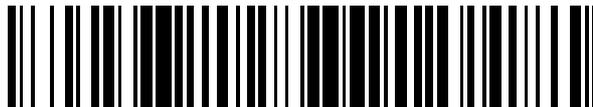


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 991**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2007 PCT/EP2007/063823**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2008 WO08074713**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2007 E 07857486 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2092004**

54 Título: **Composiciones de poliolefina rellenas**

30 Prioridad:

20.12.2006 EP 06126685
22.12.2006 US 876733 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.04.2017

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Soperga 14/A
20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

MASARATI, ENRICO;
COSTANTINI, ENRICO y
CONSALVI, MARCO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 609 991 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

Composiciones de poliolefina rellenas.

La presente invención se refiere a composiciones de poliolefina que contienen rellenos, que tienen un equilibrio mejorado de procesabilidad y propiedades mecánicas.

5 En particular, las composiciones de la presente invención permiten alcanzar valores relativamente altos de velocidad de flujo en estado fundido, en adelante abreviada MFR, independientemente de la presencia de cantidades significativas e incluso muy altas de rellenos, asociados con un equilibrio muy favorable e inusual de propiedades mecánicas.

10 Con el objetivo de aumentar los valores de MFR finales de dicho tipo de composiciones, ya se ha sugerido en la técnica utilizar polímeros de propileno con altos valores de MFR. En particular, de acuerdo con la Patente de los Estados Unidos No. 4997875, se obtienen características de velocidad de flujo en estado fundido mejoradas y buenas propiedades mecánicas al mezclar hasta 50% en peso de un agente de refuerzo de fibra a un material de polímero de propileno similar al polimerizado que tiene valores de MFR de aproximadamente 55 a aproximadamente 430 g/10 min.

15 De acuerdo con la solicitud de patente de los Estados Unidos No. 20060264557, se obtienen composiciones de polipropileno reforzadas con buenas propiedades de impacto al mezclar altas cantidades parejas de fibras orgánicas y opcionalmente rellenos inorgánicos con una resina de polipropileno que tiene un MFR de aproximadamente 20 a aproximadamente 1500 g/10 min. En realidad los valores de MFR más altos de los polímeros de propileno utilizados en los ejemplos de dicho documento son de 400-430 g/10 min.

20 Se ha encontrado ahora que un equilibrio mejorado de módulo de flexión y resistencia a la flexión a temperatura ambiente y a 80°C, resistencia al impacto, propiedades de tensión y temperatura de desviación térmica (en adelante HDT), se logra al mezclar rellenos con polímeros de propileno que tienen valores de MFR muy altos.

25 Otras propiedades mejoradas logradas por las composiciones de la presente invención son estabilidad dimensional, resistencia a la deformación y resistencia a la fractura por estrés ambiental. Más aun, en comparación con las composiciones rellenas conocidas en la técnica, las composiciones de la invención presentan también una capacidad más alta para rellenar moldes de cavidad, incluso con diseño complejo y reducen los tiempos de ciclo en las aplicaciones de moldeado por inyección.

La fluidez mejorada de las composiciones de la presente invención, junto con sus valores de rigidez más altos, hacen posible reducir el espesor de los artículos moldeados producidos.

30 De forma detallada, la presente invención proporciona composiciones de poliolefina rellenas que comprenden:

A) de 20% a 80% en peso de un componente de polipropileno;

B) de 20% a 80% en peso de un relleno;

en donde los porcentajes de A) y B) hacen referencia a la suma de A) y B), y A) se selecciona de las siguientes composiciones:

35 a) una composición de polipropileno que contiene de 20% a 80% en peso de una fracción de polipropileno A^I) que tiene un valor de velocidad de flujo en estado fundido (MFR^I) de 500 a 2500 g/10 min, y de 20% a 80% en peso de una fracción de polipropileno A^{II}) que tiene un valor de velocidad de flujo en estado fundido (MFR^{II}) de 0,1 a 30 g/10 min., haciendo referencia dichos porcentajes de A^I) y A^{II}) a la suma de A^I) y A^{II}); o

40 b) una composición de polipropileno que contiene de 15% a 72% en peso de una fracción de polipropileno A^I) que tiene un valor de velocidad de flujo en estado fundido (MFR^I) de 500 a 2500 g/10 min, de 15% a 70% en peso de una fracción de polipropileno A^{II}) que tiene un valor de velocidad de flujo en estado fundido (MFR^{II}) de 0,1 a 30 g/10 min. y de 0,5% a 15% en peso de un compatibilizante Q), haciendo referencia dichos porcentajes de A^I), A^{II}) y Q) a la suma de A^I), A^{II}) y Q);

45 siendo dichas fracciones A^I) y A^{II}) siendo seleccionadas independientemente de homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno aleatorios que contienen hasta 5% en moles de etileno y/o α -olefina(s) C₄-C₁₀; siendo todos los valores de velocidad de flujo en estado fundido medidos de acuerdo con ISO 1133 con una carga de 2,16 kg a 230°C.

50 Preferiblemente, las composiciones de la presente invención comprenden de 20% a 70% en peso, más preferiblemente de 30% a 60% en peso de A) y de 30% a 80% en peso, más preferiblemente de 40% a 70% en peso de B) con respecto al peso total de A) y B).

La fracción A^I) como se definió anteriormente es un polímero de propileno o composición de polímero que tiene valores de MFR muy altos, a saber, de 500 a 2500 g/10 min, en particular de 1200 a 2500 g/10 min.

55 Más aun, dichos valores de MFR se obtienen preferiblemente sin ningún tratamiento de degradación. En otras palabras, la fracción A^I) está hecha preferiblemente de polímeros de propileno similares a los polimerizados, no sometidos después de la polimerización a ningún tratamiento capaz de cambiar básicamente el valor de MFR. Por lo

tanto, también los pesos moleculares de la fracción A¹) son básicamente aquellos obtenidos directamente en el proceso de polimerización utilizado para preparar los polímeros de propileno.

Alternativamente, pero no preferiblemente, dichos valores de MFR se obtienen mediante degradación (desviscosificación) de polímeros de propileno que tienen valores de MFR más bajos.

5 Los comonómeros en los copolímeros de propileno que pueden estar presentes en la fracción A¹) se seleccionan de etileno y/o α -olefina(s) C₄-C₁₀, tales como por ejemplo buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1 y octeno-1. Los comonómeros preferidos son etileno y buteno-1.

10 Todos los polímeros y copolímeros de propileno de la fracción A¹) pueden prepararse utilizando un sistema de catalizador de Ziegler-Natta o de catalizador en base a metaloceno en el proceso de polimerización. Dichos catalizadores y los procesos de polimerización son conocidos en la técnica.

Pueden utilizarse reguladores de peso molecular convencionales conocidos en la técnica, tales como agentes de transferencia de cadena (por ejemplo hidrógeno o ZnEt₂).

15 Ejemplos preferidos de catalizadores de Ziegler-Natta son los sistemas de catalizadores soportados que comprenden un compuesto de trialquilaluminio, opcionalmente un donador de electrones y un componente de catalizador sólido que comprende un haluro o alcoholato de halógeno de Ti y opcionalmente un compuesto donador de electrones soportado en cloruro de magnesio anhidro. Los catalizadores que tienen las características antemencionadas son bien conocidos en la literatura de patentes; los catalizadores descritos en USP 4.399.054 y EP-A-45 977 son particularmente ventajosos. Otros ejemplos pueden encontrarse en USP 4.472.524.

20 Ejemplos de catalizadores de Ziegler-Natta específicos y procesos de polimerización adecuados para preparar los polímeros de propileno de la fracción A¹) se divulgan en EP0622380.

