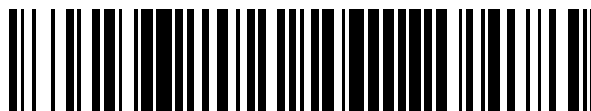


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 137**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/00** (2006.01)

**B29C 45/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2014 PCT/EP2014/063236**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15000738**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2014 E 14732554 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 3017003**

54 Título: **Composiciones de propileno que contienen rellenos de fibra de vidrio**

30 Prioridad:

**05.07.2013 EP 13175408**

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

**11.09.2017**

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)**

**Via Soperga 14/A**

**20127 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**KÖHLER, RAINER;**

**GRAZZI, MICHELE;**

**ROHRMANN, JÜRGEN y**

**PELLEGATTI, GIAMPAOLO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 632 137 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 propileno que contienen rellenos de fibra de vidrio

La presente invención se relaciona con composiciones de polipropileno que contienen rellenos de fibra de vidrio con un mejor equilibrio de propiedades mecánicas.

- 5 En particular, las composiciones de la presente invención tienen una rigidez relativamente mayor y fuerza tensil que no comprometen las propiedades de impacto o aún mejoran el impacto a temperaturas bajas, sin perjuicio de la presencia de cantidades significativamente más bajas de rellenos, asociados con una reducción de densidad muy favorable.
- 10 Típicamente existe entre un 20 y un 80% en peso de compuesto de poliolefina termoplástica reforzada con fibra de vidrio para el moldeo por inyección en el segmento automotriz diseñado para aplicaciones estéticas interiores del automóvil. Estos materiales suelen estar dirigidos a háptica táctil suave, una superficie mate, una amortiguación muy sólida con una rigidez alta y una resistencia al rayado excelente. Los componentes decorativos para diseños de interiores, por ejemplo, en autos o aviones y partes externas del auto son una aplicación típica de dichos termoplásticos.
- 15 US 6441094 divulga composiciones de poliolefina resistentes al impacto que comprenden dos fracciones poliméricas con índices de fluidez (matriz bimodal) y una fase gomosa formada por un copolímero de etileno elastomérico. La composición de poliolefina en US 6441094 presenta un equilibrio único de procesamiento y propiedades mecánicas y ópticas y son particularmente adecuadas para partes de moldeo por inyección.
- 20 EP2121829, EP2092004, EP2092015 divulgan el uso de polímeros de polipropileno de índice de fluidez alta también en mezcla con otros termoplásticos, elastómeros de olefina o plastómeros y rellenos de fibra de vidrio dirigido a lograr un mejor equilibrio de procesamiento y propiedades mecánicas. Las composiciones tienen valores relativamente altos de índice de fluidez, sin perjuicio de la presencia de cantidades significativas y aún muy altas de rellenos y/o pigmentos. En particular, las composiciones de EP209015 divulgan la adición de componentes elastoméricos que incluyen termoplásticos heterofásicos.
- 25 La industria automotriz impone requisitos cada vez más estrictos para partes terminadas. Sería deseable diseñar un nuevo material compuesto para artículos moldeados que retienen o mejoran las ventajas de las mezclas de técnica anterior, notablemente el equilibrio entre la rigidez y el impacto, sin deteriorar su procesamiento y encogimiento. Se desea obtener una formulación particular con densidad baja que cumpla con el requisito de peso liviano.
- 30 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es una composición que tiene un índice de fluidez, medido de conformidad con la norma ISO 1133 con una carga de 2,16 kg, a 230°C (en adelante MFR) de entre 2 y 100 g/10min., preferentemente entre 2 y 20 g/10min., que comprende:
- A) entre un 30 y un 60% en peso, preferentemente entre un 40 y un 55% en peso de composición de poliolefina que comprende (todas las cantidades porcentuales son en peso):
- 35 a) entre un 10 y un 50%, preferentemente entre un 20 y un 40%, más preferentemente entre un 25 y un 35%, de un copolímero de propileno con uno o más comonomeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas CH<sub>2</sub>=CHR donde R es un alquilo con 2 a 8 carbonos, donde el copolímero contiene entre un 1 y un 8%, preferentemente entre un 1 y un 5% de comonomeros, en particular entre un 1 y un 4,5% cuando el comonomero es etileno;
- 40 b) entre un 50 y un 90%, preferentemente entre un 65 y un 75% de un copolímero de etileno y (i) propileno u (ii) otras alfa-olefinas CH<sub>2</sub>=CHR, donde R es un radical alquilo con 2 a 8 carbonos, o (iii) una combinación de estos opcionalmente con cantidades menores de un dieno, que contiene entre un 50 y un 80% en particular entre un 55 y un 75% de etileno;
- 45 donde la relación en peso B/XS del contenido B del componente de copolímero (B) y la fracción XS soluble en xileno a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), ambos (B y XS) referidos al peso total de (A) + (B), es de 1,5 o menos, preferentemente, 1,4 o menos, en particular entre 1,5 o 1,4 y 0,8, y la viscosidad intrínseca [η] de dicha fracción XS es de 3 dl/g o más, preferentemente entre 3,5 y 7 dl/g.
- B) entre un 5 y un 30% en peso, preferentemente entre un 10 y un 20% en peso de relleno de fibra de vidrio;
- C) entre un 0 y un 5%, preferentemente entre un 0,5 y un 3% en peso de un compatibilizador;
- 50 D) entre un 10 y un 40% en peso, preferentemente, entre un 15 y un 35% en peso de un componente de polipropileno seleccionado de homopolímeros de propileno, copolímeros de propileno que contienen hasta un 5% en moles de etileno y/o alfa-olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> y combinaciones de dichos homopolímeros y copolímeros.
- La cantidad total de etileno copolimerizado es preferentemente entre un 30% y un 65% en peso, más preferentemente entre un 40% y un 60% en peso, en particular, entre un 40% y un 55% en peso.

