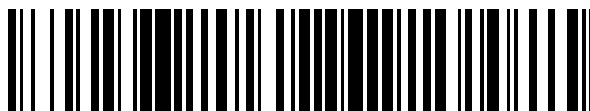


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 238**

51 Int. Cl.:

C08K 7/14 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2015 PCT/EP2015/052476**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15121160**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2015 E 15702795 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 3105287**

54 Título: **Material compuesto de polipropileno**

30 Prioridad:

14.02.2014 EP 14155222

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

28.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BORAGNO, LUCA;
TRANNINGER, CORNELIA y
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 674 238 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

Material compuesto de polipropileno

La presente invención se dirige a una composición de polipropileno reforzada con fibra con excelente equilibrio entre impacto/rigidez y emisiones reducidas, así como a su preparación y uso.

5 El polipropileno es un material utilizado en una amplia variedad de campos técnicos, y los polipropilenos reforzados tienen en particular relevancia adquirida en campos basándose que previa y exclusivamente se basan en materiales no poliméricos, en particular metales. Un ejemplo particular de polipropilenos reforzados son los polipropilenos reforzados con fibra de vidrio. Dichos materiales permiten una adaptación de las propiedades de la composición al seleccionar el tipo de polipropileno, la cantidad de fibra de vidrio y, a veces mediante al seleccionar el tipo de agente de acoplamiento utilizado. De acuerdo con lo anterior, hoy en día el polipropileno reforzado con fibra de vidrio es un material bien establecido para aplicaciones que requieren alta rigidez, resistencia a la deformación por calor y la resistencia al impacto y a la carga de fractura dinámica (ejemplos incluyen componentes de automoción con una función de soporte de carga en el compartimiento del motor, piezas de apoyo para paneles de cuerpo polimérico, componentes para máquina lavadora y lavavajillas). Sin embargo, un inconveniente de que el material reforzado con fibra disponible comercialmente es su fluidez y capacidad de procesamiento limitada. El hecho de que existe una clara correlación negativa entre el contenido de fibra de vidrio (por lo general varía entre 10 y 40% en peso) y la fluidez (MFR) hace difícil o imposible la formación de paredes delgadas o de otra forma piezas delicadas.

Subsiste la necesidad en la técnica de tener grados de polipropileno (PP) reforzado con fibra de vidrio (GF) que combinen un excelente balance impacto/rigidez con una mayor tenacidad. Un parámetro clave en este contexto es la deformación en la ruptura (o alargamiento a la ruptura, ϵ_B) que normalmente está en un nivel muy bajo, es decir, <3.0%) para los grados de PP/GF.

En general se considera que este objetivo es difícil de lograr porque el acoplamiento en los materiales compuestos de PP/GF obtenidos por una reacción química entre el encolado de GF (recubrimiento superficie) y el promotor de adhesión aplicado normalmente está limitando la deformación del polímero de matriz. El límite de la deformación se hace aún más fuerte al aumentar el contenido de fibra de vidrio, pero por otro lado la calidad de acoplamiento es decisiva para la rigidez y resistencia al impacto (tenacidad) del material.

Adicionalmente hoy en día los procesadores de polímeros desean materiales con bajas emisiones para cumplir con las demandas que crecen constantemente de las autoridades reguladoras, así como también de los consumidores.

30 Fujiyama M. y Kimura S. describen in "Effect of Molecular Parameters on the Shrinkage of Injection-Molded Polypropilene" (J.Appl.Polym.Sci. 22 (1978) 1225-1241) composiciones de homopolímeros de PP, copolímeros aleatorios y de impacto con fibras de vidrio que han sido investigados en términos de encogimiento. Los polímeros solo se caracterizan muy superficialmente, y las fibras de vidrio no todas; se desaparecen los datos mecánicos.

35 El documento WO 98/16359 A1 describe gránulos de PP en forma de barra que contienen fibras de vidrio y PP, las fibras tienen la longitud de los gránulos. El núcleo contiene una mezcla de GF con fibras de PP, las fibras son un homopolímero de PP o un copolímero aleatorio con $\leq 10\%$ en peso de C₂ o C₄-C₁₀ como comonómero, mientras que la cobertura comprende un homopolímero de PP y/o un copolímero aleatorio con $\leq 10\%$ en peso de C₂ o C₄-C₁₀ como comonómero y/o un copolímero de impacto PP con $\leq 27\%$ en peso de C₂ o C₄-C₁₀ como comonómero. Las fibras de vidrio largas (LGF) como se utiliza en este caso son generalmente más difíciles de procesar y suministrar a piezas con un muy alto grado de orientación y anisotropía mecánica.

40 El documento EP 2062936 A1 describe composiciones de fibra de vidrio PP con >15% en peso de fibra de vidrio y una composición PP heterofásica que comprende una fase de matriz y por lo menos dos componentes de elastómero disperso con un contenido de comonómero total de $\geq 12\%$ en peso y un contenido de comonómero en la fase de elastómero de $\geq 20\%$ en peso. Mientras que demuestra buena resistencia al impacto, las composiciones descritas todavía muestran una cepa deformación a la ruptura muy limitada.

45 El documento EP 2308923 B1 describe composiciones reforzadas con fibra que comprenden (a) un copolímero de heterofásico EP, (b) un homo-o copolímero de PP con MFR ≥ 500 , y (c) fibras que tiene buena fluidez. Como en el caso del documento EP 2062936 A1, las composiciones descritas muestran una deformación muy limitada a la ruptura.

50 El documento WO 2008/074713 divulga composiciones de poliolefina cargadas que comprenden: A) desde 20% hasta 80% en peso de un componente de polipropileno; B) desde 20% hasta 80% en peso de un relleno; en el que los porcentajes de A) y B) se refieren a la suma de A) y B), y A) se selecciona a partir de las siguientes composiciones: a) una composición de polipropileno que contiene desde 20% hasta 80% en peso de una fracción de polipropileno A^I) que tiene un valor de índice de flujo de fusión de 500 g/20 min. o más, y desde 20% hasta 80% en peso de una fracción de polipropileno A^{II}) que tiene un valor de índice de flujo de fusión desde 0.1 hasta 30 g/10 min., dichos porcentajes de A^I) y A^{II}) se refieren a la suma de A^I) y A^{II}); o b) una composición de polipropileno que contiene desde 15% hasta 72% en peso de una fracción de polipropileno A^I) que tiene un valor de índice de flujo de fusión de 500 g/10 min. o más, desde 15% hasta 70% en peso de una fracción de polipropileno A^{II}) que tiene un

valor de índice de flujo de fusión de desde 0.1 hasta 30 g/10 min y desde 0.5% hasta 15% en peso de un compatibilizador Q), dichos porcentajes de A^I), A^{II}) y Q) se refieren a la suma de A^I), A^{II}), y Q).

5 El documento WO 2011/144703 se refiere una composición que comprende: (I) 30 a 85% en peso de un componente de polipropileno que comprende un copolímero de polipropileno; (II) 5 a 49% en peso de un segundo componente que comprende por lo menos un polímero de (met)acrilato de alquilo etileno que tiene un contenido de (met)acrilato de por lo menos 15% en peso; y (III) 10 a 50% en peso de fibras de vidrio.

De acuerdo con lo anterior, aunque se ha realizado mucho trabajo de desarrollo en el campo de composiciones de polipropileno reforzados con fibra, sigue subsistiendo la necesidad de nuevos grados PP/GF mejorados.

10 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar una composición reforzada con fibra con un excelente alargamiento a la ruptura. Es adicionalmente un objeto de la presente invención obtener un equilibrio mejorado de propiedades mecánicas, como el módulo de flexión, resistencia al impacto y alargamiento a la ruptura y al mismo tiempo emisiones reducidas.

15 El hallazgo de la presente invención es que un material reforzado fibroso con excelente equilibrio de impacto/rigidez y emisiones reducidas se puede obtener con fibras embebidas en un copolímero aleatorio de propileno alfa-olefina monofásico, por lo que se produce el copolímero aleatorio de propileno alfa-olefina en presencia de un catalizador de metaloceno.