Preferiblemente, cuando los polímeros de propileno de la fracción A¹) se preparan con catalizadores de Ziegler-Natta estos tienen, a una MFR que varía de 600 a 1000 g/10 min., valores de Mw de 100.000 a 60.000, y a una MFR de más de 1000 g/10 min., valores de Mz más altos o iguales a 140000, como se divulga en dicho EP0622380.

25 Otras características preferidas para dichos polímeros de propileno preparados con catalizadores de Ziegler-Natta son:

- Valores de Mz/Mw de 2,5 a 2,8;

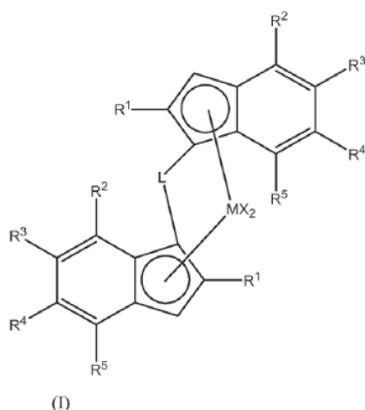
- Índice de isotacticidad, en términos de peso de la fracción insoluble en xileno a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) más alto o igual a 95%, más preferiblemente más alto o igual a 97%.

30 Más preferiblemente, los polímeros de propileno de la fracción A¹) se obtienen directamente en la polimerización en presencia de un sistema de catalizador en base a metaloceno.

Las condiciones de polimerización en general no necesitan ser diferentes de aquellas utilizadas con los catalizadores de Ziegler-Natta.

El sistema de catalizador en base a metaloceno preferido se obtiene al poner en contacto:

a) un compuesto de metaloceno de fórmula (I):



35 donde

M es un metal de transición que pertenece al grupo 3, 4, 5, 6 o a los grupos de lantánidos o actínidos en la tabla periódica de los elementos; preferiblemente M es titanio, zirconio o hafnio;

X, iguales o diferentes, son átomos de hidrógeno, átomos de halógeno o grupos R, OR, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ o PR₂,

en donde R son radicales alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos; que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; preferiblemente R es un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado; o dos X pueden formar opcionalmente un radical butadienilo sustituido o no sustituido o un grupo OR'O en donde R es un radical divalente seleccionado de los radicales alquilideno C₁-C₄₀, arilideno C₆-C₄₀, alquilarilideno C₇-C₄₀ y arilalquilideno C₇-C₄₀; preferiblemente X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo R; más preferiblemente X es cloro o un radical alquilo C₁-C₁₀; tal como radicales metilo o etilo;

L es un radical hidrocarburo C₁-C₄₀ divalente que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos o un radical sililideno divalente que contiene hasta 5 átomos de silicio; preferiblemente L es un grupo puente divalente seleccionado de radicales alquilideno C₁-C₄₀, cicloalquilideno C₃-C₄₀, arilideno C₆-C₄₀, alquilarilideno C₇-C₄₀ o arilalquilideno C₇-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos y el radical sililideno que contiene hasta 5 átomos de silicio tales como SiMe₂, SiPh₂; preferiblemente L es un grupo (Z(R''))_n en donde Z es un átomo de carbono o silicio, n es 1 o 2 y R'' es un radical hidrocarburo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; preferiblemente R'' es un radical alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₇-C₂₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; más preferiblemente el grupo (Z(R''))_n es Si(CH₃)₂, SiPh₂, SiPhMe, SiMe(SiMe₃), CH₂, (CH₂)₂ y C(CH₃)₂; incluso más preferiblemente (Z(R''))_n es Si(CH₃)₂.

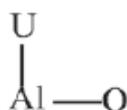
R¹ es un radical hidrocarburo C₁-C₄₀ que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; preferiblemente R¹ es un radical alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; más preferiblemente R¹ es un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, saturado o no saturado;

R², R³, R⁴ y R⁵, iguales o diferentes entre sí, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; o dos grupos R entre R², R³, R⁴ y R⁵ forman un anillo C₄-C₇ que puede estar insaturado o saturado que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16 de la tabla periódica de los elementos; el anillo formado puede portar sustituyentes de hidrocarburo C₁-C₂₀;

b) al menos un alumoxano o un compuesto capaz de formar un catión de alquilmetaloceno.

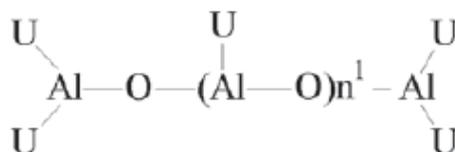
Un ejemplo específico del compuesto de metaloceno a) es dicloruro de rac-dimetilsililbis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-zirconio.

Los alumoxanos se consideran compuestos lineales, ramificados o cíclicos que contienen al menos un grupo del tipo:



en donde los sustituyentes U, iguales o diferentes, son átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, radicales alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₇-C₂₀, que contienen opcionalmente átomos de silicio o germanio, con la condición de que al menos un U es diferente del halógeno.

En particular, los alumoxanos de la fórmula:



pueden utilizarse en el caso de compuestos lineales, en donde n¹ es 0 o un número entero de 1 a 40 y los sustituyentes U se definen como se mencionó anteriormente; o alumoxanos de la fórmula:



pueden utilizarse en el caso de compuestos cíclicos, en donde n² es un número entero de 2 a 40 y los sustituyentes de U se definen como se mencionó anteriormente.

Ejemplos de alumoxanos adecuados son metilalumoxano (MAO), tetra-(isobutil)alumoxano (TIBAO), tetra-(2,4,4-trimetil-pentil)alumoxano (TIOAO), tetra-(2,3-dimetilbutil)alumoxano (TDMBAO) y tetra-(2,3,3-trimetilbutil)alumoxano (TTMBAO).

5 Ejemplos de compuestos capaces de formar un catión de alquilmetaloceno son compuestos de la fórmula D^+E^- , en donde D^+ es un ácido de Bronsted, capaz de donar un protón y reaccionar de manera irreversible con un sustituyente X del metaloceno de la fórmula (I) y E^- es un anión compatible, que es capaz de estabilizar las especies catalíticas activas que se originan de la reacción de los dos compuestos y que es suficientemente lábil para ser retirado por un monómero olefínico. Preferiblemente, el anión E^- comprende uno o más átomos de boro. Más
10 preferiblemente, el anión E^- es un anión de la fórmula BAr_4^- , en donde los sustituyentes Ar que pueden ser idénticos o diferentes son radicales arilo tales como fenilo, pentafluorofenilo o bis(trifluorometil)fenilo. El borato de tetrakis-pentafluorofenilo es un compuesto particularmente preferido, como se describe en WO 91/02012. Más aun, de manera conveniente pueden utilizarse compuestos de la fórmula BAr_3 . Compuestos de este tipo se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 92/00333. Otros ejemplos de compuestos capaces de formar un
15 catión de alquilmetaloceno son compuestos de la fórmula BAr_3P en donde P es un radical pirrol sustituido o no sustituido. Estos compuestos se describen en WO01/62764. Todos estos compuestos que contienen átomos de boro pueden utilizarse en una relación molar entre boro y el metal del metaloceno comprendida entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 10:1; preferiblemente 1:1 y 2:1; más preferiblemente aproximadamente 1:1.

Otras características preferidas para dichos polímeros de propileno preparados con un catalizador en base a metaloceno son:

20 - distribución de peso molecular Mw/Mn más bajo que 4, más preferiblemente más bajo que 3; más preferiblemente más bajo que 2,7;
- pentadas isotácticas (mmmm) medidas con ^{13}C -NMR, más alto que 90%; más preferiblemente más alto que 92%;
- xileno soluble a 25°C por debajo de 2% en peso, más preferiblemente por debajo de 1,6% en peso;
- punto de fusión medido por medio de DSC, más alto que 143°C;

25 La fracción de polipropileno A^{II}) puede ser cualquier homopolímero o copolímero de propileno que tiene un valor de MFR de 0,1 a 30 g/10 min. Por lo tanto dicha fracción A^{II}) puede prepararse con catalizadores convencionales (Ziegler-Natta o en base a metaloceno) en procesos de polimerización convencionales.

