etileno (C2(FC)), determinado por espectroscopía FT-IR calibrada por espectroscopia de RMN de ^{13}C cuantitativa, en el intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 1,5 al 9,5 % en peso, más preferentemente, en el intervalo del 2,0 al 9,0 % en peso; y/o
- una viscosidad intrínseca (Vi(FC)), medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C, preferentemente, en el intervalo de 1,0 a menos de 2,6 dl/g, más preferentemente, en el intervalo de 1,2 a 2,5 dl/g, incluso más preferentemente, en el intervalo de 1,3 a 2,4 dl/g.

15

Dicha fracción soluble (FS) tiene una o más, preferentemente, todas las propiedades siguientes:

- un contenido de etileno (C2(FS)), determinado por espectroscopía FT-IR calibrada por espectroscopia de RMN de ^{13}C cuantitativa, preferentemente, en el intervalo del 20,0 al 55,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 22,0 al 50,0 % en peso, más preferentemente, en el intervalo del 24,0 al 48,0 % en peso; y/o
- una viscosidad intrínseca (Vi(FS)), medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C, en el intervalo de 0,9 a 2,1 dl/g, preferentemente, en el intervalo de 1,0 a 2,0 dl/g, más preferentemente, en el intervalo de 1,1 a 1,9 dl/g.

25

Preferentemente, la mezcla de polipropileno y plásticos mixtos (A) comprende polipropileno y polietileno.

La proporción en peso entre polipropileno y polietileno es de 19:1 a 7:3.

La mezcla de polipropileno y plásticos mixtos (A) comprende preferentemente unidades derivadas del propileno en una cantidad superior al 50 % en moles.

30

La mezcla de polipropileno y plásticos mixtos (A) comprende preferentemente unidades derivadas del etileno en una cantidad del 2,5 al 15,0 % en peso, más preferentemente, del 4,0 al 12,5 % en peso, aún más preferentemente, del 5,0 al 10,0 % en peso.

35

Además, la mezcla de polipropileno y plásticos mixtos (A) tiene preferentemente una o más, preferentemente, todas las propiedades siguientes:

- un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg, ISO1133) de 8,0 a 40 g/10 min, preferentemente, de 9,0 a 35 g/10 min, más preferentemente, de 10,0 a 30 g/10 min; y/o
- un contenido de limoneno determinado mediante microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS): de 0,1 ppm a 50 ppm; y/o
- un módulo de tracción de 1.000 MPa a 1500 MPa, más preferentemente, de 1100 MPa a 1400 MPa; y/o
- una resistencia al impacto con muesca Charpy a 23 °C (CNIS a 23 °C) de 3,0 a 7,5 kJ/m², preferentemente, de 4,0 a 7,0 kJ/m².

45

La mezcla de polipropileno y plásticos mixtos de acuerdo con la presente invención se presenta preferentemente en forma de gránulos. La formación de gránulos contribuye a las bajas cantidades de sustancias volátiles.

Copolímero de propileno heterofásico (B)

50

El copolímero de polipropileno heterofásico (B) comprende una fase de matriz y una fase de elastómero dispersada en la misma.

El copolímero de propileno heterofásico (B) se caracteriza por:

55

- un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 85 a 250 g/10 min, preferentemente, de 90 a 150 g/10 min, más preferentemente, de 95 a 125 g/10 min;
- un contenido de fracción soluble (FS) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo del 20,0 al 30,0 % en peso, preferentemente, del 21,0 al 28,0 % en peso, más preferentemente, del 21,0 al 26,0 % en peso; y
- una viscosidad intrínseca de dicha fracción soluble Vi(FS), medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C, de 2,0 dl/g a 4,5 dl/g, preferentemente, de 2,4 a 3,8 dl/g, más preferentemente, de 2,5 a 3,7 dl/g.

60

Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (B) tiene una o más, preferentemente, todas las propiedades siguientes:

65

- un contenido de unidades derivadas del etileno (C2) en la fracción soluble (FS) del 30 al 45 % en peso, preferentemente, del 32 al 40 % en peso, más preferentemente, del 33 al 38 % en peso; y/o
- un contenido de unidades derivadas del etileno (C2) en la fracción cristalina (FC) del 0,1 al 5,0 % en peso, preferentemente, del 0,2 al 4,0 % en peso, más preferentemente, del 0,5 al 3,0 % en peso; y/o
- 5 - un contenido total de unidades derivadas del etileno (C2) del 5,0 al 15,0 % en peso, preferentemente, del 6,0 al 12,0 % en peso, más preferentemente, del 7,0 al 10,0 % en peso; y/o
- una viscosidad intrínseca de la fracción cristalina Vi(FC), determinada de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC y medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C de 0,8 a 2,0 dl/g, preferentemente, de 0,9 a 1,8 dl/g; y/o
- 10 - una temperatura de fusión Tf de 155 a 175 °C, preferentemente, de 157 a 172 °C, más preferentemente, de 160 a 170 °C; y/o
- una temperatura de cristalización Tc de 120 a 140 °C, preferentemente, de 122 a 137 °C, más preferentemente, de 125 a 135 °C; y/o
- un módulo de tracción de 1250 MPa a 1800 MPa, más preferentemente, de 1300 MPa a 1750 MPa, más preferentemente, de 1350 a 1700 MPa; y/o
- 15 - una resistencia al impacto con muesca Charpy a 23 °C (CNIS a 23 °C) de 4,0 a 8,5 kJ/m², preferentemente, de 5,0 a 7,0 kJ/m².

20 Se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (B) esté formado por unidades de propileno y unidades de etileno.

Aunque no se mide, el contenido de unidades derivadas del propileno (C3) en la fracción soluble (FS) preferentemente suma hasta el 100 % en peso con el contenido de unidades derivadas del etileno (C2) en la fracción soluble (FS).

25 El contenido de unidades derivadas del propileno (C3) en la fracción soluble (FS) es preferentemente del 55 al 70 % en peso, más preferentemente, del 60 al 68 % en peso, aún más preferentemente, del 62 al 67 % en peso.

30 Aunque no se mide, el contenido de unidades derivadas del propileno (C3) en la fracción cristalina (FC) preferentemente suma hasta el 100 % en peso con el contenido de unidades derivadas del etileno (C2) en la fracción cristalina (FC).

35 El contenido de unidades derivadas del propileno (C3) en la fracción cristalina (FC) es preferentemente del 95,0 al 99,9 % en peso, más preferentemente, del 96,0 al 99,8 % en peso, aún más preferentemente, del 97,0 al 99,5 % en peso.

El contenido total de unidades derivadas del propileno (C3) en el copolímero de propileno heterofásico (B) es preferentemente del 85,0 al 95,0 % en peso, más preferentemente, del 88,0 al 94,0 % en peso, aún más preferentemente, del 90,0 al 93,0 % en peso.