Por lo tanto la presente invención se dirige a una composición reforzada con fibra que comprende

(a) 50.0 a 84.5% en peso de un copolímero aleatorio de polipropileno catalizado con metaloceno que comprende etileno y/o α -olefina C₄ a C₈ (PP-RACO),

20 (b) 15.0 a 45.0% en peso de fibras de vidrio (GF) y

(c) 0.5 a 5.0% en peso un polipropileno modificado como promotor de adhesión (AP),

con base en el peso total de la composición reforzada con fibra,

en la que

25 (i) el copolímero aleatorio de polipropileno que comprende 1.0 a 10.0% en peso de etileno y/o α -olefina C₄ a C₈ (PP-RACO) tiene un índice de flujo de fusión MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con ISO 1133 de por lo menos 2.5 g/10 min hasta 15.0 g/10 min, y que tiene un contenido de xileno soluble en frío (XCS) medido de acuerdo con ISO 16152 (25°C) en el rango de 10 a 25% en peso,

(ii) las fibras de vidrio (GF) son fibras de vidrio cortadas y

30 (iii) el polímero completo contenido en la composición reforzada forma una fase continua monofásica que es la matriz de la composición reforzada con fibra.

Copolímero aleatorio de propileno (PP-RACO)

35 El copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o α -olefina C₄ a C₈ (PP-RACO) tiene un índice de flujo de fusión MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con ISO 1133 en el rango de por lo menos 2.5 g/10 min hasta 15.0 g/10 min, preferiblemente en el rango de 3.0 g/10 min a 12.0 g/10 min y más preferiblemente en el rango de 5.0 g/10 min a 10.0 g/10 min.

40 También es posible que se utilice más de un tipo de PP-RACO, siempre que todos los PP-RACO utilizados formen una sola fase, y siempre que la monofase completa cumpla con los requisitos físicos y químicos que se describen en este documento para el copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o α -olefina C₄ a C₈ (PP-RACO). Sin embargo, se prefiere especialmente que solo se utilice un tipo de PP-RACO en la presente composición reforzada con fibra.

45 El copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) comprende, preferiblemente consiste de, propileno y un comonómero seleccionado de etileno y/o por lo menos una α -olefina C₄ a C₈, preferiblemente por lo menos un comonómero seleccionado del grupo que consiste de de etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno, más preferiblemente etileno y/o 1-buteno y aún más preferiblemente etileno. Por lo tanto, en una realización preferida el copolímero aleatorio de propileno (PP-RACO) de acuerdo con esta invención comprende unidades derivables de solo etileno y propileno.

50 El contenido de comonómero del copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) está dentro el rango de 1.0 a 10.0% en peso de comonómero de etileno y/o α -olefina C₄ a C₈. Preferiblemente el contenido de comonómero está en el rango de 2.0 a 9.8% en peso, más preferiblemente en el rango de 2.2 a 9.5% en peso y aún más preferiblemente en el rango de 2.5 a 9.0% en peso.

Adicionalmente el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) tiene un contenido de xileno soluble en frío (XCS) en el rango de 10.0 a 25.0% en peso, preferiblemente en el rango de 10.5 a 23.0% en peso y más preferiblemente en el rango de 11.0 a 20.0% en peso.

5 Adicionalmente el copolímero aleatorio de propileno (PP-RACO) tiene una temperatura de fusión medida de acuerdo con ISO 11357-3 de por lo menos 135°C, preferiblemente de por lo menos 140°C y más preferiblemente de por lo menos 142°C. La temperatura de fusión normalmente no será mayor de 160°C.

10 Adicionalmente el copolímero aleatorio de propileno (PP-RACO) se caracteriza preferiblemente por una distribución de peso molecular relativamente estrecha según se determina por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC). La relación entre, peso molecular ponderal medio (Mw) y, peso molecular medio en número (Mn) normalmente se denomina polidispersidad (Mw/Mn) y está preferiblemente en el rango de 1.5 a 6.5, más preferiblemente en el rango de 2.0 a 6.0, y aún más preferiblemente en el rango de 2.5 a 5.5.

15 Adicionalmente, el copolímero aleatorio de propileno (PP-RACO) se caracteriza preferiblemente por su naturaleza monofásica, lo que significa la ausencia de una fase de elastómero separado de otra manera típica para las composiciones de polipropileno de alto impacto como se describió anteriormente en los documentos EP 2062936 A1 y EP 2308923 B1 citados anteriormente. La presencia o ausencia de dicha fase de elastómero separada por ejemplo se puede detectar en alta resolución microscopía, como la microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en el DMTA la presencia de una estructura de monofase se puede identificar por la presencia de sólo una temperatura de transición vítrea distinta (Tg). Para el PP-RACO de acuerdo con la presente invención, Tg estará normalmente en el rango de -12 a +2°C. Más
20 preferiblemente, el PP-RACO no tendrá una Tg por debajo de -20°C.

Un copolímero aleatorio de propileno (PP-RACO) adecuado de acuerdo con esta invención preferiblemente se produce en un proceso de polimerización secuencial en la presencia de un catalizador de metaloceno, más preferiblemente en la presencia de un catalizador (sistema) como se define adelante.

25 El término "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero aleatorio de propileno (PP-RACO) se produce en por lo menos dos reactores, preferentemente en dos o tres reactores, conectados en serie. De acuerdo con lo anterior, el presente procedimiento comprende por lo menos un primer reactor (R1) y un segundo reactor (R2), así como opcionalmente un tercer reactor (R3). El término "reactor de polimerización" debe indicar que la polimerización principal se lleva a cabo. Así, en caso de que el proceso consta de dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso global comprende por ejemplo una etapa de pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización. El término "consistir en" sólo es una formulación de cierre en
30 vista de los principales reactores de polimerización.

35 El primer reactor (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor continuo o reactor de tanque discontinuo agitado o bucle que funciona en masa o en suspensión. Bulk significa una polimerización en un medio de reacción que comprende de por lo menos 60% (w/w) de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un (a granel) reactor de bucle (LR).

40 El segundo reactor (R2) es preferentemente un reactor de fase gaseosa (GPR). Dicho reactor de fase gaseosa (GPR) puede ser cualquier reactor de lecho mecánicamente mezclado o de fluido. Por ejemplo, el reactor de fase gaseosa (GPR) puede ser un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de por lo menos 0.2 m/seg. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluido, opcionalmente con un agitador mecánico.

En una realización adicional, se utiliza un tercer reactor (R3) que es un reactor de segunda fase gaseosa (GPR2), conectado en serie con el primer reactor de fase de gas (GPR).

45 Por lo tanto, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2) es un reactor de fase gaseosa (GPR), conectado opcionalmente en serie con un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2). De acuerdo con lo anterior para el presente proceso de por lo menos dos hasta tres reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), y un reactor de fase gaseosa (GPR) y, opcionalmente, un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2) se conecta en series. Si es necesario antes del reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de pre-polimerización.

50 Un proceso multietapa preferido es una "fase gaseosa en bucle" -process, tales como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo en la literatura de patentes, tales como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en el documento WO 00/68315.

55 Un proceso en fase suspensión-gas adecuado adicional es el proceso Spheripol® de Basell descrito por ejemplo en la figura 20 del documento por Galli y Vecello, Prog.Polym.Sci. 26 (2001) 1287-1336.

Preferiblemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno (R-PP) como se definió anteriormente las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), de la etapa (a) puede ser como sigue:

- la temperatura está dentro del rango de 40°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, térmica 68 a 95°C,
- 5 - la presión está dentro del rango de 20 bar a 80 bar, preferentemente entre 40 bar a 70 bar,
- se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, reactor de fase gaseosa (GPR) y, opcionalmente, posteriormente al reactor de segunda fase gaseosa (GPR2), con lo que las condiciones son preferiblemente como sigue:

- 10 - la temperatura está dentro del rango de 50°C a 130°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C,
- la presión está dentro del rango de 5 bar a 50 bar, preferentemente entre 15 bar a 35 bar,
- se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

El tiempo de residencia puede variar en las zonas de reacción identificadas anteriormente.