Características preferidas para dicha fracción de polipropileno A^{II}) son:

- valores de MFR de 0,5 a 20 g/10 min.;
30 - índice de isotacticidad, en términos de fracción de peso insoluble en xileno a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) más alto o igual a 92%, más preferiblemente más alto o igual a 95%;
- cantidad de comonómeros hasta 9% en moles, más preferiblemente hasta 5% en moles;
- $Mw/Mn > 4$, más preferiblemente $Mw/Mn > 7$ y más preferiblemente $Mw/Mn > 10$;
- resistencia a la fusión, medida a 230°C, más alta que 1,50 cN, en particular varía de 1,60 a 12,00 cN, más
35 preferiblemente de 1,60 a 8,00 cN.

Ejemplos de comonómeros que pueden estar presentes en A^{II}) son los mismos que se definieron previamente para la fracción de polipropileno A^I).

40 Especialmente preferidas para utilizarlas como fracción A^{II}) son composiciones que contienen de 30% a 70% en peso, preferiblemente de 40% a 60% en peso, de una fracción i) que tiene una distribución de peso molecular, en términos de la relación Mw/Mn, de 4 a 9, y de 30% a 70% en peso, preferiblemente de 40% a 60% en peso, de una fracción ii) que tiene una distribución de peso molecular, en términos de la relación Mw/Mn, mayor que 10, siendo dichas fracciones i) y ii) seleccionadas independientemente de homopolímeros de propileno y copolímeros aleatorios del propileno que contiene hasta 5% en moles de etileno y/o α -olefina(s) C₄-C₁₀; refiriéndose dichos porcentajes de i) y ii) a la suma de i) y ii).

45 Dicha fracción ii) también puede utilizarse como fracción A^{II}).

Para obtener homopolímeros y copolímeros de propileno con valores de Mw/Mn de 10 o más, es posible llevar a cabo el proceso de polimerización en dos o más etapas con diferentes cantidades de reguladores de peso molecular (en particular hidrógeno). Ejemplos de dicho tipo de proceso, que se lleva a cabo preferiblemente en fase gaseosa, se divulgan en EP0573862.

50 También es posible (y preferible) preparar dichos homopolímeros y copolímeros con un proceso de polimerización en fase gaseosa llevado a cabo en al menos dos zonas de polimerización interconectadas. Dicho proceso de polimerización se describe en la patente europea EP 782587 y en la solicitud de patente internacional WO00/02929.

El proceso se lleva a cabo en una primera y una segunda zona de polimerización interconectadas a las cuales se alimentan propileno y etileno o propileno y alfa-olefinas en presencia de un sistema catalizador y de la cual se
55 descarga el polímero producido. Las partículas de polímero en crecimiento fluyen a través de la primera de dichas

zonas de polimerización (tubo ascendente) en condiciones de fluidización, dejan dicha primera zona de polimerización e ingresan a la segunda de dichas zonas de polimerización (tubo descendente) a través de las cuales fluyen en una forma densificada bajo la acción de la gravedad, dejan dicha segunda zona de polimerización y se reintroducen en dicha primera zona de polimerización, estableciendo así una circulación del polímero entre las dos zonas de polimerización. En general, las condiciones de rápida fluidización en la primera zona de polimerización se establecen al alimentar la mezcla de gas de monómeros por debajo del punto de reintroducción del polímero en crecimiento en dicha primera zona de polimerización. La velocidad del gas de transporte en la primera zona de polimerización es mayor que la velocidad de transporte en condiciones operativas y está normalmente entre 2 y 15 m/s. En la segunda zona de polimerización, donde el polímero fluye en forma densificada bajo la acción de la gravedad, se alcanzan altos valores de densidad del sólido los cuales alcanzan la densidad aparente del polímero; una ganancia positiva en presión puede obtenerse de este modo a lo largo de la dirección de flujo, de modo que se vuelve posible reintroducir el polímero en la primera zona de reacción sin la ayuda de medios mecánicos. De esta manera, se configura una circulación en "bucle" que se define por el equilibrio de presiones entre las dos zonas de polimerización y por la pérdida de carga introducida en el sistema. Opcionalmente, uno o más gases inertes, tales como nitrógeno o un hidrocarburo alifático, se mantienen en las zonas de polimerización, en tales cantidades que la suma de las presiones parciales de los gases inertes es preferiblemente entre 5 y 80% de la presión total de los gases. Los parámetros operativos tales como, por ejemplo, la temperatura son aquellos que son comunes en los procesos de polimerización de olefina en fase gaseosa, por ejemplo entre 50°C y 120°C, preferiblemente de 70°C a 90°C. El proceso puede llevarse a cabo a una presión operativa de entre 0,5 y 10 MPa, preferiblemente entre 1,5 y 6 MPa. Preferiblemente, los diversos componentes catalizadores se alimentan a la primera zona de polimerización, en cualquier punto de dicha primera zona de polimerización. Sin embargo, también pueden alimentarse en cualquier punto de la segunda zona de polimerización.

En el proceso de polimerización se proporcionan medios que son capaces de prevenir totalmente o parcialmente que la mezcla de gas y/o líquido en el tubo ascendente ingrese del tubo descendente y una mezcla de gas y/o líquido que tiene una composición diferente de la mezcla gaseosa presente en el tubo ascendente se introduce en el tubo descendente. De acuerdo con una realización preferida, la introducción en el tubo descendente, a través de una o más líneas de introducción de dicha mezcla de gas y/o líquido que tiene una composición diferente de la mezcla de gas presente en el tubo ascendente es efectiva para prevenir que la última mezcla ingrese al tubo descendente. La mezcla de gas y/o líquido de diferente composición a ser alimentada al tubo descendente puede alimentarse opcionalmente en forma parcialmente o totalmente licuada. La distribución de peso molecular de los polímeros en crecimiento puede ajustarse de manera conveniente al llevar a cabo el proceso de polimerización en un reactor representado en un diagrama en la Figura 4 de la solicitud de patente internacional W000/02929 y medirse independientemente los comonomeros y reguladores de peso molecular habituales, particularmente hidrógeno, en diferentes proporciones en al menos una zona de polimerización, preferiblemente en el tubo ascendente.

El componente de relleno B) a ser utilizado en las composiciones de la presente invención puede ser orgánico o inorgánico.

Se prefieren las fibras, tanto orgánicas como inorgánicas y los otros rellenos inorgánicos (diferentes de fibras), tales como hojuelas metálicas, hojuelas de vidrio, vidrio molido, esferas de vidrio y rellenos minerales, como talco, carbonato de calcio, mica, wollastonita o silicatos en general, kaolína, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos.

Otro relleno adecuado es harina de madera.

Fibras adecuadas para las presentes composiciones incluyen fibras hechas de vidrio, metal, cerámica, grafito y polímeros orgánicos tales como poliésteres y nylons, por ejemplo, aramidás, en forma de filamento, todos los cuales están disponibles en el mercado.

Son preferidas las fibras de vidrio.

Las fibras de vidrio pueden ser fibras de vidrio cortadas o fibras de vidrio largas o pueden estar en la forma de fibras de filamento continuo, aunque se da preferencia a utilizar fibras de vidrio cortadas, también conocidas como fibras cortas o hebras cortadas.

En general, las fibras de vidrio pueden tener una longitud de 1 a 50 mm.