40 Tales copolímeros de propileno heterofásicos están disponibles en el mercado.

Plastómero a base de etileno (C)

45 El plastómero a base de etileno (C) es preferentemente un copolímero de etileno con unidades de comonomero seleccionadas entre alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente, de alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, lo más preferentemente, de 1-buteno o 1-octeno.

50 Generalmente se añaden plastómeros a base de etileno para mejorar aún más las propiedades de impacto de la composición.

El plastómero a base de etileno (C) tiene preferentemente una o más, preferentemente, todas las propiedades siguientes:

- un índice de fluidez MFR₂ (190 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 0,2 a 2,5 g/10 min, preferentemente, de 0,3 a 2,0 g/10 min; y
- 55 - una densidad de 850 a 870 kg/m³, preferentemente, de 855 a 865 kg/m³.

60 Dichos plastómeros a base de etileno están disponibles en el mercado con el nombre comercial Engage, Exact, Queo, Tafmer u otros.

Carga inorgánica (D)

La carga inorgánica (D) es preferentemente talco.

65 La carga inorgánica, preferentemente, talco, (D) tiene preferentemente una mediana de tamaño de partícula d₅₀ antes de la composición de 0,3 a 30,0 micrómetros, más preferentemente, de 0,5 a 15,0 micrómetros.

Además, la carga inorgánica, preferentemente, talco, (D) tiene preferentemente un tamaño de partícula de corte superior d_{95} antes de la composición de 1,0 a 50,0 micrómetros, preferentemente, de 1,5 a 35,0 micrómetros.

5 Estas cargas inorgánicas están disponibles en el mercado.

Aditivos

10 Los aditivos se usan habitualmente en la composición de acuerdo con la presente invención. Preferentemente, los aditivos se seleccionan de uno o más antioxidantes, estabilizantes de UV, agentes deslizantes, agentes de nucleación, pigmentos, lubricantes, lote maestro de polímeros y/o agentes antivaho.

Los aditivos suelen estar presentes en la composición en una cantidad del 0,01 al 4,0 % en peso, preferentemente, en una cantidad del 0,05 al 3,0 % en peso, sobre la composición total.

Segundo copolímero de propileno heterofásico (E)

El copolímero de polipropileno heterofásico (E) opcional comprende una fase de matriz y una fase de elastómero dispersada en la misma.

20 El segundo copolímero de propileno heterofásico (E), si está presente en la composición, preferentemente tiene un índice de fluidez que es menor que el índice de fluidez del copolímero de propileno heterofásico (B).

25 El segundo copolímero de propileno heterofásico (E) opcional tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 2 a 10 g/10 min, preferentemente, de 3 a 8 g/10 min, más preferentemente, de 4 a 7 g/10 min.

Además, el segundo copolímero de propileno heterofásico opcional (E) tiene un contenido de fracción soluble (FS) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo de más del 20,0 al 50,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 21,0 al 45,0 % en peso, más preferentemente, en el intervalo del 22,0 al 40,0 % en peso.

35 Dicha fracción soluble tiene preferentemente una viscosidad intrínseca $Vi(FS)$, medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C, de 4,0 dl/g a 10,0 dl/g, preferentemente, de 4,5 a 9,5 dl/g, más preferentemente, de 5,0 a 9,0 dl/g.

El segundo copolímero de propileno heterofásico (E) opcional tiene preferentemente un contenido de fracción cristalina (FC) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo del 50,0 al 80,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 55,0 al 79,0 % en peso, más preferentemente, en el intervalo del 60,0 al 78,0 % en peso.

40 Preferentemente, el segundo copolímero de propileno heterofásico (E) opcional tiene una o más, preferentemente, todas las propiedades siguientes:

- un contenido de unidades derivadas del etileno (C2) en la fracción soluble (FS) del 25 al 35 % en peso, preferentemente, del 27 al 34 % en peso, más preferentemente, del 28 al 33 % en peso; y/o
- un contenido de unidades derivadas del etileno en la fracción cristalina (FC) del 0,5 al 7,5 % en peso, preferentemente, del 1,0 al 5,0 % en peso, más preferentemente, del 1,5 al 4,0 % en peso; y/o
- un contenido total de unidades derivadas del etileno del 4,0 al 15,0 % en peso, preferentemente, del 5,0 al 12,0 % en peso, más preferentemente, del 6,0 al 10,0 % en peso; y/o
- 50 - una viscosidad intrínseca de la fracción cristalina $Vi(FC)$ determinada de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC y medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C en el intervalo de 1,8 a 3,5 dl/g, preferentemente, en el intervalo de 2,0 a 3,0 dl/g; y/o
- una temperatura de fusión T_f de 155 a 175 °C, preferentemente, de 157 a 172 °C, más preferentemente, de 160 a 170 °C; y/o
- 55 - una temperatura de cristalización T_c de 105 a 125 °C, preferentemente, de 107 a 122 °C, más preferentemente, del 110 al 120 °C.

Se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (E) opcional esté formado por unidades de propileno y unidades de etileno.

60 Aunque no se mide, el contenido de unidades derivadas del propileno (C3) en la fracción soluble (FS) preferentemente suma hasta el 100 % en peso con el contenido de unidades derivadas del etileno (C2) en la fracción soluble (FS).

65 El contenido de unidades derivadas del propileno (C3) en la fracción soluble (FS) es preferentemente del 65 al 75 % en peso, más preferentemente, del 66 al 73 % en peso, aún más preferentemente, del 67 al 72 % en peso.

Aunque no se mide, el contenido de unidades derivadas del propileno (C3) en la fracción cristalina (FC) preferentemente suma hasta el 100 % en peso con el contenido de unidades derivadas del etileno (C2) en la fracción cristalina (FC).

- 5 El contenido de unidades derivadas del propileno (C3) en la fracción cristalina (FC) es preferentemente del 92,5 al 99,5 % en peso, más preferentemente, del 95,0 al 99,0 % en peso, aún más preferentemente, del 96,0 al 98,5 % en peso.

- 10 El contenido total de unidades derivadas del propileno (C3) en el copolímero de propileno heterofásico (B) es preferentemente del 85,0 al 96,0 % en peso, más preferentemente, del 88,0 al 95,0 % en peso, aún más preferentemente, del 90,0 al 94,0 % en peso.

15 El copolímero de propileno heterofásico opcional (E) tiene preferentemente un módulo de tracción de 800 MPa a 1200 MPa, más preferentemente, de 850 MPa a 1150 MPa.

Además, el copolímero de propileno heterofásico opcional (E) tiene preferentemente una resistencia al impacto con muesca Charpy a 23 °C (CNIS, 23 °C) de 25 a 75 kJ/m², preferentemente, de 35 a 60 kJ/m².

20 Tales copolímeros de propileno heterofásicos están disponibles en el mercado.

Homopolímero de propileno (F)

25 El homopolímero de propileno opcional (F) tiene preferentemente un índice de fluidez MFR₂ muy alto (230 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 800 a 2000 g/10 min, preferentemente, de 900 a 1600 g/10 min, más preferentemente, de 1000 a 1500 g/10 min.