- 15 En una realización del proceso para producir el copolímero aleatorio de propileno (PP-RACO) el tiempo de residencia del primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), está en el rango 0.2 a 4 horas, por ejemplo 0.3 a 1.5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa (GPR y opcional GPR2) serán generalmente 0.2 a 6.0 horas, como 0.5 a 4.0 horas.

- 20 Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida bajo condiciones supercríticas en el primer reactor (R1), es decir, en el reactor de suspensión (SR), como en el reactor de bucle (LR), y/o como un modo condensado en el reactor de fase gaseosa (GPR y opcional GPR2).

Preferentemente, el procedimiento comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador elegido, como se describe en detalle a continuación.

- 25 En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como polimerización en suspensión a granel en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad menor de otros reactivos y componentes opcionalmente inertes disueltos en ella.

La reacción de prepolimerización se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 0 a 50°C, preferiblemente de 10 a 40°C, y más preferiblemente de 10 a 23°C.

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

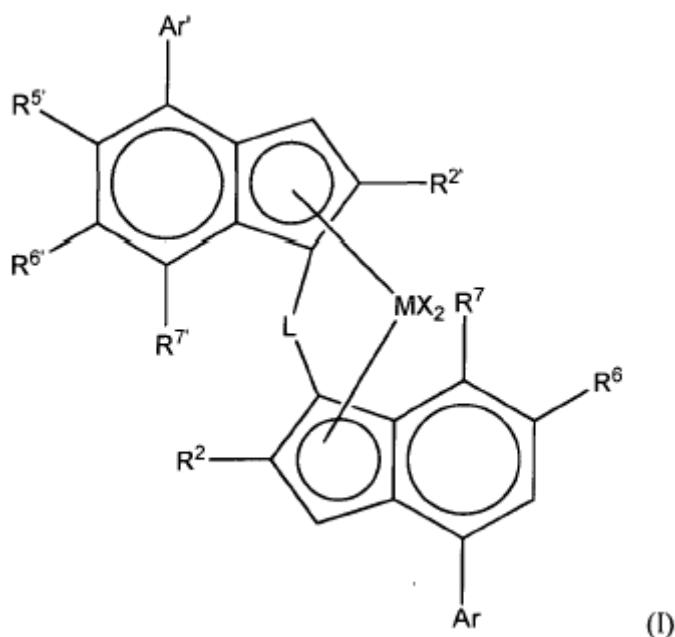
- 30 Los componentes del catalizador preferiblemente todos se introducen a la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (II) se pueden cargar por separado, es posible que sólo una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de prepolimerización y la parte restante en etapas de polimerización posteriores. También en dichos casos, es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización que se obtiene una reacción de polimerización suficiente en el mismo.

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

- 40 El control preciso de las condiciones de prepolimerización y parámetros de reacción está dentro de la experiencia de la técnica.

La polimerización tiene lugar en la presencia de un sistema de catalizador de metalloceno, dicho sistema de catalizador de metalloceno, comprende

- (i) un complejo asimétrico de la fórmula (I)



en la que

M es zirconio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

- 5 L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C_{1-20} , tri(alquilo C_{1-20})sililo, arilo C_{6-20} , arilalquilo C_{7-20} o alquilarilo C_{7-20} ;

R^2 y $R^{2'}$ son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C_{1-20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

- 10 $R^{5'}$ es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y opcionalmente sustituido por uno o más átomos de halo;

R^6 y $R^{6'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

- 15 R^7 y $R^{7'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo C_{1-20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

Ar es un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido por uno o más grupos R^1 ;

Ar' es un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido por uno o más grupos R^1 ;

- 20 cada R^1 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} o dos grupos R^1 sobre átomos de carbono adyacentes que tomados juntos pueden formar un anillo aromático de 5 o 6 miembros fusionado con el grupo Ar, dicho anillo en sí mismo se puede sustituir opcionalmente con uno o más grupos R^4 ; y

cada R^4 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , y

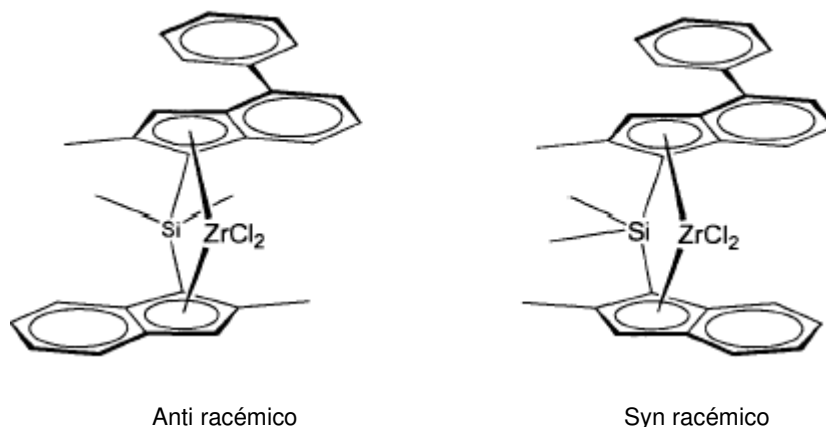
- 25 (ii) opcionalmente un cocatalizador (Co) que comprende un elemento (E) del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente un cocatalizador (Co) que comprende un compuesto de Al.

Como se mencionó anteriormente el catalizador debe comprender un complejo asimétrico. Adicionalmente el catalizador puede comprender un cocatalizador.

- 30 Preferiblemente la relación molar de cocatalizador (Co) al metal (M) del complejo, como Zr, $[Co/M]$ está por debajo de 500, más preferiblemente en el rango de más de 100 a por debajo de 500, aún más preferiblemente en el rango de 150 a 450, aún más preferiblemente en el rango de 200 a 450.

En cuanto a la preparación de la composición de catalizador como se definió anteriormente, se hace referencia al documento WO 2010/052260.

El complejo de metalloceno, especialmente los complejos definidos por las fórmulas especificadas en la presente invención, se utilizan para la fabricación del copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) son asimétricas. Esto significa que los dos ligandos de indenilo que forman el complejo de metalloceno son diferentes, es decir, cada ligando indenilo lleva un conjunto de sustituyentes que son químicamente diferentes, o localizados en diferentes posiciones con respecto al otro ligando indenilo. Más precisamente, son complejos de bisindenil metalloceno quirales, racémicos puenteados. Mientras que los complejos de la invención pueden estar en su configuración syn, lo ideal es que estén en su configuración anti. Para el propósito de esta invención, anti racémico significa que los dos ligandos indenilo están orientados en direcciones opuestas con respecto al plano de ciclopentadienilo metal-ciclopentadienilo, mientras que syn racémico significa que los dos ligandos indenilo están orientados en la misma dirección con respecto al plano de ciclopentadienilo metal-ciclopentadienilo, como se muestra en la figura siguiente.



La fórmula (I) se destina a cubrir tanto las configuraciones sin y anti, preferiblemente anti. Se requiere, adicionalmente, que el grupo $R^{5'}$ no es hidrógeno, donde la posición 5 en el otro ligando lleva un hidrógeno.

De hecho, los complejos de metalloceno de uso en la invención son simétricos en C_1 pero mantienen una pseudosimetría en C_2 ya que mantienen simetría en C_2 en las proximidades del centro metálico, aunque no en la periferia del ligando. El uso de dos ligandos de indenilo diferentes como se describe en esta invención permite una variación estructural mucho más fina, por tanto, una sintonización más precisa del desempeño del catalizador, en comparación con los catalizadores típicos simétricos en C_2 . Por la naturaleza de su química, los dos pares de enantiómeros anti y syn se forman durante la síntesis de los complejos. Sin embargo, al utilizar los ligandos de esta invención, la separación de los isómeros anti preferidos a partir de los isómeros syn es sencillo.