Las fibras de vidrio cortadas o cortas utilizadas en las composiciones de la presente invención tienen preferiblemente una longitud de 1 a 6 mm, más preferiblemente de 3 a 4,5 mm y un diámetro de 10 a 20 μm , más preferiblemente de 12 a 14 μm .

Como se estableció previamente, las composiciones de polipropileno de la presente invención también pueden comprender un compatibilizante Q).

Un tipo que puede utilizarse son compuestos de bajo peso molecular que tienen grupos polares reactivos, que sirven para hacer los rellenos menos hidrofílicos y de este modo son más compatibles con el polímero. Compuestos adecuados son, por ejemplo, silanos tales como aminosilanos, epoxisilanos, amidosilanos o acrilosilanos.

Sin embargo, los compatibilizantes preferiblemente comprenden un polímero modificado (funcionalizado) y opcionalmente un compuesto de bajo peso molecular que tiene grupos polares reactivos. Polímeros de olefina modificados, en particular homopolímeros y copolímeros de propileno, como copolímeros de etileno y propileno entre

sí o con otras alfa olefinas, son más preferidos, debido a que son altamente compatibles con el componente A) de las composiciones de la presente invención. También pueden utilizarse polietilenos modificados.

En términos de estructura, los polímeros modificados se seleccionan preferiblemente de injerto o copolímeros en bloque.

- 5 En este contexto, se le da preferencia a polímeros modificados que contienen grupos que derivan de compuestos polares, en particular seleccionados de anhídridos ácidos, ácidos carboxílicos, derivados de ácido carboxílico, aminas primarias y secundarias, compuestos hidroxilo, oxazolina y epóxidos y también compuestos iónicos.

- 10 Ejemplos específicos de dichos compuestos polares son anhídridos cíclicos insaturados y sus diésteres alifáticos y los derivados diácidos. En particular, uno puede utilizar anhídrido maleico y compuestos seleccionados de maleatos de dialquilo C₁-C₁₀ lineales y ramificados, fumaratos de dialquilo C₁-C₁₀ lineales y ramificados, anhídrido itacónico, ésteres de dialquilo de ácido itacónico C₁-C₁₀ lineales o ramificados, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y mezclas de los mismos.

Se le da preferencia particular a utilizar polímero de propileno injertado con anhídrido maleico como el polímero modificado.

- 15 El compuesto de bajo peso molecular sirve para acoplar el relleno al polímero modificado y de este modo unirlo de manera segura al componente de polímero de propileno A). Estos son a menudo compuestos bifuncionales, en cuyo caso un grupo funcional puede ingresar en una interacción de unión con el relleno y el segundo grupo funcional puede ingresar en una interacción de unión con el polímero modificado. El compuesto de bajo peso molecular es preferiblemente un amino- o epoxisilano, más preferiblemente un aminosilano.

- 20 Cuando el relleno B) comprende fibras de vidrio, los aminosilanos se unen con los grupos hidroxilo de silano a la fibra de vidrio, mientras que los grupos amino forman un enlace de amida estable, por ejemplo con polipropileno injertado con anhídrido maleico.

Es particularmente ventajoso aplicar el compuesto de bajo peso molecular a las fibras de vidrio antes que se incorporen en la composición.

- 25 El polímero modificado puede producirse de manera simple por extrusión reactiva del polímero, por ejemplo con anhídrido maleico en presencia de generadores de radicales libres (como peróxidos orgánicos), como se divulga por ejemplo en EP0572028.

Cantidades preferidas de grupos que derivan de compuestos polares en los polímeros modificados son de 0,5 a 3% en peso.

- 30 Valores preferidos de MFR para los polímeros modificados son de 50 a 400 g/10 min.

También es posible utilizar una mezcla maestra que comprende los rellenos y el compatibilizante en forma premezclada.

- 35 Las composiciones de poliolefina de acuerdo con la invención se obtienen al fundir y mezclar los componentes y el mezclado se efectúa en un aparato de mezclado a temperaturas en general de 180 a 310°C, preferiblemente de 190 a 280°C, más preferiblemente de 200 a 250°C.

Cualquier aparato y tecnología conocidos pueden utilizarse para este propósito.

Aparatos de mezclado útiles en este contexto son en particular extrusores o amasadoras y se le da preferencia particular a extrusores de doble tornillo. También es posible premezclar los componentes a temperatura ambiente en un aparato de mezclado.

- 40 Se le da preferencia a fundir inicialmente el componente A) y opcionalmente el componente Q) y posteriormente se mezcla el componente B) con la fusión, de modo de reducir la abrasión en el aparato de mezclado y la rotura de la fibra (cuando se utilizan las fibras como relleno).

- 45 Durante la preparación de las composiciones de polipropileno de la presente invención, además de los dos componentes principales A) y B) y posiblemente algunos agentes compatibilizantes Q), es posible introducir aditivos comúnmente empleados en la técnica, tales como agentes estabilizantes (contra el calor, luz, UV), plastificantes, agentes antiestáticos o repelentes al agua.

Características particularmente preferidas para las composiciones de la presente invención son:

- Densidad: de 1,1 a 4 kg/dm³, más preferiblemente 1,1 a 1,8 kg/dm³;
- Módulo de flexión: de 2500 a 19000 MPa, más preferiblemente 5000 a 17000 MPa;
- 50 - Módulo de tensión: 2500 a 20000 MPa, más preferiblemente 5000 a 18000 MPa;
- Charpy sin muesca a 23°C: de 30 a 200 kJ/m², más preferiblemente 35 a 65 kJ/m²;
- Charpy sin muesca a -30°C: de 30 a 150 kJ/m², más preferiblemente 40 a 70 kJ/m²;

ES 2 609 991 T3

- Charpy con muesca a 23°C: de 5 a 200 kJ/m², más preferiblemente de 10 a 20 kJ/m²;
- Charpy con muesca a -30°C: de 5 a 150 kJ/m², más preferiblemente de 10 a 25 kJ/m²;
- Resistencia de tensión a la rotura: de 50 a 150 MPa, más preferiblemente de 80 a 140 MPa;
- Elongación a la rotura: de 1 a 200%, en particular de 1 a 5%;

5 - HDT 1,8 MPa: de 60 a 155°C, más preferiblemente de 135 a 155°C.

Cuando se utilizan rellenos diferentes a fibras de vidrio, las características preferidas para las composiciones de la presente invención son:

- Densidad: de 1,1 a 4 kg/dm³, más preferiblemente 1,1 a 1,9 kg/dm³;
- Módulo de flexión: de 2500 a 14000 MPa, más preferiblemente 5000 a 12000 MPa;
- 10 - Módulo de tensión: 2500 a 14000 MPa, más preferiblemente 5000 a 12000 MPa;
- Charpy sin muesca a 23°C: de 3 a 25 kJ/m², más preferiblemente 4 a 20 kJ/m²;
- Charpy con muesca a 23°C: de 1 a 10 kJ/m², más preferiblemente de 1,5 a 7 kJ/m²;
- Resistencia de tensión a la rotura: de 20 a 60 MPa, más preferiblemente de 20 a 50 MPa.

15 Debido a su equilibrio favorable de propiedades, las composiciones de la presente invención pueden utilizarse en muchas aplicaciones, como artículos de moldeado por inyección, en particular piezas para automóviles, electrodomésticos, muebles o artículos formados en general, en particular láminas, piezas para electrodomésticos, muebles, artículos para el hogar o como mezclas maestras hiperrellenas.

20 En particular, cuando la cantidad de componente B) es particularmente alta, de manera indicativa de 50% a 80% en peso con respecto al peso total de A) y B), las composiciones de la presente invención también pueden utilizarse de manera ventajosa como concentrados, para introducir rellenos en composiciones de polímero, en particular composiciones de poliolefina, al mezclarlas con polímeros adicionales.