Además, el homopolímero de propileno opcional (F) tiene preferentemente una temperatura de fusión Tf, determinada por DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3, de 150 a 170 °C, preferentemente, de 155 a 166 °C.

- 30 Estos homopolímeros de propileno se añaden habitualmente para mejorar aún más la fluidez de la composición.

Dichos homopolímeros de propileno están disponibles en el mercado.

Artículo

- 35 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un artículo, preferentemente, un artículo moldeado, más preferentemente, un artículo para automóviles moldeado que comprende la composición tal como se ha descrito anteriormente o como se describe a continuación.

- 40 El artículo se utiliza preferentemente en el exterior de vehículos.

El artículo muestra preferentemente una adherencia de pintura evaluada como el área recubierta defectuosa o deslaminada.

- 45 Se prefiere que el artículo tenga un área recubierta defectuosa o deslaminada en mm² de menos de 50 mm², preferentemente, de 0 a 45 mm².

Uso

- 50 En otro aspecto más, la presente invención se refiere al uso de la composición descrita anteriormente o a continuación para el moldeo por inyección de artículos, preferentemente, artículos para automóviles, más preferentemente, artículos para el exterior de automóviles.

Sección experimental

- 55 Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar determinados aspectos y realizaciones de la invención tal como se describe en las reivindicaciones. Sin embargo, los expertos en la materia apreciarán que la siguiente descripción es sólo ilustrativa y no debe tomarse de ninguna manera como una restricción de la invención.

- 60 **Métodos de ensayo**

a) CRISTEX

Determinación de las fracciones cristalina y soluble y sus respectivas propiedades (Vi y contenido de etileno)

- 65 Las fracciones cristalina (FC) y soluble (FS) de las composiciones de polipropileno (PP), así como el contenido de

comonómero y las viscosidades intrínsecas de las respectivas fracciones, fueron analizadas por CRYSTEX QC, Polymer Char (Valencia, España). Los detalles de la técnica y el método se pueden encontrar en la bibliografía (Ljiljana Jeremic, Andreas Albrecht, Martina Sandholzer y Markus Gahleitner (2020), Rapid characterization of high-impact ethylene-propylene copolymer composition by crystallization extraction separation: comparability to standard separation methods, International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 25:8, 581-596).

Se separaron las fracciones cristalina y amorfa a través de ciclos de temperatura de disolución a 160 °C, cristalización a 40 °C y redisolución en 1,2,4-triclorobenceno a 160 °C. La cuantificación de FS y FC y la determinación del contenido de etileno (C2) se logran mediante un detector de infrarrojos integrado (IR4) y, para la determinación de la viscosidad intrínseca (Vi), se utiliza un viscosímetro en línea de 2 capilares.

El detector IR4 es un detector de múltiples longitudes de onda que mide la absorbancia IR en dos bandas diferentes, la vibración de estiramiento CH₃ (centrada en aprox. 2960 cm⁻¹) y la vibración de estiramiento CH (2700-3000 cm⁻¹), que sirven para la determinación de la concentración y el contenido de etileno en copolímeros de etileno-propileno. El detector IR4 está calibrado con una serie de 8 copolímeros EP con un contenido de etileno conocido en el intervalo del 2 % en peso al 69 % en peso (determinado por RMN de ¹³C) y cada uno a diversas concentraciones, en el intervalo de 2 a 13 mg/ml. Para determinar ambas características, la concentración y el contenido de etileno, al mismo tiempo para diversas concentraciones de polímero previstas durante los análisis por Crystex, se aplicaron las siguientes ecuaciones de calibración:

$$\text{Concentración} = a + b \cdot \text{Abs}(\text{CH}) + c \cdot (\text{Abs}(\text{CH}))^2 + d \cdot \text{Abs}(\text{CH}_3) + e \cdot (\text{Abs}(\text{CH}_3))^2 + f \cdot \text{Abs}(\text{CH}) \cdot \text{Abs}(\text{CH}_3) \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$\text{CH}_3/1000\text{C} = a + b \cdot \text{Abs}(\text{CH}) + c \cdot \text{Abs}(\text{CH}_3) + d \cdot (\text{Abs}(\text{CH}_3)/\text{Abs}(\text{CH})) + e \cdot (\text{Abs}(\text{CH}_3)/\text{Abs}(\text{CH}))^2 \quad (\text{Ecuación 2})$$

Las constantes a a e para la ecuación 1 y a a f para la ecuación 2 se determinaron mediante un análisis de regresión por mínimos cuadrados.

La CH₃/1000C se convierte en el contenido de etileno en porcentaje en peso usando la siguiente relación:

$$\% \text{ en peso (etileno en copolímeros EP)} = 100 - \text{CH}_3/1000\text{TC} \cdot 0,3 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Se correlacionan la cantidad de fracción soluble (FS) y fracción cristalina (FC) a través de calibración XS con respecto a las fracciones de cantidad "soluble en xileno frío" (XCS) e insoluble en xileno frío (XCI), respectivamente, determinadas de acuerdo con el método gravimétrico convencional de acuerdo con la norma ISO 16152. La calibración XS se logra ensayando diversos copolímeros EP con contenido de XS en el intervalo del 2-31 % en peso. La calibración XS determinada es lineal:

$$\% \text{ en peso de XS} = 1,01 \cdot \% \text{ en peso de FS} \quad (\text{Ecuación 4})$$

La viscosidad intrínseca (Vi) del copolímero EP original y sus fracciones soluble y cristalina se determinan con el uso de un viscosímetro en línea de 2 capilares y se correlacionan con las correspondientes Vi determinadas por el método convencional en decalina de acuerdo con la norma ISO 1628-3. La calibración se logra con diversos copolímeros EP PP con Vi = 2-4 dl/g. La curva de calibración determinada es lineal:

$$V_i \text{ (dl/g)} = a \cdot V_{sp}/c \quad (\text{ecuación 5})$$

Las muestras a analizar se pesan en concentraciones de 10 mg/ml a 20 mg/ml. Para evitar inyectar posibles geles y/o polímeros que no se disuelven en TCB a 160 °C, tales como PET y PA, la muestra pesada se cargó en una malla de acero inoxidable PM 0,077/D 0,05 mmm.

Tras el llenado automático del vial con 1,2,4-TCB que contenía 2,6-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT) 250 mg/l como antioxidante, la muestra se disuelve a 160 °C hasta lograr la disolución completa, normalmente durante 60 min, con agitación constante de 400 rpm. Para evitar la degradación de la muestra, la solución de polímero se cubre con una atmósfera de N₂ durante la disolución.

Se inyecta un volumen definido de solución de muestra en la columna rellena con un soporte inerte donde tiene lugar la cristalización de la muestra y la separación de la fracción soluble de la parte cristalina. Este proceso se repite dos veces. Durante la primera inyección se mide la muestra completa a alta temperatura, determinándose la Vi [dl/g] y el C2 [% en peso] de la composición de PP. Durante la segunda inyección se miden la fracción soluble (a baja temperatura) y la fracción cristalina (a alta temperatura) con el ciclo de cristalización (% en peso de FS, % en peso de C2, Vi).