Se prefiere que los complejos de metalloceno de la invención se empleen como el isómero rac anti. Idealmente, por tanto, por lo menos 95% en moles, tales como por lo menos 98% en moles, especialmente por lo menos 99% en moles del catalizador de metalloceno está en la forma isomérica anti racémica.

En el complejo de uso en la invención:

M es preferiblemente Zr.

Cada X, que puede ser el mismo o diferente, es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R, OR, OSO_2CF_3 , OCOR, SR, NR_2 o PR_2 en el que R es un radical alquilo C_{1-20} lineal o ramificado, cíclico o acíclico, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , alquinilo C_{2-20} , arilo C_{6-20} , alquilarilo C_{7-20} o arilalquilo C_{7-20} ; que opcionalmente contiene heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16. R es preferiblemente un grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo.

Aún más preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C_{1-6} o un grupo R, por ejemplo preferiblemente un grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo. Aún más preferiblemente X es un cloro o un radical metilo. Preferiblemente ambos grupos X son los mismos.

L es preferiblemente un ligador alquileo o un puente que comprende un heteroátomo, tal como silicio o germanio, por ejemplo $-SiR^8_2-$, en el que cada R^8 es independientemente alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-10} , arilo C_{6-20} o tri(alquilo C_{1-20}) sililo, tal como trimetilsililo. Más preferiblemente R^8 es alquilo C_{1-6} , especialmente metilo o cicloalquilo C_{3-7} , tal como ciclohexilo. Más preferiblemente, L es un puente dimetilsililo o metilciclohexilsililo (es decir, Me-Si-ciclohexilo). También puede ser un puente de etileno.

R^2 y $R^{2'}$ pueden ser diferentes pero preferiblemente con los mismos. R^2 y $R^{2'}$ preferiblemente son un grupo hidrocarbilo C_{1-10} tal como Grupo hidrocarbilo C_{1-6} . Más preferiblemente es un grupo alquilo C_{1-10} lineal o ramificado.

Más preferiblemente es un grupo alquilo C_{1-6} lineal o ramificado, especialmente grupo alquilo C_{1-6} lineal tal como metilo o etilo.

5 Los grupos R^2 y $R^{2'}$ se pueden interrumpir por uno o más heteroátomos, tales como 1 o 2 heteroátomos, por ejemplo un heteroátomo, seleccionado de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica. Dicho heteroátomo es preferiblemente O, N o S, especialmente O. Más preferiblemente sin embargo los grupos R^2 y $R^{2'}$ están libres de heteroátomos. Aún más especialmente R^2 y $R^{2'}$ son metilo, especialmente ambos metilos.

Los dos grupos Ar y Ar' pueden ser los mismos o diferentes. El grupo Ar' puede ser no sustituido. El Ar' es preferiblemente un grupo a base de fenilo opcionalmente sustituido por grupos R^1 , especialmente un grupo fenilo no sustituido.

10 El grupo Ar es preferiblemente un grupo arilo C_{6-20} tal como un grupo fenilo o grupo naftilo. Mientras que el grupo Ar puede ser un grupo heteroarilo, tal como carbazolilo, es preferible que Ar no sea un grupo heteroarilo. El grupo Ar puede ser sustituido o no sustituido por uno o más grupos R^1 , más preferiblemente por uno o dos grupos R^1 , especialmente en la posición 4 del anillo de arilo unido al ligando indenilo o en las posiciones 3, 5.

15 En una realización, tanto Ar como Ar' son no sustituidas. En otra forma de realización Ar' es no sustituido y Ar es sustituido con uno o dos grupos R^1 .

20 R^1 es preferiblemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , tal como un grupo alquilo C_{1-20} . Los grupos R^1 pueden ser iguales o diferentes, preferiblemente los mismos. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo C_{2-10} , tal como grupo alquilo C_{3-8} . Los grupos altamente preferidos son grupos tert-butilo o isopropilo. Se prefiere que el grupo R^1 sea voluminoso, es decir, sea ramificado. La ramificación puede ser alfa o beta con respecto al anillo. Los grupos alquilo C_{3-8} ramificados también se ven favorecidos de esta manera.

En una realización adicional, dos grupos R^1 sobre átomos de carbono adyacentes tomados juntos pueden formar un anillo condensado de 5 o 6 miembros no aromático con el grupo Ar, dicho anillo es en sí mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^4 . Dicho anillo puede formar un grupo tetrahidroindenilo con el anillo de Ar o un grupo tetrahidronaftilo.

25 Si un grupo R^4 está presente, no es preferiblemente sólo 1 tal grupo. Es preferiblemente un grupo alquilo C_{1-10} .

Se prefiere si hay uno o dos grupos R^1 presentes en el grupo Ar. Cuando existe un grupo R^1 presente, el grupo es preferiblemente para con respecto al anillo indenilo (posición 4). Cuando dos grupos R^1 están presentes estos están preferiblemente en las posiciones 3 y 5.

30 $R^{5'}$ es preferiblemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y opcionalmente sustituido por uno o más átomos de halo o $R^{5'}$ es un grupo alquilo C_{1-10} , tal como metilo, pero aún más preferiblemente es un grupo $Z'R^{3'}$.

35 R^6 y $R^{6'}$ pueden ser iguales o diferentes. En una realización preferida uno de R^6 y $R^{6'}$ es hidrógeno, especialmente R^6 . Se prefiere que R^6 y $R^{6'}$ no sean ambos hidrógeno. Si no es hidrógeno, se prefiere que cada uno de R^6 y $R^{6'}$ sea preferiblemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , tal como un grupo alquilo C_{1-20} o grupo arilo C_{6-10} . Más preferiblemente, R^6 y $R^{6'}$ son un grupo alquilo C_{2-10} , tal como grupo alquilo C_{3-8} . Los grupos altamente preferidos son los grupos tert-butilo. Se prefiere que R^6 y $R^{6'}$ sean voluminosos, es decir, estén ramificados. La ramificación puede ser alfa o beta con respecto al anillo. Los grupos alquilo C_{3-8} ramificados por lo tanto también se ven favorecidos.

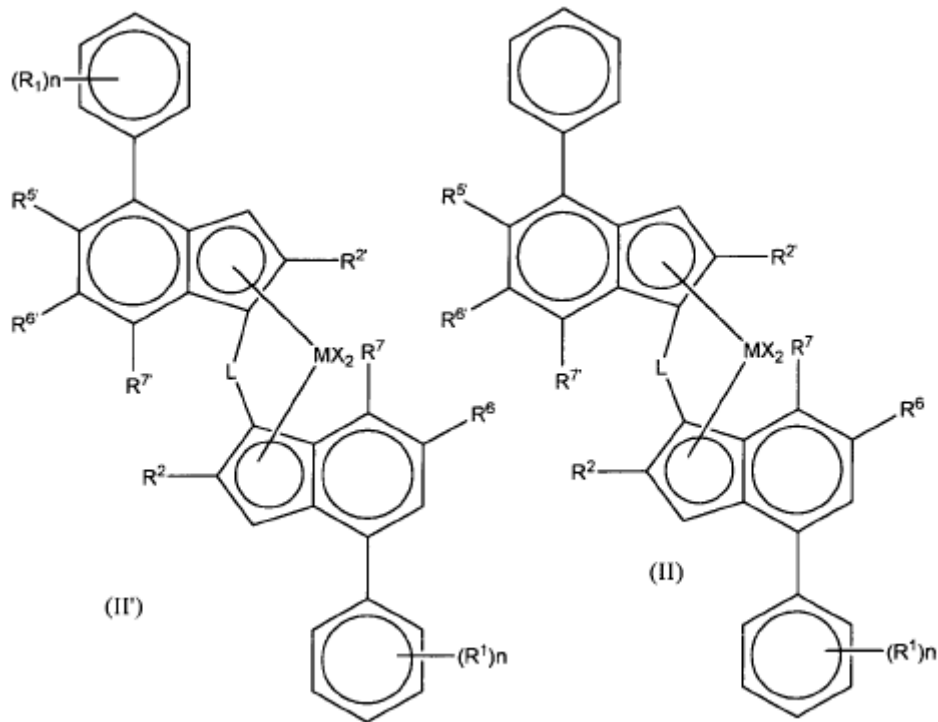
40 Los grupos R^7 y $R^{7'}$ pueden ser los mismos o diferentes. Cada grupo R^7 y $R^{7'}$ es preferiblemente hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-6} o es un grupo ZR^3 . Se prefiere que $R^{7'}$ sea hidrógeno. Se prefiere que R^7 sea hidrógeno, alquilo C_{1-6} o ZR^3 . Se prefiere más la combinación de ambos R^7 y $R^{7'}$ sea hidrógeno. También se prefiere que si ZR^3 representa alquilo OC_{1-6} , tal como metoxi, también se prefiere que R^7 represente alquilo C_{1-6} tal como metilo.