Los siguientes ejemplos se proporcionan a efectos ilustrativos pero no limitantes.

Los siguientes métodos analíticos se utilizan para determinar las propiedades indicadas en la descripción y en los ejemplos.

Velocidad de flujo en estado fundido (MFR) ISO 1133 con una carga de 2,16 kg a 230°C;

Viscosidad intrínseca:	Medida en tetrahidronaftaleno a 135° C;
Densidad:	ISO 1183;
Módulo de flexión (secante):	ISO 178 sobre especímenes rectangulares 80x10x4 mm de barras en T ISO527-1 Tipo 1A;
Módulo de tensión (secante):	ISO 527/-1, -2 sobre especímenes Tipo 1A con velocidad de 1 mm/min, rango de 50 mm;
Charpy sin muesca:	ISO 179 (tipo 1, de costado) sobre especímenes rectangulares 80x10x4 mm de barras en T ISO527-1 Tipo 1A;
Charpy con muesca:	ISO 179 (tipo 1, de costado, Muesca A) sobre especímenes rectangulares 80x10x4 mm de barras en T ISO527-1 Tipo 1A;
Resistencia de tensión a la rotura:	ISO 527/-1, -2 sobre especímenes Tipo 1A con velocidad de 50 mm/min, rango de 50 mm;
Elongación a la rotura:	ISO 527/-1, -2 sobre especímenes Tipo 1A con velocidad de 50 mm/min, rango de 50 mm;
HDT (1,80 MPa):	(temperatura de desviación térmica) ISO 75 ^a -1. -2 sobre

especímenes del apartado 6.

Preparación de barra en T (moldeado por inyección)

Los especímenes de prueba se moldean por inyección de acuerdo al Método de prueba ISO 1873-2 (1989).

Determinación de índice de isotacticidad (solubilidad en xileno a temperatura ambiente, en % en peso)

- 5 2,5 g de polímero y 250 cm³ de xileno se introducen en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura se aumenta en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución clara obtenida de este modo se mantiene entonces bajo reflujo y se agita durante 30 minutos adicionales. El matraz cerrado se mantiene entonces durante 30 minutos en un baño de hielo y agua y en un baño de agua termostático a 25°C durante 30 minutos también. El sólido formado de este modo se filtra en papel de rápida filtración. 100 cm³ del líquido filtrado se vierten en un recipiente de aluminio previamente pesado, que se calienta en una placa de calentamiento bajo flujo de nitrógeno, para remover el disolvente mediante evaporación. El recipiente se mantiene entonces en un horno a 80°C al vacío hasta que se obtiene un peso constante. Se calcula entonces el porcentaje en peso del polímero soluble en xileno a temperatura ambiente.

- 15 El porcentaje en peso de polímero soluble en xileno a temperatura ambiente se considera el índice de isotacticidad del polímero. Este valor corresponde básicamente al índice de isotacticidad determinado por extracción con n-heptano en ebullición, que por definición constituye el índice de isotacticidad del polipropileno.

Determinación de la DPM

- 20 Los valores de Mn y Mw se miden mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) a 145°C utilizando un instrumento Alliance GPCV 2000 (Waters) equipado con tres columnas de lecho mixto TosoHaas TSK GMHXL-HT que tienen un tamaño de partícula de 13 µm. Las dimensiones de las columnas son 300 x 7,8 mm. La fase móvil utilizada es 1,2,4-Trichlorobenceno (TCB) destilado al vacío y la tasa de flujo se mantiene a 1,0 ml/min. La solución de muestra se prepara al calentar la muestra en agitación a 145°C en TCB durante dos horas. La concentración es 1 mg/ml. Para prevenir la degradación, se agregan 0,1 g/l de 2,6-diterbutil-p-cresol. Se inyectan 326,5 µL de solución en el conjunto de columnas. Se obtiene una curva de calibración utilizando 10 muestras estándar de poliestireno (EasiCal kit por Polymer Laboratories) con pesos moleculares en el rango de 580 a 7500000; adicionalmente se incluyen otros dos estándares con peso molecular pico de 11600000 y 13200000 del mismo fabricante. Se asume que los valores K de la relación Mark-Houwink son:

$$K = 1,21 \times 10^{-4} \text{ dL/g y } \alpha = 0,706 \text{ para los estándares de poliestireno;}$$

$$K = 1,90 \times 10^{-4} \text{ dL/g y } \alpha = 0,725 \text{ para las muestras de polipropileno;}$$

- 30 $K = 1,93 \times 10^{-4} \text{ dL/g y } \alpha = 0,725 \text{ para las muestras de copolímero de propileno.}$

Se utiliza un ajuste polinomial de tercer orden para interpolar los datos experimentales y obtener la curva de calibración. La adquisición y procesamiento de datos se realizó utilizando Empower 1.0 con opción GPCV por Waters.

Temperatura de fusión

- 35 Determinada por DSC de acuerdo con ISO 3146 con una tasa de calentamiento de 20 K por minuto.

¹³C-NMR (para polímeros de propileno producidos por metaloceno)

- 40 *Análisis de NMR.* Los espectros de ¹³C-NMR de PP se adquieren en un espectrómetro DPX-400 que opera a 100,61 MHz en el modo de transformada de Fourier a 120°C. El pico de pentada de carbono *mmmm* se utiliza como referencia interna a 21,8 ppm y 29,9 ppm respectivamente. Las muestras se disuelven en 1,1,2,2-tetracloroetano-*d*₂ a 120°C con un 8% de concentración p/v en un tubo de 5 mm. Cada espectro se adquiere con un pulso de 90°, 12 segundos de retraso entre los pulsos y CPD (WALTZ 16) para eliminar el acoplamiento 1H-13C. Aproximadamente 2500 aumentos transitorios están almacenados en puntos de datos de 32K utilizando una ventana espectral de 6000 Hz.

- 45 Las alineaciones del espectro PP se realizan de acuerdo con "Selectivity in Propylene Polymerization with Metallocene Catalysts", L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev., 100, 1253, (2000)

El contenido de *mmmm* se obtiene modelando la distribución de pentada experimental con el modelo del sitio enantiomorfo. El contenido de *mmmm* de PP con alto contenido de errores 2,1 (E) y 1,3 (H) se obtiene como:

$$[mmmm] = 100 (\Sigma[\text{CH}_3] - 5[mrrm] - 5[\text{E}] - 5[\text{H}]) / (\Sigma[\text{CH}_3])$$

donde $\Sigma[\text{CH}_3]$ es la suma de todos los grupos CH₃.

- 50 El contenido de los errores 2,1 y 3,1 se obtiene como:

$$[\text{E}] = 100(\text{E}_9 / \Sigma[\text{CH}_2])$$

ES 2 609 991 T3

$$[H]= 100 (0,5 H_2/\Sigma[CH_2])$$

donde E_9 es el pico a 42,14 ppm, H_2 es el pico a 30,82 ppm y $\Sigma[CH_2]$ es la suma de todos los grupos CH_2 .

Resistencia a la fusión

5 El aparato utilizado es un tensiómetro de fusión Toyo-Sieki Seisakusho Ltd. proporcionado con una computadora para el procesamiento de datos. El método consiste en medir la resistencia a la tensión de una hebra de polímero fundido estirada a una velocidad de estiramiento específica. En particular, el polímero a evaluar se extrude a 230°C a 0,2 mm/min a través de un troquel con un agujero capilar de 8mm de largo y 1mm de diámetro. La hebra que sale se estira entonces, al utilizar un sistema de poleas de tracción, a una aceleración constante de 0,0006 m/sec², midiendo la tensión hasta el punto de quiebre. El aparato registra los valores de tensión de la hebra en función del estiramiento. La resistencia a la fusión corresponde a la tensión de fusión en la rotura del polímero.