El componente de la composición (A) presenta típicamente al menos un pico de fusión, determinado mediante DSC, a una temperatura mayor que 120°C, pero igual o menor que 150°C, en particular entre 135 y 148°C.

5 El índice de fluidez, medido de conformidad con la norma ISO 1133, con una carga de 2,16 kg a 230°C del componente de polipropileno D) oscila generalmente entre 0,3 y 2500g/10min., preferentemente entre 70 y 2500g/10 min., más preferentemente entre 500 y 2500 g/10 min., más preferentemente entre 1200 y 2500 g/10min.

El componente A) tiene, preferentemente, una o más de las siguientes características:

- Valores de brillo iguales o menores que un 15%, más preferentemente iguales o menores que un 10%, en particular iguales o menores que un 5% (medidos a 45°C de conformidad con ASTM D523 en láminas extruidas de 1 mm);
- 10 – Valores de brillo iguales o menores que un 80%, más preferentemente iguales o menores que un 50%, en particular iguales o menores que un 40% (medidos a 60°C de conformidad con ASTM D2457 o placas de moldeo por inyección de un 1 mm de espesor);
- Los valores de borde A iguales o menores que 90, preferentemente entre 80 y 90;
- Los valores de borde D iguales o menores que 35, preferentemente entre 35 y 15;
- 15 – Los valores de MFR, medidos de conformidad con la norma ISO 1133 con una carga de 2,16 kg a 230°C, de entre 0,01 y 10g/10 min., más preferentemente entre 0,05 y 5 g/10 min.;
- El módulo de flexibilidades igual o menor que 200 MPa, más preferentemente entre 50 y 150 MPa;
- Tensión de rotura: 5-25 MPa;
- Elongación de rotura: mayor que un 400%;
- 20 – Sustancialmente sin blanqueamiento (borrón) cuando se inclina una placa de 1 mm de espesor;
- Cantidad de fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (XS) de entre un 40 y un 70% en peso, más preferentemente entre un 45 y un 65% en peso, referida al peso total de (A);
- Índice de isotacticidad (II) del componente (a) igual o mayor que un 90%.

25 El componente A) se puede producir mediante procesos de polimerización llevados a cabo en presencia de catalizadores Ziegler-Natta esteroespecíficos soportados en dihaluros de magnesio, de conformidad con el proceso y las condiciones descritas en WO2007/042375.

Se prefieren particularmente las composiciones que tienen menos que un 20% en peso de componente B) que tiene baja densidad, preferentemente una densidad igual o menor que 1 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente entre 0,995 y 1,000 g/cm<sup>3</sup>;

30 El componente de relleno B) que se utilizará en las composiciones de la presente invención son fibras hechas de vidrio. Las fibras de vidrio pueden ser fibras de vidrio cortadas o largas, o pueden tener la forma de fibras filamentosas continuas, aunque se prefiere utilizar fibras de vidrio cortadas, también denominadas fibras de vidrio cortas o hebras picadas.

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

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

Como se indicó previamente, las composiciones de polipropileno de la presente invención también pueden comprender un compatibilizador C).

40 Un tipo que se puede utilizar son compuestos de bajo peso molecular que tienen grupos polares reactivos, que sirven para crear rellenos y pigmentos menos hidrófilos y por lo tanto más compatibles con el polímero. Los compuestos adecuados son, por ejemplo, silanos como aminosilanos, epoxisilanos, amidosilanos o acrisilanos.

45 Sin embargo, los compatibilizadores comprenden, preferentemente, un polímero modificado (funcionalizado) y opcionalmente un compuesto de bajo peso molecular que tiene grupos polares reactivos. Se prefieren polímeros de olefina, modificados, en particular homopolímeros y copolímeros de propileno, como copolímeros de etileno y propileno entre sí o con otras alfa olefinas, dado que son altamente compatibles con el componente polimérico de las composiciones de la presente invención. También se puede utilizar polietileno modificado.