Z y Z' son O o S, preferiblemente O.

45 R^3 es preferiblemente un grupo hidrocarbilo C_{1-10} , especialmente un grupo alquilo C_{1-10} , o grupo arilo opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo. Aún más especialmente R^3 es un grupo alquilo C_{1-6} , tal como un grupo alquilo C_{1-6} lineal, por ejemplo metilo o etilo.

$R^{3'}$ es preferiblemente un grupo hidrocarbilo C_{1-10} , especialmente un grupo alquilo C_{1-10} , o grupo arilo opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo. Aún más especialmente $R^{3'}$ es un grupo alquilo C_{1-6} , tal como un grupo alquilo C_{1-6} lineal, por ejemplo metilo o etilo o es un radical con base en fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo tal como Ph o C_6F_5 .

50 Por lo tanto, los complejos preferidos de la invención son de la fórmula (II) o (II')



en la que

M es zirconio o hafnio;

5 cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, grupo fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, tri(alquilo C₁₋₂₀)sililo, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀;

cada R² o R^{2'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀;

10 R^{5'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o grupo Z'R^{3'};

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o grupo arilo C₆₋₁₀;

R⁷ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆ o grupo ZR³;

R^{7'} es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

15 Z y Z' son independientemente O o S;

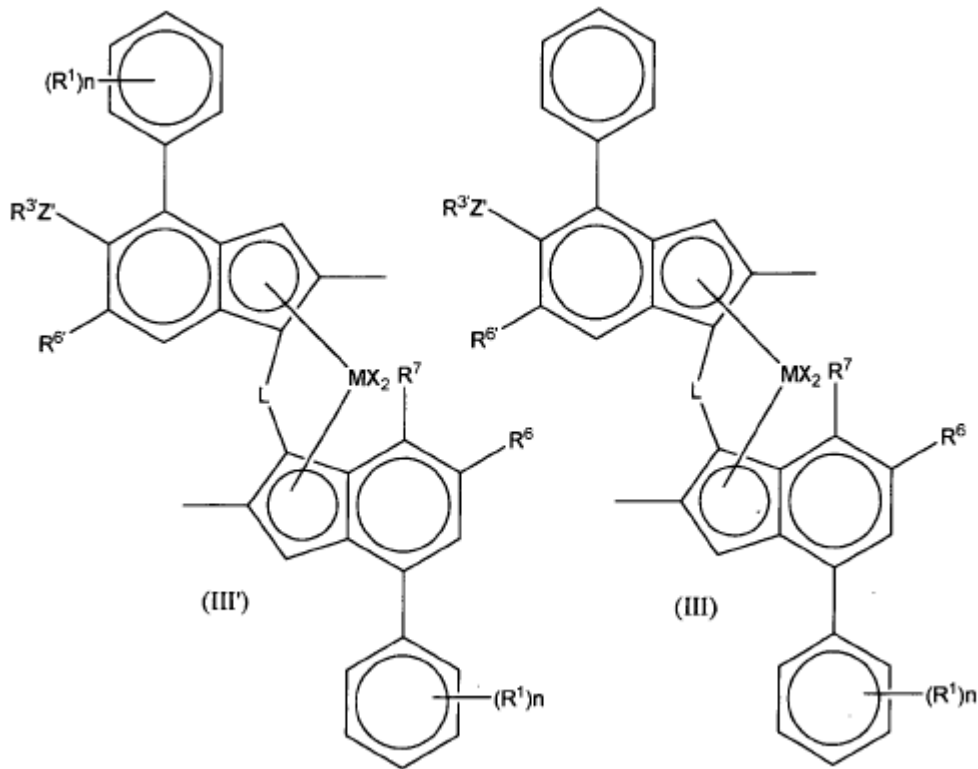
R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo;

R³ es un grupo alquilo C₁₋₁₀;

Cada n es independientemente 0 a 4, por ejemplo 0, 1 o 2; y

cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, por ejemplo grupo alquilo C₁₋₁₀.

20 Complejos preferidos adicionales de la invención son aquellos de la fórmula (III) o (III'):



en la que

M es zirconio o hafnio;

5 cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, grupo fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C- o -R'₂Si- en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o grupo arilo C₆₋₁₀;

10 R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o Oalquilo C₁₋₆;

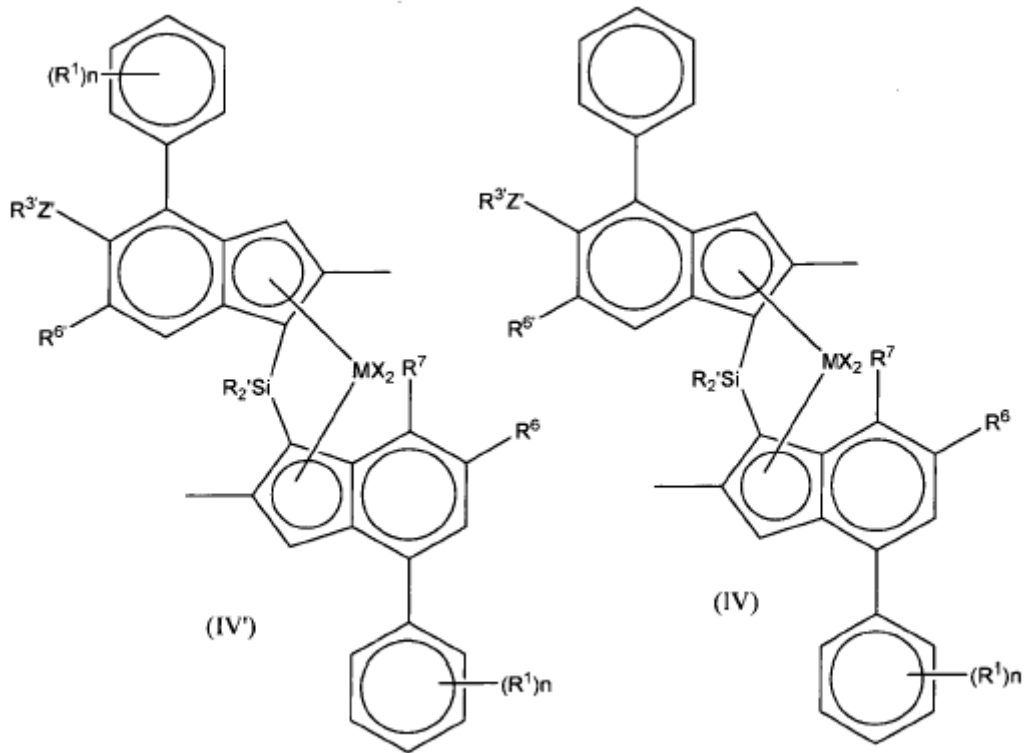
Z' es O o S;

R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo;

n es independientemente 0 a 4, por ejemplo 0, 1 o 2; y

cada R¹ es independientemente un grupo alquilo C₁₋₁₀.