Ejemplos 1 a 15 y Ejemplos comparativos 1 a 3

Los siguientes materiales se utilizan como componentes A), B) y Q).

Componente A)

15 PP-1: Homopolímero de propileno, con MFR de 2300 g/10 min, Mw/Mn de 2,6 e índice de isotacticidad en xileno a temperatura ambiente de 98,5% (pentadas isotácticas (mmmm) mayores que 92%), temperatura de fusión de DSC de 146°C, viscosidad intrínseca de 0,47 dl/g, en forma de granulados;

PP-2: Homopolímero de propileno, con MFR de 12 g/10 min, Mw/Mn de 5,4 e índice de isotacticidad de 96,7%, en forma de granulados;

20 PP-3: Copolímero de propileno, que contiene 1,6% en peso de etileno, con MFR de 3 g/10 min, Mw/Mn de 19,2 e índice de isotacticidad de 96%, en forma de granulados;

PP-4: Homopolímero de propileno, con MFR de 550 g/10 min, Mw/Mn de 2,3 e índice de isotacticidad en xileno a temperatura ambiente de 98,7% (pentadas isotácticas (mmmm) mayores que 92%), temperatura de fusión de DSC de 145,3°C, viscosidad intrínseca de 0,69 dl/g, en forma de granulados;

25 PP-5: Homopolímero de propileno, con MFR de 2,5 g/10 min, Mw/Mn de 8,4 y resistencia a la fusión de 6,74 cN, en forma de granulados;

PP-1 se obtiene con un sistema de catalizador preparado como se describe en PCT/EP2004/007061 al utilizar cloruro de rac-dimetilsililbis(2-metil-4,5-benzo-indenil)-zirconio.

30 El sistema del catalizador en la forma de lodo catalizador obtenido como se describe en PCT/EP2004/007061 se alimenta en un recipiente de precontacto en el cual se diluye con aproximadamente 5 (Kg/h) de propano. Desde el recipiente de precontacto el sistema del catalizador se alimenta a un bucle de prepolimerización en el cual se alimenta propileno al mismo tiempo. La temperatura de prepolimerización es de 45°C. El tiempo de residencia del catalizador en el bucle de prepolimerización es 8 minutos. El catalizador prepolimerizado obtenido en el bucle de prepolimerización se alimenta entonces continuamente en un reactor en bucle en el cual se alimenta propileno a una tasa de 340 Kg/h. La temperatura de polimerización es de 70°C. El polímero se descarga del reactor en bucle, se separa del monómero sin reaccionar y se seca. La MFR del producto se controla por la alimentación de hidrógeno, que se ajustará para conseguir la MFR requerida del polímero. En el caso de PP-1 la concentración de hidrógeno es de 1080 ppm.

PP-4 se prepara de la misma manera que PP-1 con la diferencia que el propileno se alimenta a una tasa de 329 Kg/h y la alimentación de hidrógeno es 550 ppm.

40 Componente B)

GF: Fibras de vidrio White ECS O3T 480 (Nippon Electric Glass Company Ltd), con longitud de fibra de 3 mm y diámetro de 13 µm.

Componente Q)

45 PP-MA: Homopolímero de propileno injertado con anhídrido maleico (MA), con MFR de 115 g/10 min y contenido de MA de 1% en peso (Polybond 3200, comercializado por Chemtura).

El componente A) también contiene aproximadamente 0,3% en peso de aditivos antioxidantes convencionales. En el Ejemplo 13 también contiene 300 ppm en peso de azul de ftalocianato (PV-Echtblau 2GL SP, Clariant). En el Ejemplo 14 también contiene 0,18% en peso de 3,4-dimetilbencilideno sorbitol Millad 3988.

50 La composición se prepara mediante extrusión, utilizando un extrusor de doble tornillo, modelo Werner&Pfleiderer ZSK40SC.

Esta línea tiene una duración de proceso de aproximadamente 43 L/D y se proporciona con alimentadores gravimétricos. Los Componentes A) y Q) se alimentan en el primer cilindro y el componente B) se alimenta en el quinto cilindro, a través de alimentación lateral forzada.

ES 2 609 991 T3

Una placa de troquel de hebra con baño de enfriamiento y cortadora de hebra Scheer SGS100 se utiliza para formar granulados; desgasificación en vacío (cilindro No. 8) también se aplica a gases de extracción y productos de descomposición.

Condiciones de ejecución:

- 5 Velocidad del tornillo: 200 rpm;
 Capacidad: 50-60 kg/h;
 Temperatura del cilindro: 200-220°C.

Las propiedades finales de la composición obtenida de este modo se indican en las Tablas I a V, junto con las cantidades relativas de los componentes.

10 Tabla I

Ejemplo No.	1	2	3	4
COMPONENTES (% en peso)				
PP-1	17,6	23,75	23,75	15,9
PP-2	17,6	23,75	-	15,8
PP-3	17,6	-	23,75	15,8
GF	45	50	50	50
PP-MA	2,2	2,5	2,5	2,5
A)	55	50	50	50
B)	45	50	50	50
A ^I)	32	47,5	47,5	31,8
A ^{II})	64	47,5	47,5	63,2
Q)	4	5	5	5
i)	50	100	-	50
ii)	50	-	100	50
PROPIEDADES				
Densidad (kg/dm ³)	1,275	1,334	1,333	1,330
MFR (dg/min)	5,3	14,6	6	6,5
Módulo de flexión (MPa)	10090	11630	11370	11470
Módulo de tensión (MPa)	10440	12010	12100	12110
Charpy sin muesca a 23°C (kJ/m ²)	61,2	51	63,8	56,4
Charpy sin muesca a -30°C (kJ/m ²)	67,5	52	68,9	61
Charpy con muesca a 23°C (kJ/m ²)	13	13,7	13,8	13
Charpy con muesca a -30°C (kJ/m ²)	16,8	18,1	17,9	19
Resistencia de tensión a la rotura (MPa)	121,1	127	130	129
Elongación a la rotura (%)	2,5	1,8	2,4	1,9
HDT 1,82 N (°C)	150	148	146	149

Tabla II

Ejemplo No.	5	6	7
COMPONENTES (% en peso)			
PP-1	14	14,1	12,34

ES 2 609 991 T3

PP-2	15,8	14,1	12,33
PP-3	17,7	14,1	12,33
GF	50	55	60
PP-MA	2,5	2,7	3
A^I)	50	45	40
B)	50	55	60
A^I)	28	31,3	30,8
A ^{II})	67	62,7	61,7
Q)	5	6	7,5
i)	47,2	50	50
ii)	52,8	50	50
PROPIEDADES			
Densidad (kg/dm ³)	1,335	1,404	1,453
MFR (dg/min)	5,9	4,7	3,4
Módulo de flexión (MPa)	11360	12500	14080
Módulo de tensión (MPa)	12150	12960	14250
Charpy sin muesca a 23°C (kJ/m ²)	57,2	49,4	46
Charpy sin muesca a -30°C (kJ/m ²)	61	57	49
Charpy con muesca a 23°C (kJ/m ²)	13,1	12,7	12,2
Charpy con muesca a -30°C (kJ/m ²)	19,3	19	18,5
Resistencia de tensión a la rotura (MPa)	126,6	126,3	122
Elongación a la rotura (%)	2,2	1,7	1,7
HDT 1,82 N (°C)	148	149,2	148