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

La fracción soluble en xileno frío (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; primera edición; 01-07-2005. La parte que permanece insoluble es la fracción insoluble en xileno frío (XCI).

c) Viscosidad intrínseca

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

d) Resistencia al impacto con muesca Charpy

Se determinó de acuerdo con la norma ISO 179-1 eA a +23 °C y -20 °C en muestras moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm³ preparado de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2. La medición se llevó a cabo después de 96 h de tiempo de acondicionamiento de la muestra a 23 °C.

e) Módulo de flexión

El módulo de flexión se determinó de acuerdo con la norma ISO 178 a una velocidad de ensayo de 2 mm/min y una fuerza de 100 N, por la cual la longitud del tramo entre los soportes es de 64 mm, en muestras de ensayo que tenían unas dimensiones de 80 x 10 x 4 mm³ (longitud x anchura x espesor) preparadas mediante moldeo por inyección de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2.

f) Módulo de tracción

El módulo de tracción se midió de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad de la cruceta = 1 mm/min; velocidad de prueba 50 mm/min a 23 °C) usando muestras moldeadas por inyección 1B tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso para perros, 4 mm de espesor). La medición se llevó a cabo después de 96 h de tiempo de acondicionamiento de la muestra a 23 °C.

g) Prueba de perforación instrumentada

La prueba de perforación instrumentada se realizó en placas de 60 x 60 x 3 mm³ moldeadas por inyección a 23 °C y -30 °C de acuerdo con la norma ISO6603-2:2000. La medición se llevó a cabo después de 96 h de tiempo de acondicionamiento de la muestra a 23 °C.

h) Contenido de comonomero**Contenido de etileno en poli(propileno-co-etileno) - Espectroscopia IR**

Se utilizó la espectroscopía de infrarrojos (IR) cuantitativa para cuantificar el contenido de etileno de los copolímeros de poli(etileno-co-propeno) mediante calibración con un método primario. La calibración se facilitó mediante el uso de un conjunto de patrones de calibración internos no comerciales de contenidos conocidos de etileno determinados mediante métodos de Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C en estado de solución cuantitativos. El procedimiento de calibración se llevó a cabo de la manera convencional bien documentada en la bibliografía. El equipo de calibración constaba de 38 patrones de calibración con un contenido de etileno que oscilaba entre 0,2 y el 75,0 % en peso, producidos a escala piloto o completa en una diversidad de condiciones. El equipo de calibración se seleccionó para reflejar la variedad de copolímeros que se suelen encontrar por el método de espectroscopía IR cuantitativa final. Los espectros de IR se registraron en estado sólido usando un espectrómetro Bruker Vertex 70 FTIR. Los espectros se registraron en películas cuadradas de 25 x 25 mm de 300 µm de espesor preparadas mediante moldeo por compresión a 180-210 °C y 4-6 MPa. Para muestras con contenido de etileno muy alto (>50 % en moles) se utilizaron películas de 100 µm de espesor. Se empleó la espectroscopia FTIR de transmisión convencional usando un intervalo espectral de 5000-500 cm⁻¹, una apertura de 6 mm, una resolución espectral de 2 cm⁻¹, 16 exploraciones de fondo, 16 exploraciones de espectro, un factor de llenado cero del interferograma de 64 y apodización de 3 términos de Blackmann-Harris. El análisis cuantitativo se realizó utilizando el área total de las deformaciones de balanceo de CH₂ a 730 y 720 cm⁻¹ (A_Q) que corresponde a (CH₂)_{>2} unidades estructurales (método de integración G, límites 762 y 694 cm⁻¹). La banda cuantitativa se normalizó al área de la banda CH a 4323 cm⁻¹ (A_R) que corresponde a unidades estructurales CH (método de integración G, límites 4650, 4007 cm⁻¹). Luego se predijo el contenido de etileno en unidades de porcentaje en peso a partir de la absorción normalizada (A_Q/A_R) utilizando una curva de calibración cuadrática. La curva de calibración se construyó previamente mediante regresión de mínimos cuadrados ordinarios ("ordinary least squares", OLS) de las absorciones normalizadas y los contenidos de comonomero primario medidos en el equipo de calibración.

Contenido de etileno en poli(propileno-co-etileno) - Espectroscopía de RMN de ¹³C

Se registraron espectros de RMN de 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-d₂ (TCE-d₂) junto con acetilacetato de cromo-(III) (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).

A fin de garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó también en una estufa giratoria durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se rotó a 10 Hz. Se seleccionó esta configuración principalmente por la alta resolución y por ser cuantitativamente necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó una excitación por pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclaje de 1 s y esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., *et al.*, J. Mag. Reson., 187 (2007), 225; y Busico, V., *et al.*, Macromol. Rapid Commun., 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro. Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa se procesaron, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas pertinentes a partir de las integrales. 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 una referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características que correspondieron a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., Macromolecules, 17 (1984), 1950) y la fracción de comonómeros se calculó como la fracción de etileno en el polímero con respecto a la totalidad de monómeros en el polímero: $f_E = (E/(P + E))$. Se cuantificó la fracción de comonómero usando el método de Wang *et al.* (Wang, W.-J., Zhu, S., Macromolecules, 33 (2000), 1157) mediante la integración de las señales múltiples en toda la región espectral de los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método se eligió por su naturaleza robusta y su capacidad para explicar la presencia de regiodefectos cuando fuera necesario. Las regiones de las integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenido de comonómeros encontrado. Para los sistemas con un contenido de etileno muy bajo, donde solo se observó etileno aislado en las secuencias PPEPP, se modificó el método de Wang *et al.* reduciendo la influencia de la integración de los sitios que ya no están presentes. Este enfoque redujo la sobreestimación del contenido de etileno para tales sistemas y se logró mediante la reducción del número de sitios usados para determinar el contenido absoluto de etileno 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 integral correspondiente se convierte en $E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$ usando la misma anotación empleada en el artículo de Wang *et al.* (Wang, W.-J., Zhu, S., Macromolecules, 33 (2000), 1157). No se modificaron las ecuaciones utilizadas para el contenido de propileno absoluto. Se calculó el porcentaje en moles de la incorporación de comonómeros a partir de la fracción en moles: $E [\% \text{ en moles}] = 100 * f_E$. Se calculó el porcentaje en peso de incorporación de comonómeros a partir de la fracción molar: $E [\% \text{ en peso}] = 100 * (f_E * 28,06) / ((f_E * 28,06) + ((1-f_E) * 42,08))$.