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

5 En este contexto, se prefieren los 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, oxazolona y epóxidos y también compuestos iónicos.

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

Se prefiere particularmente el uso de 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 por ende unirlos de manera segura a los componentes de polímero de propileno. Se tratan generalmente de compuestos bifuncionales, en cuyo caso un grupo funcional puede ingresar a la interacción de unión con el relleno y el segundo grupo funcional puede ingresar a una interacción de unión con el polímero modificado. El compuesto de bajo peso molecular es preferentemente un amino o epoxisilano, más preferentemente un aminosilano.

Los aminosilanos enlazan los grupos hidroxilo silano con fibra de vidrio, mientras que los grupos amino forman un enlace amida estable, por ejemplo con polipropileno injertado con anhídrido maleico.

20 Es particularmente ventajoso aplicar el compuesto de bajo peso molecular a las fibras de vidrio antes de incorporarlas a la composición. El polímero modificado puede producirse de manera simple mediante extrusión reactiva del polímero, por ejemplo con anhídrido maleico en presencia de generadores radicales libres (como peróxidos orgánicos), como se divulga, por ejemplo en EP0572028.

25 Las cantidades preferidas de grupos que derivan de compuestos polares en los polímeros modificados oscilan entre un 0,5 y un 3% en peso.

Los valores preferidos de MFR para los polímeros modificados oscilan entre 50 y 400 g/10 min.

También es posible utilizar un concentrado de color que comprende los rellenos y el compatibilizador en forma premezclada.

30 El componente D) es preferentemente un componente de índice de fluidez alto. El valor de MFR de D) puede derivar de la mezcla de varios homopolímeros y/o copolímeros de propileno con valores de MFR diferentes.

En dicho caso, el valor de MFR para D) puede determinarse fácilmente, sobre la base de las cantidades y los valores de MFR de los polímeros simples, mediante la correlación conocida entre MFR de una composición de poliolefina y el MFR de los componentes independientes que, por ejemplo, en el caso de dos componentes poliméricos D<sup>1</sup> y D<sup>2</sup>, se pueden expresar de la siguiente manera:

$$35 \quad 1n \text{ MFR}^D = [W_D^1 / (W_D^1 + W_D^2)] \times 1n \text{ MFR}^1 + [W_D^2 / (W_D^1 + W_D^2)] \times 1n \text{ MFR}^2$$

Donde W<sub>D</sub><sup>1</sup> y W<sub>D</sub><sup>2</sup> representan el peso de los componentes D<sup>1</sup>) y D<sup>2</sup>) respectivamente, mientras que MFR<sup>D</sup> representa el valor calculado de MFR para D) y MFR<sup>1</sup> y MFR<sup>2</sup> representan el MFR de los componentes D<sup>1</sup>) y D<sup>2</sup>) respectivamente.

40 Cuando se utilizan las combinaciones (mezclas) de dichos homopolímeros y/o copolímeros de propileno como componente de polipropileno D), puede ser ventajoso mezclar al menos dos homopolímeros y/o copolímeros con diferentes valores de MFR, donde la diferencia es de al menos 3 g/10 min., preferentemente de al menos 10 g/10min.

45 En particular, y preferentemente cuando el MFR del componente de polipropileno D) es menor que 500 g/10 min., más preferentemente entre 0,3 y 450 g/10 min., dicho componente D) puede comprender dos fracciones poliméricas D<sup>I</sup>) y D<sup>II</sup>) seleccionadas de los homopolímeros y copolímeros de propileno, donde la fracción D<sup>II</sup>) tiene un valor de MFR mayor respecto de D<sup>I</sup>) con una diferencia de los valores de MFR como se indicó anteriormente.

Preferentemente, la fracción D<sup>II</sup>) tiene un valor de MFR entre 500 y 2500 g/10 min., más preferentemente entre 1200 y 2500 g/10 min.

50 Las cantidades preferidas de dichas fracciones oscilan entre un 5 y un 80% en peso de D<sup>I</sup>) y entre un 20 y un 95% en peso de D<sup>II</sup>), más preferentemente entre un 10 y un 70% en peso de D<sup>I</sup>) y entre un 30 y un 90% en peso de D<sup>II</sup>), todos referidos al peso total de D).