15 Complejos preferidos adicionales de uso en la invención son aquellos de la fórmula (IV) o (IV'):



en la que

M es zirconio o hafnio;

5 cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, grupo fenilo o bencilo;

cada R¹ es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₇;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R⁶' es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o grupo arilo C₆₋₁₀;

R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o O-alquilo C₁₋₆;

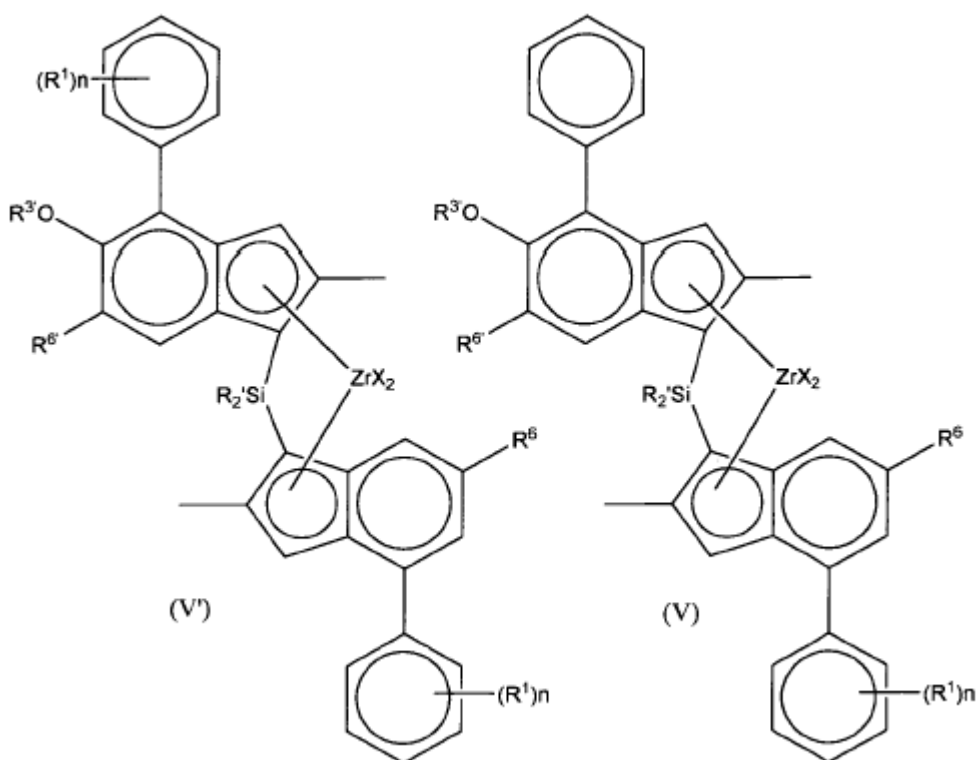
10 Z' es O u S;

R³' es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo;

n es independientemente 0, 1 a 2;

y cada R¹ es independientemente un grupo alquilo C₃₋₈.

Aún más especialmente, el complejo de uso en la invención es de la fórmula (V) o (V'):



en la que

cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, grupo fenilo o bencilo;

5 R¹ es independientemente a alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R¹ es independientemente alquilo C₃₋₈;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₃₋₈;

R⁶ es un grupo alquilo C₃₋₈ o grupo arilo C₆₋₁₀;

R³ es un grupo alquilo C₁₋₆, o grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo; y

10 n es independientemente 0, 1 o 2.

Los compuestos particulares de la invención incluyen:

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂,

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂,

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂,

15 *rac-anti*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4,6-di-Ph-5-OMe-Ind)ZrCl₂,

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OC₆F₅)-6-iPr-Ind)ZrCl₂,

rac-anti-Me(CyHex)Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂,

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂,

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂,

20 *rac-anti*-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂,

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂,

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-tBu₂Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂, y

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OiBu-6-tBu-Ind)ZrCl₂.

Para evitar dudas, cualquier definición más estrecha de un sustituyente ofrecida anteriormente se puede combinar con cualquier otra definición amplia o estrecha de cualquier otro sustituyente.

5 A lo largo de la divulgación anterior, en la que se presenta una definición más restringida de un sustituyente, esa definición más estrecha se considerará divulgada en conjunto con todas las definiciones más amplias y más estrechas de otros sustituyentes en la solicitud.

En una realización especialmente preferida, el complejo es rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂.

10 En cuanto a la síntesis del complejo de acuerdo con esta invención también se refiere al documento WO 2013/007650 A1.

Para formar una especie catalítica activa es normalmente necesario emplear un cocatalizador como es bien conocido en la técnica. Los cocatalizadores comprenden uno o más compuestos de metales del grupo 13, como compuestos de organoaluminio o boratos utilizados para activar los catalizadores de metaloceno son adecuados para uso en esta invención.

15 Por lo tanto, el catalizador de acuerdo con esta invención comprende (i) un complejo como se definió anteriormente y (ii) un cocatalizador, como un compuesto de alquil aluminio (u otro cocatalizador apropiado), o el producto de reacción del mismo. Por lo tanto, el cocatalizador es preferiblemente un alumoxano, como MAO o un alumoxano diferente de MAO.

20 Los cocatalizadores de borato también se pueden emplear. Se apreciará por el experto que cuando se emplean cocatalizadores base de boro, es normal activar previamente el complejo por reacción del mismo con un compuesto de alquil aluminio, tal como TIBA. Este procedimiento es bien conocido y cualquier alquilo de aluminio adecuado, por ejemplo Al (alquilo C₁₋₆)₃, se puede utilizar.

Los cocatalizadores basados en boro de interés incluyen aquellos de fórmula



25 en la que Y es el mismo o diferente y es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo desde 6 hasta aproximadamente 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilaquilo, haloalquilo o haloarillocada uno tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo y desde 6-20 átomos de carbono en el radical arilo o flúor, cloro, bromo o yodo. Ejemplos preferidos para Y son trifluorometilo, p-fluorofenilo, 3,5-difluorofenilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo y 3,5-di(trifluorometil)fenilo. Las opciones
30 preferidas son trifluoroborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorofenil)borano, tris(penta-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil) borano y/o tris (3,4,5-trifluorofenil)borano.

Se da particular preferencia a los tris (pentafluorofenil)borano.

35 Sin embargo, se prefiere utilizar boratos, es decir, compuestos de fórmula general [C]⁺[BX₄]⁻. Dichos cocatalizadores iónicos contienen un anión no coordinante [BX₄]⁻ tal como tetraquis (pentafluorofenil)borato. Los contraiones adecuados [C]⁺ son derivados de amina o anilina protonadas tales como metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilnilinio, difenilamonio, N,N-dimetilanilinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, piridinio, p-bromo-N,N-dimetilanilinio o p-nitro-N,N-dimetilanilinio.

Los compuestos iónicos preferidos que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención incluyen:

40 tributilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

tributilamoniotetrakis(trifluorometilfenil)borato,

tributilamoniotetrakis(4-fluorofenil)borato,

N,N-dimetilcilcohexilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

N,N-dimetilbencilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

45 N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

N,N-di(propil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

di(cilcohexil)amoniotetrakist(pentafluorofenil)borato,

trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

o ferroceniotetrakis(pentafluorofenil)borato.

Se da preferencia a trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil) borato,

N,N-dimetilcilcohexilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato o

N,N- dimetilbencilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato.

- 5 Se prefiere especialmente $B(C_6F_5)_3$, $C_6H_5N(CH_3)_2H:B(C_6F_5)_4$, $(C_6H_5)_3C:B(C_6F_5)_4$.

El complejo de metaloceno utilizado en la presente invención se puede utilizar en combinación con un cocatalizador adecuado como un catalizador, por ejemplo, en un solvente tal como tolueno o un hidrocarburo alifático, (es decir, para la polimerización en solución), como es bien conocido en la art.