Tabla III

Ejemplo No.	8	9	10	11
COMPONENTES (% en peso)				
PP-1	35,5	12,8		18,5
PP-4			18,5	
PP-3	12	34,2	18,5	-
PP-5	-	-		18,5
GF	50	50	60	60
PP-MA	2,5	3	3	3
A)	50	50	40	40
B)	50	50	60	60
A ^I)	71	25,6	46,25	46,25
A ^{II})	24	68,4	46,25	46,25

ES 2 609 991 T3

Q)	5	6	7,5	7,5
PROPIEDADES				
Densidad (kg/dm ³)	1,330	1,331	1,469	1,476
MFR (dg/min)	6,2	1,3	4,6	10,2
Módulo de flexión (MPa)	11250	11130	14350	13770
Módulo de tensión (MPa)	12020	11800	14570	13890
Charpy sin muesca a 23°C (kJ/m ²)	59	62	52	55
Charpy son muesca a -30°C (kJ/m ²)	61	65	54	52
Charpy con muesca a 23°C (kJ/m ²)	13,8	13,7	13,4	13,6
Charpy con muesca a -30°C (kJ/m ²)	17,4	18,1	21	20
Resistencia de tensión a la rotura (MPa)	129	127	131	120
Elongación a la rotura (%)	2,2	2,5	2	1.2
HDT 1,82 N (°C)	146	147	150	148

Tabla IV

Ejemplo No.	12	13	14	15
COMPONENTES (% en peso)				
PP-1	18,5	18,5	18,5	15,85
PP-2	18,5	-	-	-
PP-3	-	18,5	18,5	15,85
GF	60	60	60	65
PP-MA	3	3	3	3,3
A)	40	40	40	35
B)	60	60	60	65
A ^I)	46,25	46,25	46,25	45,29
A ^{II})	46,25	46,25	46,25	45,29
Q)	7,5	7,5	7,5	9,42
PROPIEDADES				
Densidad (kg/dm ³)	1,470	1,476	1,475	1.557
MFR (dg/min)	9,9	5,9	6,8	3.8
Módulo de flexión (MPa)	14110	14420	14350	15050
Módulo de tensión (MPa)	14200	14630	14750	16060
Charpy sin muesca a 23°C (kJ/m ²)	43	45	44	40
Charpy sin muesca a -30°C (kJ/m ²)	46	47	47	41
Charpy con muesca a 23°C (kJ/m ²)	13,1	12,7	13,7	12,4
Charpy con muesca a -30°C (kJ/m ²)	21	22	21	21,5
Resistencia de tensión a la rotura (MPa)	121	127	130	121

ES 2 609 991 T3

Elongación a la rotura (%)	1,7	2,2	2	1,6
HDT 1,82 N (°C)	150	148	148	150

Tabla V

Ejemplo comparativo No.	1	2	3
COMPONENTES (% en peso)			
PP-1	47,5	-	-
PP-2	-	58	47,5
GF	50	40	50
PP-MA	2,5	2	2,5
A)	50	60	50
B)	50	40	50
PROPIEDADES			
Densidad (kg/dm ³)	1,318	1,217	1,336
MFR (dg/min)	150	3	2,6
Módulo de flexión (MPa)	11120	8270	10850
Módulo de tensión (MPa)	11320	8890	11410
Charpy sin muesca a 23°C (kJ/m ²)	57	59,5	46,5
Charpy sin muesca a -30°C (kJ/m ²)	51	63	55
Charpy con muesca a 23°C (kJ/m ²)	12,7	13,7	12
Charpy con muesca a -30°C (kJ/m ²)	17	16,1	18,3
Resistencia de tensión a la roturak (MPa)	123,8	116	122
Elongación a la rotura (%)	1,4	2,4	2,1
HDT 1,82 N (°C)	143	151	152

Pruebas adicionales

- 5 En algunos de los materiales descritos anteriormente, las propiedades de flexión, impacto y tensión también se miden de acuerdo con los siguientes métodos de ASTM.

Módulo de flexión (MPa): ASTM D 790;

Resistencia a la flexión (MPa): ASTM D 790;

Izod con muesca a 23°C (J/m): ASTM D 256A;

- 10 Izod con muesca a -30°C (J/m): ASTM D 256A;

Resistencia a la tensión (MPa): ASTM D 638;

Elongación a la rotura (%): ASTM D 638.

Los resultados se indican en la Tabla VI, en donde los materiales evaluados se identifican a modo de referencia a los ejemplos previamente descritos.

- 15 Tabla VI

Ejemplo No.	Comp. 2	3	4	7	15
PROPIEDADES					
Módulo de flexión (MPa)	8480	11310	11420	14100	15450
Resistencia a la flexión (MPa)	168	192	177	165	183

ES 2 609 991 T3

Izod con muesca a 23°C (kJ/m ²)	98,5	129	130	116	107
Izod con muesca a -30°C (kJ/m ²)	125	139	144	140	134
Resistencia a la tensión (MPa)	116	115	123	118	98
Elongación a la rotura (%)	2,8	1,5	2	1,6	1,5

Prueba de flujo en espiral

5 Se utiliza un molde de flujo en espiral sin fin de una sola cavidad con 2,5 mm de profundidad y las composiciones del Ejemplo 3 y Ejemplo comparativo 2 se inyectan a una temperatura de fusión constante de 230°C, a diferentes presiones de inyección (2, 4, 6, 8, 10 MPa).

La máquina de moldeado por inyección fue Sandretto Model 190 con una fuerza de sujeción de 190 toneladas; la temperatura del molde es 40°C.

En estas condiciones, para cada presión por inyección, se mide la longitud de la trayectoria del flujo expresada en milímetros, lo cual es proporcional a la fluidez del material.

10 Los resultados se indican en la siguiente Tabla VII.

Tabla VII

	2 MPa	4 MPa	6 MPa	8 MPa	10 MPa
Ej. 3: longitud de la trayectoria del flujo	220	520	730	930	1120
Ej. comp. 2: longitud de la trayectoria del flujo	80	260	425	600	720

Como se muestra en la tabla anterior, la composición del Ejemplo 3 presenta una longitud de flujo en espiral mucho más alta con respecto a la composición del Ejemplo comparativo 2.

15 Esto significa que las composiciones de la invención pueden rellenar más fácilmente las cavidades de molde, incluso aquellas con diseño complejo, permitiendo reducir la presión de moldeo por inyección, con menos problemas de alabeo y reducir las cantidades de ciclo de moldeado con una ventaja económica en términos de productividad.

Módulo de flexión y resistencia a la flexión a 80°C (ISO 178)

Se evalúan las composiciones del Ejemplo 3 y Ejemplo comparativo 2.

20 Los resultados se indican en la siguiente Tabla VIII.

Tabla VIII

	Módulo de flexión (80°C) (MPa)	Resistencia a la flexión (80°C) (MPa)
Ejemplo 3	6820	158
Ej. comparativo 2	4960	137

25 De los resultados indicados anteriormente está claro que las composiciones de la invención son adecuadas para moldear piezas bajo el capó en la industria automovilística para aplicaciones que requieren propiedades mecánicas destacadas también a temperaturas altas.

Deformaciones de tensiones

La prueba se lleva a cabo de acuerdo con ISO 899 sobre especímenes de barra en T ISO (lo mismo que para el módulo de tensión, ISO 527- tipo 1A). Las condiciones de prueba son:

- Temperatura: 105°C;

30 - Carga: 17 MPa.

Los resultados se indican en la siguiente Tabla IX.

Un tiempo para la fractura más prolongado y una deformación para la fractura más baja son valores que indican una resistencia a la deformación más fuerte (resistencia a la fatiga).