- Además dichos valores de MFR se obtienen preferentemente sin un tratamiento de degradación. En otras palabras, el componente de polipropileno D) está hecho, preferentemente, de polímeros de propileno polimerizados, no sujetos a un tratamiento capaz de cambiar sustancialmente el valor de MFR después de la polimerización. Por lo tanto, los pesos moleculares del componente de polipropileno D) son sustancialmente aquellos obtenidos directamente en el proceso de polimerización utilizado para preparar los polímeros de propileno.
- Alternativamente, pero no preferentemente, los valores de MFR se obtienen mediante degradación (*visbreaking*) de polímeros de propileno que tienen valores de MFR bajos.
- Todos los valores de MFR para el componente de polipropileno D se miden de conformidad con la norma ISO 1133 con una carga de 2,16 kg a 230°C.
- Los comonómeros en los copolímeros de propileno que pueden estar presentes en el componente de polipropileno D) se seleccionan de etileno y/u  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, como, por ejemplo, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1 y octeno-1. Los comonómeros preferidos son etileno y buteno-1
- Todos los polímeros y copolímeros de propileno del componente de polipropileno D) se pueden preparar utilizando un catalizador Ziegler-Natta o un sistema catalizador a base de metaloceno en el proceso de polimerización.
- Dichos catalizadores y procesos de polimerización son conocidos en la técnica. La descripción detallada de los procesos y condiciones se pueden encontrar en WO2010/069998, que se incorpora a la presente a modo de referencia y describe procesos para los componentes D<sup>II</sup> y D<sup>I</sup>
- Las composiciones de polipropileno de conformidad con la invención se obtienen mediante la fusión y la mezcla de componentes, y la mezcla se realiza en un aparato de mezcla a temperaturas generalmente entre 180 y 320°C, preferentemente entre 200 y 280°C, más preferentemente entre 200 y 260°C.
- Se puede utilizar cualquier aparato y tecnología a este efecto.
- Los aparatos de mezcla útiles en este contexto son, en particular, extrusores o amasadores, y se prefieren, particularmente extrusores de hélice doble. También es posible pre-mezclar los componentes a temperatura ambiente en un aparato de mezcla.
- Se prefiere fundir inicialmente los componentes poliméricos A) y D) y opcionalmente el componente C) y posteriormente mezclar el componente B) con la fusión, para reducir la abrasión en el aparato de mezcla y la rotura de fibra.
- Durante la preparación de las composiciones de polipropileno de la presente invención, además de los componentes principales A) y B) y D) y posiblemente algunos agentes compatibilizadores C), es posible introducir aditivos comúnmente empleados en la técnica, como por ejemplo, agentes estabilizantes (contra el calor, la luz, los rayos UV), agentes plastificantes, antiestáticos e hidro repelentes. La cantidad de dichos aditivos (*addpack*) es típicamente menor que un 10% en peso con respecto al peso total de la composición.
- Debido a su equilibrio de propiedades favorable, las composiciones de la presente invención se pueden utilizar en muchas aplicaciones, como por ejemplo, artículos moldeados por inyección, en particular, partes para automóviles, electrodomésticos, muebles o artículos formados en general, en particular láminas, partes de electrodomésticos, muebles, artículos para el hogar o como concentrados de color.
- Los siguientes ejemplos se brindan a mero título ilustrativo pero no limitante.
- Los siguientes métodos analíticos se utilizan para determinar las propiedades informadas en la descripción y en los ejemplos.
- Índice de fluidez (MFR): ISO 1133 con una carga de 2,16 kg a 230°C;
- Viscosidad intrínseca: Medida en tetrahidronaftaleno a 135°C;
- Densidad: ISO 1183;
- Preparación en barra (moldeado por inyección):
- Se moldearon por inyección especímenes de prueba de conformidad con el método de prueba ISO 1873-2 (1989).
- Módulo de flexibilidades (secante): ISO 178 en especímenes rectangulares 80x10x4 mm de barras en T ISO527-1 tipo 1A;
- Módulo de elasticidades (secante): ISO 527/- 1, -2 en especímenes tipo 1A con una velocidad de 1 mm/min, espacio de 50 mm;

Charpy entallado: ISO 179 (tipo 1, de canto, nivel A) en especímenes rectangulares 80x10x4 mm de barras en T ISO527-1 Tipo 1A;

Fuerza tensil (tensión) de rotura: ISO 527/- 1, -2 en especímenes tipo 1A con una velocidad de 50 mm/min, espacio de 50 mm;

5 Elongación (tensión) de rotura: ISO 527/-1, -2 especímenes tipo 1A con velocidad de 50 mm/min, espacio de 50 mm;

HPT ( 455 kPa): (Temperatura de deformación con calor) ISO 75 A-1. -2 en especímenes, cláusula 6.