i) Contenido de comonómeros

Los contenidos se determinaron usando un método de espesor de película usando la intensidad de la banda cuantitativa $I(q)$ y el espesor de la película prensada T usando la siguiente relación: $[I(q)/T]^m + c = C$, donde m y c son los coeficientes determinados a partir de la curva de calibración construida utilizando los contenidos de comonómeros obtenidos a partir de la espectroscopia de RMN de ^{13}C . El contenido de comonómeros se midió de una manera conocida basándose en la espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN de ^{13}C , utilizando el espectrómetro IR Nicolet Magna 550 junto con el software Nicolet Omnic FTIR. Se moldearon por compresión películas que tenían un grosor de aproximadamente 250 μm a partir de las muestras. Se prepararon películas similares a partir de las muestras de calibración que tenían un contenido conocido del comonómero. El contenido de comonómeros se determinó a partir del espectro a partir del intervalo de número de onda de 1430 a 1100 cm^{-1} . La absorbancia se mide como la altura del pico mediante la selección de la denominada línea basal corto o largo o ambas. La línea basal corta se traza en aproximadamente 1410-1320 cm^{-1} a través de los puntos mínimos y la línea basal larga aproximadamente entre 1410 y 1220 cm^{-1} . Resulta necesario realizar las calibraciones específicamente para cada tipo de línea basal. Además, el contenido de comonómeros de la muestra desconocida se encontraba dentro del intervalo del contenido de comonómeros de las muestras de calibración.

j) MFR

Los índices de fluidez se midieron con una carga de 2,16 kg (MFR₂) a 230 °C (materiales a base de polipropileno) o a 190 °C (materiales a base de polietileno). El índice de fluidez es la cantidad de polímero en gramos que el aparato de ensayo normalizado de acuerdo con la norma ISO 1133 extruye en 10 minutos a una temperatura de 230 °C (o 190 °C) bajo una carga de 2,16 kg.

k) Densidad

La densidad se midió de acuerdo con la norma ISO D 1183-187. La preparación de las muestras se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con la norma ISO 1872-2:2007.

l) Temperatura de deformación por calor (HDT)

La HDT se determinó en muestras de ensayo moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm^3 preparadas de acuerdo con la norma ISO 1873-2 y almacenadas a +23 °C durante al menos 96 horas antes de la medición. El ensayo se realizó sobre muestras sobre un soporte plano de acuerdo con la norma ISO 75, condición B, con una tensión superficial nominal de 0,45 MPa.

m) Coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE)

Se determinó el coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE) de acuerdo con la norma ISO 11359-2:1999 en piezas de 10 mm de largo cortadas 20 a partir de las mismas muestras de ensayo moldeadas por inyección, tal 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 en la dirección de la máquina, respectivamente.

n) Adherencia de la pintura

La adherencia se caracteriza como la resistencia de recubrimientos decorativos, tales como pinturas, cuando se someten a un lavado con limpiador a alta presión en determinadas condiciones como se describe a continuación. Se produjeron placas de muestra moldeadas por inyección (150 mm x 80 mm x 3 mm) a una temperatura de fusión de 240 °C y una temperatura del molde de 50 °C. La velocidad del frente de flujo fue de 100 mm/s. Antes del recubrimiento, las placas se limpiaron con Zeller Gmelin Divinol® mm/s durante 5 min. Después, la superficie se activó con llama, con un quemador a una velocidad de 670 mm/s que esparce una mezcla de propano (9 l/min) y aire (180 l/min) en una proporción de 1:20 sobre el sustrato polimérico. Tras ello, el sustrato polimérico se recubrió con 3 capas, es decir, una imprimación, una capa de base (negra) y una capa transparente. La etapa de llameado se realizó dos veces.

El recubrimiento decorativo se cortó hasta el sustrato a una profundidad total de aproximadamente 500 µm (incluido el recubrimiento y el sustrato) con una herramienta de corte formando una cruz con brazos de 100 mm de largo. Sobre cada sustrato recubierto se practicaron incisiones en forma de 3 líneas con la cruz correspondiente. El área incisa se expuso además a vapor de agua caliente con una temperatura T que fue dirigido durante un tiempo t a una distancia d con un ángulo α con respecto a la superficie del panel de ensayo. La presión del chorro de agua es resultado del índice de fluidez y se determinó en función del tipo de boquilla instalada en el extremo del conducto del agua.

Se usaron los siguientes parámetros:

T (agua) = 68 °C; t = 30 s; d = 100 mm, α = 90°, presión de agua de 65 bares, tipo de boquilla = Walter 13/32.

La adherencia se evaluó cuantificando el área recubierta defectuosa o deslaminada en mm² por línea de prueba. Para cada ejemplo, se ensayaron 5 paneles (150 mm x 80 mm x 3 mm). Con este fin, se tomó una imagen de la línea de ensayo antes y después de la exposición al chorro de vapor. Después, se calculó el área deslaminada con un programa informático de procesamiento de imágenes. El área defectuosa promedio para 3 líneas de ensayo en 5 muestras de ensayo (es decir, en total, el promedio de 15 líneas de ensayo) se notificó como área defectuosa promedio. DT es la desviación típica, que se determina de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Desviación típica de la muestra} = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{(n-1)}}$$

en donde:

x son los valores observados;

$\bar{x}$ es la media de los valores observados; y

n es el número de observaciones.

Experimentos

Sistema catalizador:

Para el proceso de polimerización de HECO 1, se usó un catalizador de tipo Ziegler-Natta como el usado para los ejemplos de la invención del documento WO 2016/066446 A1 y descrito en forma prepolimerizada con vinilciclohexano para lograr la nucleación con poli(vinilciclohexano).

La nucleación mediante prepolimerización con vinilciclohexano se describe en detalle en los documentos EP 2 960 256 B1 y EP 2 960 279 B1.

Para el proceso de polimerización de HECO 2 y HECO 3 se utiliza un componente catalizador de polipropileno Ziegler-Natta sobre un soporte de MgCl₂ de alto rendimiento transesterificado tradicional que comprende ftalato de dietilo como donante interno. El componente catalizador y su concepto de preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390.

Por consiguiente, el componente catalizador se preparó de la siguiente manera: en primer lugar, se suspendieron 0,1 mol de MgCl₂ x 3 EtOH en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió hasta -15 °C y se añadieron 300 ml de TiCl₄ frío mientras se mantenía la temperatura a dicha

temperatura. Después, la temperatura de la suspensión aumentó lentamente hasta 20 °C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de dioctilftalato (DOP) a la suspensión. Tras la adición del ftalato, la temperatura aumentó hasta 135 °C durante 90 minutos y la suspensión se dejó en reposo durante 60 minutos. Después, se añadieron 300 ml más de TiCl₄ y la temperatura se mantuvo a 135 °C durante 120 minutos. Tras esto, el catalizador se separó del líquido por filtración y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. A continuación, el componente de catalizador sólido se filtró y se secó.

HECO1, HECO 2 y HECO 3 se fabricaron en una configuración de prepolimerización/reactor de bucle/reactor 1 en fase gaseosa/reactor 2 en fase gaseosa/reactor 3 en fase gaseosa, seguido de una etapa de granulación. El sistema catalítico definido anteriormente se usó en combinación con trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentadienildimetoxisilano (donante D) como donante externo.