- 10 El catalizador utilizado en la invención se puede utilizar en forma soportada o no soportada. El material soporte en partículas utilizado es preferiblemente un material orgánico o inorgánico, tal como sílice, alúmina o zirconia o un óxido mezclado tal como sílice-alúmina, en particular sílice, alúmina o sílice-alúmina. Se prefiere el uso de un soporte de sílice. El experto es consciente de los procedimientos necesarios para soportar un catalizador de metaloceno.

- 15 Especial y preferiblemente el soporte es un material poroso de tal manera que el complejo pueda ser cargado en los poros del soporte, por ejemplo, utilizando un proceso análogo a aquellos descritos en el documento WO94/14856 (Mobil), WO95/12622 (Borealis) y WO2006/097497. El tamaño de partícula no es crítico, pero está preferiblemente en el rango de 5 a 200 μm , más preferiblemente de 20 a 80 μm . El uso de estos soportes es de rutina en la técnica.

- 20 En una realización preferida, no se utiliza soporte en absoluto. Dicho catalizador se puede preparar en solución, por ejemplo en un solvente aromático como tolueno, al poner en contacto el metaloceno (como un sólido o como una solución) con el cocatalizador, por ejemplo metilaluminoxano o un borano o una sal borato, o se puede preparar al agregar secuencialmente los componentes del catalizador al medio de polimerización. En una realización preferida, el metaloceno (cuando X difiere de alquilo o hidrógeno) se hace reaccionar previamente con un alquilo de aluminio, en una relación de metal/aluminio de desde 1:1 hasta 1:500, preferiblemente de 1:1 hasta 1:250, y luego se combina con el cocatalizador de borano o borato, ya sea en un recipiente separado o directamente en el reactor de polimerización. Las proporciones de metal/ boro preferidas están entre 1:1 y 1:100, más preferiblemente 1:1 a 1:10.

- 25 En una realización particularmente preferida, no se utiliza vehículo externo pero el catalizador todavía se presenta en forma de partículas sólidas. Por lo tanto, se emplea ningún material de soporte externo, tal como vehículo orgánico o inorgánico inerte, como por ejemplo sílice, como se describió anteriormente.

- 30 Con el fin de proporcionar el catalizador utilizado en la invención en forma sólida, pero sin utilizar un vehículo externo, se prefiere si un sistema de emulsión líquido/líquido se utiliza. El proceso implica la formación de componentes de catalizador dispersantes (i) y (ii), es decir, el complejo y el cocatalizador, en un solvente, y solidificar dicho gotitas dispersadas para formar partículas sólidas.

- 35 Se hace referencia al documento WO2006/069733 que describe principios de dichos métodos de preparación continua o semicontinua de los tipos de catalizadores sólidos, preparado por medio del método de emulsión/solidificación. Para más detalles, también se refiere al documento WO 2013/007650 A1.

- 40 Cabe señalar que la presente invención se dirige preferiblemente a composiciones reforzadas con fibra en la fase polímero forma una fase continua que es la matriz para las fibras. Por lo tanto, el polímero que forma la matriz para las fibras en la composición es preferiblemente monofásico. La matriz de polímero no contiene (co)polímeros elastoméricos que forman inclusiones como una segunda fase para mejorar las propiedades mecánicas del material compuesto, tales como alargamiento a la ruptura. Una fase de polímero que contiene (co)polímeros elastoméricos como inserciones de una segunda fase por el contrario se llama heterofásica y no forma parte de esta realización.

- 45 Las propiedades mecánicas deseadas del material compuesto reforzado con fibra, por lo tanto preferiblemente están controladas por el copolímero de polipropileno aleatorio que comprende etileno y/o α -olefina C_4 a C_8 (PP-RACO) en combinación con el promotor de adhesión (AP) que mejora de la una adhesión inserción de las fibras. Se considera que el polímero de dicho material compuesto forma una fase continua. Preferiblemente se excluyen inserciones adicionales de fases segunda o más de elastómero con el objetivo de mejorar las mismas propiedades mecánicas.

Fibra de vidrio (GF)

- 50 El segundo componente esencial de la presente composición reforzada con fibra son las fibras de vidrio (GF). Preferiblemente, las fibras de vidrio son fibras de vidrio cortadas, también conocidas como fibras cortas o hebras cortas.

Las fibras de vidrio cortas o cortadas utilizadas en la composición reforzada con fibra tienen preferiblemente una longitud promedio de 1 a 10 mm, más preferiblemente de 1 a 7 mm, por ejemplo de 3 a 5 mm, o 4 mm. Las fibras de

vidrio cortadas o cortas utilizadas en la composición reforzada con fibra tienen preferiblemente un diámetro promedio de 8 a 20 μm , más preferiblemente de 9 a 16 μm , por ejemplo 10 a 15 μm .

5 Preferiblemente, las fibras (GF) tienen una relación de aspecto 125 a 650, preferiblemente de 150 a 450, más preferiblemente 200 a 400, todavía más preferiblemente 250 a 350. La relación de aspecto es la relación entre la longitud promedio y el diámetro promedio de las fibras.

Promotor de adhesión (AP)

La composición reforzada de fibra también comprende un promotor de adhesión (AP).

10 El promotor de adhesión (AP) es un polipropileno modificado (funcionalizado). Polipropilenos modificados, en particular los homopolímeros de propileno y copolímeros, como copolímeros de propileno con etileno o con otras alfa-olefinas, son los más preferidos, ya que son altamente compatibles con los polímeros de la composición reforzada con fibra.

En términos de estructura, los polipropilenos modificados se seleccionan preferiblemente de copolímeros de injerto o de bloques.

15 En este contexto, se da preferencia a los polipropilenos modificados que contienen grupos que se derivan de compuestos polares, en particular seleccionado del grupo que consiste en anhídridos de ácidos, ácidos carboxílicos, derivados de ácidos carboxílicos, aminas primarias y secundarias, compuestos de hidroxilo, oxazolinas y epóxidos, y también compuestos iónicos

20 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 de dialquilo C_1 a C_{10} lineales y ramificados, fumaratos de dialquilo C_1 a C_{10} lineales y ramificados, anhídrido itacónico, ésteres de ácido itacónico de dialquilo C_1 a C_{10} lineales y ramificados, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y mezclas de los mismos.

Se da preferencia particular al uso de un polipropileno injertado con anhídrido maleico como el polipropileno modificado, es decir, como el promotor de adhesión (AP).

25 El polipropileno modificado, es decir, el promotor de adhesión (AP), se puede producir de una manera sencilla mediante extrusión reactiva del polímero, por ejemplo, con anhídrido maleico en presencia de generadores de radicales libres (como peróxidos orgánicos), como se describe por ejemplo en el documento EP 0 572 028.

30 Las cantidades de grupos que se derivan de compuestos polares en el polipropileno modificado, es decir, el promotor de adhesión (AP), son desde 0.5 hasta 5.0% en peso, preferiblemente hasta 0.5 a 4.0% en peso, y más preferiblemente desde 0.5 hasta 3.0% en peso.

Los valores preferidos del índice de flujo de fusión MFR_2 (230°C) para el polipropileno modificado, es decir para el promotor de adhesión (AP), son desde 1.0 hasta 500 g/10 min.

Composición reforzada con fibra

35 Además de los componentes descritos anteriormente, la presente composición puede contener adicionalmente otros aditivos típicos útiles por ejemplo en el sector del automóvil, como el negro de carbono, otros pigmentos, antioxidantes, estabilizadores UV, agentes de nucleación, agentes antiestáticos agentes y de deslizamiento, en cantidades habituales en la técnica.