HPT (1820 kPa) (temperatura de deformación con calor) PIN 1820

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

10 Se introdujeron 2,5 g de polímero y 250 cm<sup>3</sup> de xileno en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura se elevó en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución clara obtenida se mantiene bajo reflujo y agitación durante otros 30 minutos. El matraz cerrado se mantuvo durante 30 minutos en un baño de hielo y agua y en un baño de agua termostática a 25°C durante 30 minutos. El sólido formado se filtró en papel de filtración rápida. Se vertieron 100 cm<sup>3</sup> del líquido filtrado en un contenedor de aluminio previamente pesado que se calentó en una placa de calentamiento en flujo de nitrógeno, para remover el disolvente mediante evaporación. El contenedor se mantuvo en un horno a 80°C al vacío hasta que se obtuvo el peso constante. El porcentaje en peso del polímero soluble en xileno a temperatura ambiente se calculó con posterioridad.

15 El porcentaje en peso del insoluble polimérico en xileno a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) se considera el índice de isotacticidad del polímero. Este valor corresponde sustancialmente al índice de isotacticidad determinado por extracción con n-heptano en ebullición, que, por definición, constituye el índice de isotacticidad del polipropileno.

20 Índice de polidispersidad (PI)

Representa la distribución de peso molecular del polímero. Para determinar el valor de PI, la separación del módulo a un valor de módulo bajo, por ejemplo 500 Pa, se determina a una temperatura de 200°C utilizando un modelo de reómetro de placas paralelas RMS-800 comercializado por Rheometrics (EE.UU.), que funciona a una frecuencia de oscilación que aumenta de 0,01 rad/segundo a 100 rad/segundo. Del valor de separación del módulo, se puede derivar PI utilizando la siguiente ecuación:

$$PI = 54,6 \times (\text{separación del módulo}) - 1,76$$

donde la separación del módulo (MS) se define como:

$$MS = (\text{frecuencia a } G' = 500 \text{ Pa}) / (\text{frecuencia a } G'' = 500 \text{ Pa})$$

30 Donde G' es el módulo de almacenamiento y G'' es el módulo bajo.

Determinación de la distribución de peso molecular (MWD)

35 Los valores 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 mezcladas TosoHaas TSK GMHXL-HT que tienen una granulometría de 13 µm. Las dimensiones de las columnas son 300 x 7,8 mm. La fase móvil utilizada es 1,2,4-triclorobenceno (TCB) destilado al vacío y el caudal se mantiene a 1,0 ml/min. La solución de muestra se prepara calentando la muestra bajo agitación a 145°C en TCB durante dos horas. La concentración es 1 mg/ml. Para evitar la degradación, se agregan 0,1 g/l de 2,6-diterbutil-p-cresol. Se inyectan 326,5 µL de solución en el set de columna. Se obtiene una curva de calibración utilizando 10 muestras estándar de poliestireno (kit EasiCal de Polymer Laboratories) con pesos moleculares entre 580 y 7500000; adicionalmente, se incluyen dos otros estándares con peso molecular pico de 11600000 y 13200000 del mismo fabricante. Se asume que los valores K de la relación Mak-Houwink son:

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

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

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

45 Se utiliza un ajuste polinomio en tercer orden para interpolar los datos experimentales y obtener la curva de calibración. La adquisición y el procesamiento de datos se realiza utilizando Empower 1.0 con opción de GPCV de Waters.

Temperatura de fusión (Tm DSC)

Determinada por DSC de conformidad con ISO 3146 con un índice de calor de 20K por minuto.

MAII (de conformidad con ISO 6603).

Reducción térmica longitudinal y transversal

5 Una placa de 100 x 195 x 2,5 mm se moldea en una máquina de moldeo por inyección "SANDRETTO serie 7 Demag 160" (donde 160 representa 160 toneladas de fuerza de sujeción). Las condiciones de inyección son:

- temperatura de fusión = 220°C
- temperatura de moldeo = 30°C
- tiempo de inyección = 11 segundos

10 • tiempo de retención = 30 segundos

- diámetro del tornillo = 50 mm

La placa se mide 48 horas después del moldeo, con calibradores y la reducción está dada por:

$$\text{Encogimiento longitudinal} = ((195 - \text{valor\_leído})/195) \times 100$$

$$\text{Encogimiento transversal} = ((100 - \text{valor\_leído})/100) \times 100$$

15 donde:

- 195 es la longitud (en mm) de la placa a lo largo de la dirección de flujo, medida inmediatamente después del moldeo;

- 100 es la longitud (en mm) de la placa en forma transversal a la dirección de flujo, medida inmediatamente después del moldeo; y

20 • valor\_leído es la longitud de placa en la dirección relevante.

**Ejemplos 1, 2, y 3 y Ejemplos de referencia comparativos 1 y 2**

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

Componente A)

25 El componente catalizador sólido utilizado en la polimerización del componente A) se produce y funciona de manera similar que en el ejemplo 1 de WO 2007/042375. El catalizador es un componente catalizador Ziegler-Natta altamente estereoespecífico soportado en cloruro de magnesio, que contiene aproximadamente un 2,2% en peso de titanio y diisobutilftalato como donador interno, preparado por analogía con el método descrito en el Ejemplo 3 de la solicitud de patente europea publicada 395083. Después de una etapa de prepolimerización, donde el catalizador entra en contacto con trietil aluminio (TEAL) y dicitlopentil dimetoxisilano (DCPMS) y prepolimerizado como se describe en WO 2007/042375, el catalizador se introduce en un primer reactor de polimerización de fase gaseosa donde se produce un copolímero de propileno (matriz).