Tabla 1: Preparación de HECO 1, HECO 2 y HECO 3

		HECO 1	HECO 2	HECO 3
		tal como se ha descrito anteriormente	tal como se ha descrito anteriormente	
Catalizador				
Donante		D	D	D
Prepolimerización				
Co/ED	mol/mol	7,0	10,0	10,0
Co/Ti	mol/mol	390	220	200
Temperatura	°C	28	30	30
Tiempo de residencia	min	0,27	0,08	0,26
Bucle				
Temperatura	°C	75	75	76
Presión	kPa	5500	5400	5400
División	% en peso	44	52	47,5
H ₂ /C ₃	mol/kmol	36,7	22	24,70
MFR	g/10 min	511	160	160
XCS	% en peso			2,1
GPR1				
Temperatura	°C	80	80	80
Presión	kPa	2100	2600	2400
División	% en peso	38	34	31,70
H ₂ /C ₃	mol/kmol	203	175	44,80
MFR	g/10 min	339	160	55
XCS	% en peso	2,5	2,0	2,0
GPR2				
Temperatura	°C	75	80	67
Presión	kPa	1900	2500	2100
C ₂ /C ₃	mol/kmol	119	550	242
H ₂ /C ₂	mol/kmol	172	250	22,80
División	% en peso	11	14	11,70
C ₂	% en peso	3,3	8,0	6,9
MFR	g/10 min	120	100	20
XCS	% en peso	12,2	15,0	18,0
GPR3				
Temperatura	°C	80	-	67
Presión	kPa	1700	-	1500
C ₂ /C ₃	mol/kmol	351	-	250,0
H ₂ /C ₂	mol/kmol	45,5	-	22,40
División	% en peso	7	0	9,10
Granulación				
XCS	% en peso	21,5	15,0	25
C ₂ (total)	% en peso	8,6	7,5	7,6
C ₂ (XCS)	% en peso	35,8	39,0	20,8
V _i (XCS)	dl/g	3,1	2,9	6,3
MFR	g/10 min	100	100	5,0
T _f	°C	165	165	166
T _c	°C	128	118	115

Los copolímeros heterofásicos HECO 1, HECO 2 y HECO 3 se combinaron en una extrusora de doble tornillo corrotatorios Coperion ZSK 47 a 220 °C con antioxidante al 0,15 % en peso (Irganox B215FF de BASF AG, Alemania; esta es una mezcla 1:2 de pentaeritrito-tetrakis(3-(3',5'-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)-propionato, n.º CAS 6683-19-8, y tris(2,4-di-*t*-butilfenil)fosfito, n.º CAS 31570-04-4); un 0,05 % en peso de estearato de Ca (n.º CAS 1592-23-0, disponible en el mercado en Faci, Italia). El análisis CRYSTEX QC de estos tres copolímeros produjo los resultados enumerados en la tabla 2.

Tabla 2: Análisis CRYSTEX QC de HECO 1, HECO 2 y HECO 3

		HECO 1	HECO 2	HECO 3
FC	% en peso	78,0	85,3	78,2
C2 (FC)	% en peso	1,1	2,4	2,0
Vi (FC)	dl/g	1,0	1,2	1,8
FS	% en peso	22,0	14,7	23,3
C2 (FS)	% en peso	35,0	39,5	23
Vi (FS)	dl/g	3,4	3,1	5,5

- 10 La tabla 3 muestra las propiedades de las mezclas de polipropileno/polietileno (A) tal como se usaron para la evaluación. Al proceder estas composiciones de un proceso de reciclaje mecánico, las propiedades se indican como intervalos.

Tabla 3: Propiedades de las mezclas de polipropileno/polietileno (mezcla A)

	Mezcla A
Proporción de PP/PE	11:1
C2 (mezcla A, total), % en peso	6,6-8,3
Origen del reciclaje	Sí, doméstico
limoneno	>0,1 ppm
MFR ₂ (230°C, ISO1133), g/10min	12,0-15,0
FC (CRYSTEX), % en peso	89,7-90,3
Vi (FC), dl/g	1,80
C2 (FC), % en peso	5,7-7,4
FS (CRISTEX), % en peso	9,7-10,3
Vi (FS), dl/g	1,20-1,65
C2 (FS), % en peso	27,0-29,0
Módulo de tracción, ISO 527-2, MPa	1200-1280
Charpy NIS + 23°C, ISO 179 1eA, kJ/m ²	4,8-5,8

- 15 El plastómero 1 era Engage HM 7487, que es un plastómero de etileno-1-butenos con una densidad de 860 kg/m³ y un MFR₂ (2,16 kg, 190 °C, ISO1133) de <0,5 g/10 min, disponible en el mercado de DOW, Inc, EE. UU.

- 20 El plastómero 2 era Engage 8842, que es un plastómero de etileno-1-octeno con una densidad de 857 kg/m³ y un MFR₂ (2,16 kg, 190 °C, ISO1133) de 1,0 g/10 min, disponible en el mercado de DOW, Inc, EE. UU.

El talco 1 era Jetfine 3CA con una d₅₀ de 1,2 µm y una d₉₅ de 3,3 µm (medición Sedigraph), disponible en el mercado de IMERYS, Francia.

- 25 El talco 2 era Luzenac HAR T84 con una d₅₀ de 2,0 µm y una d₉₅ de 10,0 µm (medición Sedigraph), disponible en el mercado de IMERYS.

El PP-homo era el homopolímero de propileno comercial HL712FB con un MFR₂ (2,16 kg, 230 °C, ISO1133) de 1200 g/10 min y una Tf (DSC, ISO 11357-3) de 158 °C.

- 30 Las composiciones finales se prepararon en una extrusora de doble tornillo Coperin ZSK40 a 220 °C utilizando los polímeros y el talco junto con antioxidantes, estabilizantes de UV, agentes de deslizamiento, agentes nucleantes, lote maestro de negro de humo, estearato de calcio, agentes antivaho. Las composiciones de los ejemplos se muestran en la tabla 4.

35

Tabla 4: Composiciones de los ejemplos

	CE1	CE2	IE1	IE2	IE3	IE4
HECO1, % en peso	-	-	42,23	30,23	30,23	35,23
HECO2, % en peso	50,21	24,11	-	-	-	-
HECO3, % en peso	15,00	15,00	-	15,00	-	-
Mezcla A, % en peso	-	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Plastómero 1, % en peso	17,00	17,00	15,00	12,00	-	-
Plastómero 2, % en peso	-	-	-	-	20,00	15,00
Talco 1, % en peso	15,50	15,50	15,50	15,50	-	-
Talco 2, % en peso	-	-	-	-	15,50	15,50
PP-homo, % en peso	-	-	-	-	7,00	7,00
Irgafos 168, % en peso	0,07	0,07	0,10	0,10	0,10	0,10
Irganox 1010, % en peso	0,20	0,20	0,15	0,15	0,15	0,15
Agente deslizante (oleamida), % en peso	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Estabilizante de UV (Chimassorb 119), % en peso	-	0,40				
Estabilizante de UV (Sabostab UV228 50 PP)	-	0,2				
Lote maestro de negro de humo (CBMB-LD-09), % en peso	1,50	2,00	1,50	1,50	1,50	1,50
Captador de ácidos (estearato de Ca), % en peso	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Agente antivaho (GMS 90), % en peso	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12

La tabla 5 muestra las propiedades de los ejemplos.