Tabla IX

	Tiempo para la fractura (horas)	Deformación a la fractura (%)
Ejemplo 3	59,5	1,45
Ej. comparativo 2	41,5	2,13

Ejemplos 16 a 19 y Ejemplo comparativo 4

5 Las composiciones rellenas se preparan al extrudir los mismos materiales de polímero PP-1, PP-2, PP-3 y PP-4 utilizados en los ejemplos previos (componente A), con un componente B) seleccionado de:

- Talco Luzenac HAR T84 (proveedor Luzenac), en polvo blanco a gris, densidad aparente = 0,65 g/ml y con más de 50% en peso de partículas que tienen un tamaño menor que 11,5 µm y residuo de corte superior de tamaño de partícula en 40 µm de menos de 2% en peso;

10 - Talco HM05 (proveedor IMI Fabi S.p.A) en polvo blanco fino según inspección visual, con una densidad compactada = 0,31 g/ml y con más de 95% en peso de partículas que tienen un tamaño de menos de 5 µm; y

- Carbonato de calcio Omyacarb 2T-UM (proveedor Omya S.p.A.) en polvo blanco, con contenido de Fe₂O₃ de menos de 0,03% en peso, y con más de 32% en peso de partículas que tienen un tamaño de menos de 2 µm y menos de 0,05% en peso de partículas que tienen un tamaño de más de 45 µm.

15 La extrusión se lleva a cabo en un extrusor de único tornillo, amasadora Buss modelo MDK70 con tornillo de 70 mm de diámetro, 17 L/D duración del proceso.

El componente A) se alimenta a través del primer puerto de alimentación mientras que el componente B) se alimenta preferiblemente a través de dos puertos de alimentación vertical en la fase de fusión.

Los parámetros operativos son los siguientes:

Velocidad del tornillo: 270 rpm;

20 Capacidad: 50-60 kg/h;

Temperatura del cilindro: 200 - 230°C.

Una placa de troquel de hebra con baño de enfriamiento y cortadora de hebra se utiliza para formar granulados; la desgasificación al vacío también se aplica a gases de extracción y productos de descomposición.

25 Las propiedades finales de las composiciones obtenidas de este modo se indican en la Tabla X, junto con las cantidades relativas de los componentes.

La prueba de flujo en espiral se lleva a cabo como se describió previamente.

Tabla X

Ejemplo No.	16	17	18	19	Comp. 4
COMPONENTES (% en peso)					
PP1	25		27	13	
PP2		40	13		50
PP3	25			7	
PP4		20			
Talco Luzenac HAR T84	50		60		50
Talco HM05C		40			
Carbonato de calcio Omyacarb 2T UM				80	
A)	50	60	40	20	50
B)	50	40	60	80	50
A ^I)	50	33,3	67,5	35	
A ^{II})	50	66,7	32,5	35	
PROPIEDADES					

ES 2 609 991 T3

MFR (dg/min)	8,6	22,8	1,8	82	2,8
Densidad (kg/dm ³)	1,36	1,244	1,514	1,82	1,362
Módulo de flexión (MPa)	8200	5400	10100	7200	7450
Módulo de tensión (MPa)	7500	5170	9600	6650	7100
Charpy sin muesca a 23°C (kJ/m ²)	10	13	3,4	3,4	9,5
Charpy con muesca a 23°C (kJ/m ²)	1,9	1,5	1,2	1,1	1,6
Resistencia de tensión a la rotura (MPa)	39	37	31	20	38
Elongación a la rotura (%)	1,5	2,2	1,3	1	1,3
Longitud de flujo en espiral a 2 MPa (mm)	430				250
Longitud de flujo en espiral a 4 MPa (mm)	830				520
Longitud de flujo en espiral a 6 MPa (mm)	1090				670
Longitud de flujo en espiral a 8 MPa (mm)	1355				870
Longitud de flujo en espiral a 10 MPa (mm)	1630				1110

REIVINDICACIONES

1. Composiciones de poliolefina rellenas que comprenden:
 - A) de 20% a 80% en peso de un componente de polipropileno;
 - B) de 20% a 80% en peso de un relleno;
- 5 en donde los porcentajes de A) y B) hacen referencia a la suma de A) y B), y A) se selecciona de las siguientes composiciones:
 - a) una composición de polipropileno que contiene de 20% a 80% en peso de una fracción de polipropileno A^I) que tiene un valor de velocidad de flujo en estado fundido (MFR^I) de 500 a 2500 g/10 min, y de 20% a 80% en peso de una fracción de polipropileno A^{II}) que tiene un valor de velocidad de flujo en estado fundido (MFR^{II}) de 0,1 a 30 g/10 min., haciendo referencia dichos porcentajes de A^I) y A^{II}) a la suma de A^I) y A^{II}); o
 - b) una composición de polipropileno que contiene de 15% a 72% en peso de una fracción de polipropileno A^I) que tiene un valor de velocidad de flujo en estado fundido (MFR^I) de 500 a 2500 g/10 min, de 15% a 70% en peso de una fracción de polipropileno A^{II}) que tiene un valor de velocidad de flujo en estado fundido (MFR^{II}) de 0,1 a 30 g/10 min., y de 0,5% a 15% en peso de un compatibilizador Q), haciendo referencia dichos porcentajes de A^I), A^{II}) y Q) a la suma de A^I), A^{II}) y Q);
- 15 siendo dichas fracciones A^I) y A^{II}) seleccionadas independientemente de homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno aleatorios que contienen hasta 5% en moles de etileno y/o α -olefina(s) C₄-C₁₀; siendo todos los valores de velocidad de flujo en estado fundido medidos de acuerdo con ISO 1133 con una carga de 2,16 kg a 230°C.
- 20 2. Las composiciones de la reivindicación 1, en donde los valores de MFR^I de la fracción de polipropileno A^I) se obtienen sin tratamientos de degradación.
3. Las composiciones de la reivindicación 1, en donde los homopolímeros y copolímeros de propileno de la fracción de polipropileno A^I) se obtienen directamente en polimerización en presencia de un catalizador en base a metaloceno.
- 25 4. Las composiciones de la reivindicación 1, en donde los homopolímeros y copolímeros de propileno de la fracción de polipropileno A^I) tienen una distribución de peso molecular, en términos de la relación Mw/Mn, de menos de 4.
5. Las composiciones de la reivindicación 1, en donde los homopolímeros y copolímeros de propileno de la fracción de polipropileno A^{II}) tienen una distribución de peso molecular, en términos de la relación Mw/Mn, de más de 10.
- 30 6. Las composiciones de la reivindicación 1, en donde la fracción de polipropileno A^{II}) contiene de 30% a 70% en peso de una fracción i) que tiene una distribución de peso molecular, en términos de la relación Mw/Mn, de 4 a 9, y de 30% a 70% en peso de una fracción ii) que tiene una distribución de peso molecular, en términos de la relación Mw/Mn, mayor que 10, siendo dichas fracciones i) y ii) seleccionadas independientemente de homopolímeros de propileno y copolímeros aleatorios del propileno que contiene hasta 5% en moles de etileno y/o α -olefina(s) C₄-C₁₀; refiriéndose dichos porcentajes de i) y ii) a la suma de i) y ii).
- 35 7. Las composiciones de la reivindicación 1, en donde el relleno B) se selecciona de rellenos inorgánicos y fibras o sus combinaciones.
8. Las composiciones de la reivindicación 1, en donde el relleno B) se compone esencialmente de fibras de vidrio y el componente de polipropileno A) tiene la composición b).
9. Las composiciones de la reivindicación 1, en donde el relleno B) se compone esencialmente de un relleno mineral y el componente de polipropileno A) tiene la composición a).
- 40 10. Uso de las composiciones de la reivindicación 1 para producir artículos mediante moldeado por inyección, extrusión o termoformado.
11. Uso de las composiciones de la reivindicación 1 como concentrados..