35 En un segundo y eventualmente tercer reactor se produce(n) un componente de propileno/etileno (componente(s) de goma bipolar). Las condiciones de polimerización, la relación molar de los reactivos y la composición de los copolímeros obtenidos aparecen en la Tabla 1 para el componente A) HECO-1. Las características relacionadas con las composiciones poliméricas informadas en la Tabla 1 se obtienen de mediciones llevadas a cabo en el polímero extruído que sale de los reactores. A los efectos comparativos, la Tabla 1 informa las propiedades de una composición de poliolefina HECO-2 comparativa mediante la polimerización secuencial en tres etapas. HECO2 ha sido sujeta a extrusión/granulación en presencia de 600 ppm en peso de peróxido para alcanzar el MFR final informado en la tabla 1. Se introdujo peróxido utilizando el concentrado de color PERGAPROP HX10 PP, el cual contiene un 10% en peso de peróxido de 2,5-Bis(terc- butilperoxi)-2,5-dimetilhexano líquido en un portador de polipropileno

ES 2 632 137 T3

Tabla 1

Componente			A (comparativo)	A	D <sup>1</sup>	D <sup>1</sup> (Comparativo)	D <sup>1</sup>
			HECO2	HECO1	PP-1	HECO3	PP-2
Condiciones operativas/propiedades de matriz del 1er. reactor							
Temperatura	°C		60	72			
Presión	barg		18	18			
H2/C3-	mol.		0,038	0,13			
C2-/(C2- + C3-)	mol.		0,03	0,025			
División	% en peso		21	28,5	100	55	100
Contenido de C2 (copolímero)	% en peso		3,25	2,5		-	
MFR	g/10'	ISO 1133	5,5	35	1800	30	9,5
Tm DSC			141	145	153	163	163
PI			4,5	4,5		6	4,5
Condiciones operativas/propiedades de goma bipolar del 2do./3er. reactor							
Temperatura	°C		64/60	65			
Presión	barg		18	16			
H2/C2-	mol.		0.015/0.009	0,06			
C2-/(C2- + C3-)	mol.		0.16/0.21	0,42			
División	% en peso		49.5/29.5	71,5		45	-
Contenido de C2 (copolímero)	% en peso		28/38	58		12	-
Propiedades poliméricas finales							
Contenido comonomero total	% en peso		25,7	42,2		5,5	-
Xileno soluble	% en peso		73	57		11	3,0
X.S.I.V.	dl/g			4,15		2,7	
Densidad			0,87	0,88	0,98	0,9	0,9
MFRL	g/10'	ISO 1133	2,8	0,5	1800	18	9,5
Condiciones operativas/propiedades de goma bipolar del 2do/3er reactor							
Módulo de flexibilidades	MPa	ISO 178	35	130	1350	1650	1550
Tensión de rotura	MPa	ISO 527	7	6,97		19	
Elongación /tensión de rotura	%	ISO 527	470	470		29	
Brillo a 60°	%	ASTM D 2457	85	36 (un 4 % - 45°)			
Borde A		ISO 868	76	87			
B/XS			1,08	1,25			



Componente D)

5 PP-1: es un componente D<sup>II</sup> de homopolímeros de polipropileno de alto índice de fluidez de conformidad con la invención. El homopolímero de propileno, con MFR de 1800 g/10 min., Mw/Mn de 2,6 e índice de isotacticidad en xileno a temperatura ambiente de un 98,5% (pentadas isostáticas (mmmm) mayores que un 92%), temperatura de fusión DSC de 153°C, viscosidad intrínseca (medida en el polímero como tal) de 0,52 dl/g, en forma de gránulos.

PP-2: es un componente homopolímero D<sup>I</sup> que tiene MFR de 9,5, índice de isotacticidad en xileno a temperatura ambiente de un 3%, temperatura de fusión DSC de 163 °C, viscosidad intrínseca (medida en el polímero como tal), de 1,7 dl/g, en forma de escamas.

10 HECO-3 es un componente comparativo D<sup>I</sup>; es un copolímero de propileno heterofásico. HECO-3 es un copolímero de alto impacto cristalino para aplicaciones de moldeo por inyección de rigidez alta, que tiene MFR (ISO 1133 - 230°C, 2,16 Kg) de 18 g/10 min; módulo de flexibilidades 1650MPa, otras propiedades como se informa en la tabla 1.

Componente B)

15 GF: Fibras de vidrio blancas ECS 03T 480 (Nippon Electric Glass Company Ltd), con longitud de fibra de 3 mm y un diámetro de 13 µm.