5

Tabla 5: Propiedades de los ejemplos

	CE1	CE2	IE1	IE2	IE3	IE4
MFR ₂ , g/10 min	20	10,5	17	12	25	40
C2 (comp.), % en peso	19,1	21,4	20,8	18,0	26,1	20,1
Vi (comp.), dl/g	1,78	1,89	1,67	1,84	1,41	1,43
FC (CRYSTEX), % en peso	66,1	66,4	66,7	69,7	63,0	69,0
C2 (FC), % en peso	3,1	5,5	5,6	5,2	5,5	4,2
Vi (FC), dl/g	1,26	1,70	1,38	1,52	1,22	1,22
FS (CRISTEX), % en peso	33,9	33,6	33,3	30,3	37,0	31,0
C2 (FS), % en peso	53,5	54,5	52,5	47,3	62,0	58,0
Vi (FS), dl/g	2,60	2,3	2,25	2,55	1,78	1,92
Módulo de flexión, MPa	1760	1571	1595	1644	1526	1918
Módulo de tracción, MPa	1684	1465	1531	1596	n.m.	n.m.
Charpy NIS, +23 °C, kJ/m ²	27	51	35	45	47	22
Charpy NIS, -20 °C, kJ/m ²	5,8	5,9	5,2	5,0	6,7	4,6
Energía en la máxima fuerza, +23 °C, J	21	21	21	21	20	21
Energía de perforación, +23 °C, J	36	37	34	37	35	38
Energía en la máxima fuerza, -30 °C, J	28	24	17	12	26	19
Energía de perforación, -30 °C, J	31	26	19	14	32	19
HDT (ISO 75 B), °C	102	92	97	98	92	104
CLTE, +23/80 °C, µm/mK, MD	73	74	80	83	70	79
Zona pintada deslaminada, mm ²	25	2	6	8	22	44
n.m. = no medido						

El ejemplo IE2 demuestra que al usar HECO 1 en lugar de HECO 2 en CE2, se obtienen mejores propiedades mecánicas y una mejor estabilidad térmica con propiedades de impacto, de fluidez y de buena adherencia de la pintura comparables.

10

El ejemplo IE1 demuestra que omitir HECO 3 puede aumentar aún más la fluidez sin sacrificar las otras propiedades.

La adición de PP-homo en los ejemplos IE3 e IE4 muestra un aumento de la fluidez. De este modo, cuando se utiliza una menor cantidad de plastómero en IE4 se puede obtener un comportamiento mecánico y una estabilidad térmica extraordinarios. Sin embargo, la adición de PP-homo supone deteriorar la facilidad de aplicación en forma de pintura.

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición adecuada para aplicaciones para automóviles

5 que se puede obtener mezclando al menos los componentes (A), (B), (C) y (D):

(A) del 15 % en peso al 50 % en peso, preferentemente, del 18 al 44 % en peso, más preferentemente, del 20 al 40 % en peso de una mezcla de polipropileno y plásticos mixtos;

10 (B) del 20 % en peso al 50 % en peso, preferentemente, del 22 al 47 % en peso, más preferentemente, del 25 al 45 % en peso de un copolímero de propileno heterofásico;

(C) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 23 % en peso, más preferentemente, del 10 al 22 % en peso de un plastómero a base de etileno y

(D) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 22 % en peso, más preferentemente, del 10 al 20 % en peso de una carga inorgánica;

15 en donde todos los porcentajes se refieren a la composición total, y en donde la mezcla de polipropileno y plásticos mixtos (A) tiene:

- un contenido de fracción cristalina (FC) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo del 85,0 al 96,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 86,5 al 95,5 % en peso y

20 - un contenido de fracción soluble (FS) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo del 4,0 al 15,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 4,5 al 13,5 % en peso, en donde

- dicha fracción cristalina (FC) tiene un contenido de etileno (C2(FC)), determinado por espectroscopía FT-IR calibrada por espectroscopia de RMN de ¹³C cuantitativa, en el intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo del 1,5 al 9,5 % en peso; y

25 - dicha fracción soluble (FS) tiene una viscosidad intrínseca (Vi(FS)) en el intervalo de 0,9 a 2,1 dl/g, preferentemente, en el intervalo de 1,0 a 2,0 dl/g, más preferentemente, en el intervalo de 1,1 a 1,9 dl/g;

30 el copolímero de propileno heterofásico (B) comprende una fase de matriz y una fase de elastómero dispersada en la misma y tiene:

- un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 85 a 250 g/10 min, preferentemente, de 90 a 150 g/10 min, más preferentemente, de 95 a 125 g/10 min;

35 - un contenido de fracción soluble (FS) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo de más del 20,0 % en peso al 30,0 % en peso; y

- una viscosidad intrínseca de dicha fracción soluble Vi(FS), medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C, de 2,0 dl/g a 4,5 dl/g, preferentemente, de 2,4 a 3,8 dl/g, más preferentemente, de 2,5 a 3,7 dl/g;

40 el plastómero a base de etileno (C), que es un copolímero de etileno con unidades de comonomero seleccionadas entre alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente, de alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, lo más preferentemente, de 1-buteno o 1-octeno, tiene:

45 - un índice de fluidez MFR₂ (190 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 0,2 a 2,5 g/10 min, preferentemente, de 0,3 a 2,0 g/10 min; y

- una densidad de 850 a 870 kg/m³, preferentemente, de 855 a 865 kg/m³;

la composición tiene

50 - un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 8 a 50 g/10 min, preferentemente, de 10 a 48 g/10 min, más preferentemente, de 11 a 45 g/10 min.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que puede obtenerse mezclando los componentes (A), (B), (C), (D) y uno o más de los siguientes componentes:

55 (E) del 0 al 20 % en peso, preferentemente, del 0 al 18 % en peso, más preferentemente, del 0 al 17 % en peso de un segundo copolímero de propileno heterofásico; y

(F) del 0 al 10 % en peso, preferentemente, del 0 al 9 % en peso, más preferentemente, del 0 al 8 % en peso de un homopolímero de propileno;

60 en donde todos los porcentajes se refieren a la composición total, y en donde el segundo copolímero de propileno heterofásico (E) comprende una fase de matriz y una fase de elastómero dispersada en la misma y tiene:

- un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 2 a 10 g/10 min, preferentemente, de 3 a 8 g/10 min, más preferentemente, de 3,5 a 7,5 g/10 min;

65 - un contenido de fracción soluble (FS) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC de más del

20,0 al 50,0 % en peso, preferentemente, del 21,0 al 45,0 % en peso; y
 - una viscosidad intrínseca de dicha fracción soluble Vi(FS), medida en decalina de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 a 135 °C, de 4,0 dl/g a 10,0 dl/g, preferentemente, de 4,5 a 9,5 dl/g, más preferentemente, de 5,0 a 9,0 dl/g de contenido de fracción soluble en xileno frío (XCS);

el homopolímero de propileno (F) tiene:

- un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg, ISO 1133) de 800 a 2000 g/10 min, preferentemente, de 900 a 1600 g/10 min, más preferentemente, de 1000 a 1500 g/10 min.

3. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que puede obtenerse mezclando los componentes (A), (B), (C) y (D), sin que (E) y (F) estén presentes,

(A) del 15 % en peso al 50 % en peso, preferentemente, del 18 al 44 % en peso, más preferentemente, del 20 al 40 % en peso de una mezcla de polipropileno y plásticos mixtos;

(B) del 30 % en peso al 50 % en peso, preferentemente, del 32 al 47 % en peso, más preferentemente, del 35 al 45 % en peso de un copolímero de propileno heterofásico;

(C) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 23 % en peso, más preferentemente, del 10 al 22 % en peso de un plastómero a base de etileno y

(D) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 22 % en peso, más preferentemente, del 10 al 20 % en peso de una carga inorgánica.

4. La composición de acuerdo con la reivindicación 2, que puede obtenerse mezclando los componentes (A), (B), (C), (D) y (E), sin que (F) esté presente,

(A) del 15 % en peso al 40 % en peso, preferentemente, del 18 al 37 % en peso, más preferentemente, del 20 al 38 % en peso de una mezcla de polipropileno y plásticos mixtos;

(B) del 20 % en peso al 50 % en peso, preferentemente, del 22 al 47 % en peso, más preferentemente, del 25 al 45 % en peso de un copolímero de propileno heterofásico;

(C) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 23 % en peso, más preferentemente, del 10 al 22 % en peso de un plastómero a base de etileno;

(D) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 22 % en peso, más preferentemente, del 10 al 20 % en peso de una carga inorgánica; y

(E) del 5 % en peso al 20 % en peso, preferentemente, del 7 al 18 % en peso, más preferentemente, del 10 al 17 % en peso de un segundo copolímero de propileno heterofásico.

5. La composición de acuerdo con la reivindicación 2, que puede obtenerse mezclando los componentes (A), (B), (C), (D) y (F), sin que (E) esté presente,

(A) del 15 % en peso al 40 % en peso, preferentemente, del 18 al 37 % en peso, más preferentemente, del 20 al 38 % en peso de una mezcla de polipropileno y plásticos mixtos;

(B) del 20 % en peso al 50 % en peso, preferentemente, del 22 al 47 % en peso, más preferentemente, del 25 al 45 % en peso de un copolímero de propileno heterofásico;

(C) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 23 % en peso, más preferentemente, del 10 al 22 % en peso de un plastómero a base de etileno;

(D) del 5 % en peso al 25 % en peso, preferentemente, del 7 al 22 % en peso, más preferentemente, del 10 al 20 % en peso de una carga inorgánica; y

(F) del 2 % en peso al 10 % en peso, preferentemente, del 3 al 9 % en peso, más preferentemente, del 4 al 8 % en peso de un homopolímero de propileno.

6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la carga inorgánica (D) es talco que tiene:

- una mediana de tamaño de partícula d₅₀ antes de la composición de 0,3 a 30,0 micrómetros, preferentemente, de 0,5 a 15,0 micrómetros; y/o

- un tamaño de partícula de corte superior d₉₅ antes de la composición de 1,0 a 50,0 micrómetros, preferentemente, de 1,5 a 35,0 micrómetros.

7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene:

- un contenido de fracción cristalina (FC) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo del 55,0 al 75,0 % en peso, preferentemente, del 60,0 al 72,0 % en peso, y

- un contenido de fracción soluble (FS) determinado de acuerdo con el análisis CRYSTEX QC en el intervalo del 25,0 al 45,0 % en peso, preferentemente, del 28,0 al 40,0 % en peso, en donde

- dicha fracción cristalina (FC) tiene un contenido de etileno (C₂(FC)), determinado por espectroscopía FT-IR calibrada por espectroscopia de RMN de ¹³C cuantitativa, de menos del 10,0 % en peso, preferentemente, del 2,5

- al 7,5 % en peso;
- dicha fracción cristalina (FC) tiene una viscosidad intrínseca ($V_i(FC)$) inferior a 1,8 dl/g, preferentemente, de 0,8 a 1,6 dl/g;
 - dicha fracción soluble (FS) tiene un contenido de etileno ($C_2(FS)$), determinado por espectroscopía FT-IR calibrada por espectroscopia de RMN de ^{13}C cuantitativa, en el intervalo del 45,0 al 65,0 % en peso, preferentemente, del 46,0 al 63,0 % en peso; y
 - dicha fracción soluble (FS) tiene una viscosidad intrínseca ($V_i(FS)$) superior a 1,6 dl/g, preferentemente, de 1,7 a 2,7 dl/g.
- 5
- 10 8. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un módulo de flexión de 1400 MPa a 2000 MPa, preferentemente, de 1450 MPa a 1950 MPa.
9. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una resistencia al impacto con muesca Charpy a 23 °C de 20,0 kJ/m² a 65,0 kJ/m², preferentemente, de 21,0 kJ/m² a 60,0 kJ/m² y/o una
- 15 resistencia al impacto con muesca Charpy a -20 °C de 4,0 kJ/m² a 10,0 kJ/m², preferentemente, de 4,5 kJ/m² a 7,5 kJ/m².
10. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una temperatura de deformación por calor (norma ISO 75 B) de más de 90 °C, preferentemente, de 91 °C a 110 °C y/o un coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE) de 60 a 100 µm/mK, preferentemente, de 65 a 90 µm/mK.
- 20
11. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una energía de perforación de 25 a 55 J, preferentemente, de 30 a 50 J y/o una energía en la fuerza máxima de 15 a 45 J, preferentemente, de 18 a 40 J, cuando se determina en la prueba de caída de peso instrumentada de acuerdo con la
- 25 norma ISO 6603-2 a 23 °C y/o energía de perforación de 12 a 40 J, preferentemente, de 13 a 38 J y/o una energía en la fuerza máxima de 10 a 30 J, preferentemente, de 11 a 28 J, cuando se determina en la prueba de caída de peso instrumentada de acuerdo con la norma ISO 6603-2 a -30 °C.
12. Un artículo, preferentemente, un artículo moldeado, más preferentemente, un artículo para automóviles moldeado
- 30 que comprende la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
13. El artículo de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la adherencia de la pintura se evalúa como el área recubierta defectuosa o deslaminada en mm² de menos de 50 mm², preferentemente, de 0 a 45 mm².
- 35 14. El uso de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para el moldeo por inyección de artículos, preferentemente, artículos para automóviles, más preferentemente, artículos para el exterior de automóviles.