Componente C)

PP-MA: Homopolímero de propileno injertado con anhídrido maleico (MA) con MFR de 430 g/10 min. medido de conformidad con ISO 1133 con una carga de 2,16 kg a 230°C; y un nivel de MA (alto) en un intervalo entre un 0,5 y un 1,0% en peso (Exxelor PO 1020, vendido por Exxon)

20 Las composiciones contienen también aditivos convencionales como se indica en la tabla 1.

Las composiciones se preparan mediante extrusión, utilizando un extrusor de hélice doble, modelo Werner&Pfleiderer ZSK40SC.

25 Esta línea tiene una longitud de proceso de aproximadamente 48 L/D y se proporciona con alimentadores gravimétricos. Los componentes A) y C) y D) se alimentan en un primer barril y el componente B) se coloca en un cuarto barril mediante alimentación lateral forzada.

Se utiliza una matriz con hebras con baño de enfriamiento y cortador de hebras Scheer SGSIOO para formar gránulos; también se aplica desgasificación al vacío para extraer los humos y los productos de descomposición. Condiciones de ejecución:

Velocidad de tornillo: 300 rpm;

30 Capacidad: 40-50 kg/h;

Temperatura del barril: 200-240°C.

Las propiedades finales de la composición así obtenida se informan en la Tabla 2, junto con las cantidades relativas de los componentes.

ES 2 632 137 T3

Tabla 2

Ejemplo		Referencia 1	1	2	Referencia 2	3
HECO-2	% en peso	41			28	
HECO-1	% en peso		42	42		48
PP-1	% en peso	16	17	27	15	33
HECO-3	% en peso				38	
Fibras de vidrio GF	% en peso	25	25	15	12	13
PP-MA	% en peso	1	1	1	1	1
PP-2	% en peso	9,5	11	11		
Irgafos 168	% en peso	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Irganox 1076	% en peso	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Cyatorb UV-3853 S	% en peso	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
Zinc óxido	% en peso	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Talco HM05 C	% en peso	1	1	1	1	1
Crodamid ER	% en peso		0,15	0,15		0,15
MB50-001 (silicona-MB)	% en peso				1	
Pigmentos y escamas	% en peso	5,8	2,15	2,15	3,2	3,15
Addpack total % en peso	% en peso	7,5	4	4	6	5
Composición total % en peso	% en peso	100	100	100	100	100
HECO-2 (A) comparativo	% en peso	44,3	0,0	0,0	29,8	0,0
HECO-1 (A)	% en peso	0,0	43,8	43,8	0,0	50,5
(D <sup>II</sup> )	% en peso	17,3	17,7	28,1	16,0	34,7
(D) comparativo	% en peso	0,0	0,0	0,0	40,4	0,0
Fibras de vidrio (B)	% en peso	27,0	26,0	15,6	12,8	13,7
(C)	% en peso	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1
(D <sup>I</sup> )	% en peso	10,3	11,5	11,5	0,0	0,0
% en peso total recalculado sobre la base de la suma de A+B+C+D* la suma de A+B+C+D*	% en peso	100	100	100	100	100

\*D= D<sup>I</sup>+D<sup>II</sup>

ES 2 632 137 T3

Tabla 2 - continuación

	Ejemplo		Ref.1	1	2	Ref. 2	3
Propiedad	Método	Unidad					
Densidad			1,09	1,09	1,0	0,99	0,99
MFR (230°C, 2,16 kg )	ISO 1133	g/10 min	6,8	2,7	6,5	11,6	11,5
HDT A a 1820 kPa	DIN 53461	°C	80,5	105,2	103,7	94,9	77,6
HDT B a 455 kPa	ISO 75	°C	133	140,9	140,3	143,3	131,6
Módulo de flexibilidades	ISO 178	MPa	2384	3605	2713	2260	2132
Módulo de acorde de tensión	ISO 527	Mpa	2418	3444		2365	2102
Impacto de entalla	ISO 179 /1eA	kJ/m <sup>2</sup>					
A RT		kJ/m <sup>2</sup>	35,5	29,1	16,8	16,6	16,3
a -30°C		kJ/m <sup>2</sup>	8,6	12,6	8	7,1	6
MAII @ RT							
F (máx.)	ISO 6603	N	2237	1902	1498	1516	1869
E(máx)		J	8,7	5,9	5	6,8	6,4
E(tot)		J	17,9	15	11,1	10,7	12
Tipo de rompimiento en muestras			10 d	10 d/b	10 d/b	7 d/b 3 b	10 d/b
MAII @ -30°C							
F(máx.)	ISO 6603	N	1587	1703	1361	1370	1108
E(Fmáx)		J	5,1	5,6	3,8	4,2	3,4
E( tot)		J	5,6	6,5	4,7	4,7	4,3
Tipo de rompimiento en muestras			10 b	6 b. 4 d/b	10 b	10 b	10 b
Encogimiento 48h/RT a 40 bar		%					
longitudinal	Ver anterior	%	0,14	0,18	0,27	0,33	0,32
transversal		%	0,76	0,86	0,87	0,78	0,83
Encogimiento 48h/80°C a 40 bar	ISO 2554						
longitudinal		%	0,05	0,07	0,09	0,09	0,07
transversal		%	0,11	0,07	0,1	0,1	0,13

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que tiene un índice de fluidez medido de conformidad con la norma ISO 1133 con una carga de 2,16 kg a 230°C, de entre 2 y 100 g/10min., donde la composición comprende:
- 5 A) entre un 30 y un 60% en peso de composición de poliolefina que comprende (todas las cantidades porcentuales son en peso):
- a) entre un 10 y un 50% de un copolímero de propileno con uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  donde R es un alquilo con 2 a 8 carbonos, donde el copolímero contiene entre un 1 y un 8% de comonómeros, en particular entre un 1 y un 4,5% cuando el comonómero es etileno;
- 10 b) entre un 50 y un 90% de un copolímero de etileno y (i) propileno u (ii) otras alfa-olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , donde R es un radical alquilo con 2 a 8 carbonos, o (iii) una combinación de estos opcionalmente con cantidades menores de un dieno, que contiene entre un 50 y un 80% de etileno;
- donde la relación en peso b/XS del contenido b del componente de copolímero (b) y la fracción XS soluble en xileno a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), ambos (b y XS) referidos al peso total (a) + (b), es 1,5 o menos, y la viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) de dicha fracción XS es de 3 dl/g o más; y la cantidad total del etileno copolimerizado oscila preferentemente entre un 30% y un 65% en peso;
- 15 B) entre un 5 y un 30% en peso de relleno de fibra de vidrio;
- C) entre un 0 y un 5% en peso de un compatibilizador;
- D) Entre un 10% y un 40% en peso de un componente de polipropileno seleccionado de homopolímeros de propileno, los copolímeros de propileno contienen hasta un 5% en moles de etileno y/o alfa-olefinas  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$  y combinaciones de dichos homopolímeros y copolímeros, donde el índice de fluidez, medido de conformidad con ISO 1133 con una carga de 2,16kg a 230°C del componente de polipropileno D) está generalmente entre 0,3 y 2500 g/10min.
- 20 2. La composición de conformidad con la reivindicación 1 donde A) comprende (todos los porcentajes son porcentajes en peso):
- 25 a) entre un 25 y un 50% de un copolímero de propileno con uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  donde R es un alquilo con 2 a 8 carbonos, donde el copolímero contiene entre un 1 y un 8% de comonómeros, en particular entre un 1 y un 4,5% cuando el comonómero es etileno;
- b) entre un 65 y un 90% de un copolímero de etileno y (i) propileno o (ii) otras alfa-olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , donde R es un radical alquilo con 2 a 8 carbonos, o (iii) una combinación de estos opcionalmente con cantidades menores de un dieno, que contiene entre un 50 y un 80% de etileno.
- 30 3. La composición de conformidad con las reivindicaciones 1 o 2 donde el componente (A) tiene al menos un pico de fusión determinado por DSC a una temperatura entre 135 y 148°C.
4. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde el componente D) tiene un índice de fluidez (MFR 230°C 2,16kg) medido de conformidad con la norma ISO 1133 entre 0,3 y 450 g/10 min., y comprende dos fracciones D<sup>I</sup>) y D<sup>II</sup>) de homopolímeros y/o copolímeros de propileno, dicha fracción D<sup>II</sup>) tiene un valor de índice de fluidez (230°C, 2,16kg) medido de conformidad con la norma ISO 1133 mayor que al menos 3 g/10min., respecto del valor de índice de fluidez (230°C 2,16kg) medido de conformidad con la norma ISO 1133 de dicha fracción D<sup>I</sup>).
- 35 5. La composición de conformidad con la reivindicación 3 donde dicha fracción D<sup>I</sup>) oscila entre un 5 y un 80% en peso y dicha fracción D<sup>II</sup>) oscila entre un 20 y un 95% en peso referido al peso total del componente D).
- 40 6. La composición de conformidad con las reivindicaciones 4 o 5 donde el valor del índice de fluidez del componente D), de dicha fracción D<sup>I</sup>) y de dicha fracción D<sup>II</sup>) se obtienen sin un tratamiento de degradación.
7. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde en el componente D) los comonómeros en los copolímeros de propileno se seleccionan de etileno y/o buteno-1.
- 45 8. Los artículos moldeados por inyección, extrusión o termoformados que comprenden las composiciones de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. El uso de composiciones de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como concentrados.