Por lo tanto una realización adicional de la presente invención es una composición reforzada con fibra que consiste de

40 (a) 50 a 84.5% en peso, preferiblemente 60 a 80% en peso, y más preferiblemente 65 a 77% en peso, del copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o α -olefina C_4 a C_8 (PP-RACO),

(b) 15 a 45% en peso, preferiblemente 18 a 35% en peso, y más preferiblemente 20 a 30% en peso de fibras de vidrio (GF) y

45 (c) 0.5 a 5.0% en peso de un polipropileno modificado como promotor de adhesión (AP), preferiblemente 1.0 a 4.0% en peso y más preferiblemente 1.0 a 3.0% en peso,

(d) 0.0 a 3.0% en peso de una tanda maestra, y

(e) 0.0 a 3.0% en peso de uno o más aditivos,

con base en el peso total de la composición reforzada con fibra, en la que

(i) el copolímero aleatorio de polipropileno que comprende 1.0 a 10.0% en peso de etileno y/o α -olefina C₄ a C₈ (PP-RACO) que tiene un índice de flujo de fusión MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con ISO 1133 de por lo menos 2.5 g/10 min, y que tiene un contenido de xileno soluble en frío (XCS) medido de acuerdo con ISO 16152 (25°C) en el rango de 10 a 25% en peso,

5 (ii) las fibras de vidrio (GF) son fibras de vidrio cortadas,

(iii) el polímero completo contenido en la composición reforzada forma una fase continua monofásica que es la matriz de la composición reforzada con fibra

Se debe entender que todas las combinaciones como las descritas anteriormente también son aplicables a estas realizaciones.

10 Aditivos en este sentido son por ejemplo negro de carbono, otros pigmentos, antioxidantes, estabilizadores UV, agentes de nucleación, agentes antiestáticos y agentes de deslizamiento.

El término mezcla madre significa aditivos unidos a polímeros, por ejemplo concentrados de color y aditivos unidos física o químicamente sobre o en polímeros. Se apreciará que dichas mezclas madres contengan cuanto menos polímero como sea posible.

15 Los aditivos como se indicó anteriormente se agregan al copolímero al azar de polipropileno (PP-RACO), que se recoge del reactor final del proceso de producción de polímero. Preferiblemente, estos aditivos se mezclan en el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) o durante el proceso de extrusión en un proceso de composición de una sola etapa. Alternativamente, una mezcla madre se puede formular, en la que el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) se mezcla primero con sólo algunos de los aditivos.

20 Las propiedades del copolímero aleatorio de polipropileno que comprenden etileno y/o α -olefina C₄ a C₈ (PP-RACO), producido con el procedimiento anteriormente descrito se puede ajustar y controlar con las condiciones del proceso como es conocido por el experto, por ejemplo por uno o más de los siguientes parámetros del proceso: temperatura, carga de hidrógeno, carga de comonomero, carga de propileno, catalizador, tipo y cantidad de donador externo, dividido entre dos o más componentes de un polímero multimodal.

25 Para la mezcla de los componentes individuales de la presente composición reforzada con fibra, se puede utilizar una composición convencional o aparato de mezcla, por ejemplo un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, coamasadora Buss o una extrusora de doble tornillo. Preferiblemente, el mezclado se lleva a cabo en una extrusora de doble husillo cogiratoria. Los materiales de polímero recuperados de la extrusora son por lo general en forma de gránulos. Estos gránulos se procesan adicionalmente, preferiblemente, por ejemplo, mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos de la composición reforzada con fibra de la invención.

30 La fibra de material compuesto reforzado de acuerdo con la invención tiene las siguientes propiedades:

El índice de flujo de fusión MFR₂ general (230°C), es decir el índice de flujo de fusión del material compuesto reforzado con fibra es por lo menos 1.0 g/10 min, preferiblemente por lo menos 1.5 g/10 min. el límite superior del MFR₂ (230°C) es 15.0 g/10 min, preferiblemente 10.0 g/10 min y más preferiblemente 7.0 g/10 min.

35 El módulo de tracción total, es decir el módulo de tracción medido a 23°C de acuerdo con ISO 527-2 (velocidad de cruce 1 mm/min) del material compuesto reforzado con fibra, es por lo menos 2,500 MPa, preferiblemente por lo menos 3,000 MPa y más preferiblemente por lo menos 3,500 MPa.

El límite superior del módulo de tracción del material compuesto reforzado con fibra puede ser 10,000 MPa, preferiblemente 9,000 MPa, y más preferiblemente en el rango de 8,000 MPa.

40 La deformación por tensión en la ruptura medida a 23°C de acuerdo con ISO 527-2 (velocidad de cruce 50 mm/min) es por lo menos 4.0%, preferiblemente por lo menos 4.5% y más preferiblemente por lo menos 4.8%.

La tensión de tracción en la ruptura medida a 23°C de acuerdo con ISO 527-2 (velocidad de cruce 50 mm/min) es por lo menos 50 MPa, preferiblemente por lo menos 60 MPa y más preferiblemente por lo menos 65 MPa.

45 Un valor para el total de emisión de volátiles medido de acuerdo con VDA 277:1995 es igual o menor de 10 ppm, preferiblemente igual o menor de 5 ppm y más preferiblemente igual o menor de 4 ppm.

Un valor VOC medido de acuerdo con VDA 278:2002 de igual o menor de 50 ppm, preferiblemente igual o menor de 40 ppm y más preferiblemente igual o menor de 35 ppm.

El VOC es la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) [en ppm].

50 Un valor FOG medido de acuerdo con VDA 278:2002 de igual o menor de 130 ppm, preferiblemente igual o menor de 110 ppm y más preferiblemente igual o menor de 100 ppm.

El FOG es la cantidad de compuestos de nebulización (FOG) [en ppm].

Una fuerza de impacto con muescas Charpy a 23°C ISO 179-1eA:2000 de por lo menos 5.0 kJ/m², preferiblemente en el rango de 6.5 a 15 kJ/m² y más preferiblemente en el rango de 7.0 a 12 kJ/m².

- 5 Una fuerza de impacto Charpy a 23°C ISO 179-1eU:2000 de por lo menos 8.0 kJ/m², preferiblemente en el rango de 9.0 a 18 kJ/m² y más preferiblemente en el rango de 10.0 a 16.0 kJ/m².

Una temperatura de distorsión de calor (HDT) determinada de acuerdo con ISO 75-2 Método A (carga de tensión de superficie 1.80 MPa) en el rango de 95°C a 145°C, preferiblemente en el rango de 100°C a 135°C y más preferiblemente en el rango de 105°C a 130°C.

- 10 Por lo tanto, los materiales compuestos de polipropileno reforzados con fibra muestran un excelente equilibrio impacto/rigidez y tienen muy bajas emisiones.

La composición reforzada con fibra de acuerdo con la invención se puede granular y formar compuestos utilizando cualquiera de la variedad de de composición y mezcla métodos bien conocidos y comúnmente utilizados en la técnica de formación de compuestos de resina.

- 15 La composición de la presente composición reforzada con fibra se puede utilizar para la producción de artículos moldeados, preferiblemente artículos moldeados por inyección, así como artículos de espuma. Incluso más preferido es el uso para la producción de piezas de lavadoras o lavavajillas, así como artículos para automóviles, especialmente para interiores d y exteriores e automóviles, como portadores instrumentales, pantallas térmicas, soportes estructurales, parachoques, revestimientos laterales, asistentes de paso, paneles de la carrocería, alerones, tableros de instrumentos, molduras interiores y similares.

- 20 De acuerdo con una realización preferida, el artículo es un artículo de espuma que comprende la composición reforzada con fibra descrita anteriormente.

Los métodos de preparación adecuados de artículos de espuma, ya sea por espumación química o física son conocidos comúnmente por el experto.

- 25 La presente invención se refiere adicionalmente a artículos para automóviles que comprenden la composición reforzada con fibra como se definió anteriormente.

Adicionalmente, la presente invención también se refiere a un proceso para la preparación de la composición reforzada con fibra como se describió anteriormente, que comprende las etapas de agregar

(a) copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO),

(b) las fibras de vidrio (GF), y

- 30 (c) el polipropileno modificado como promotor de adhesión (AP)

a un extrusor y extruir el mismo obteniendo dicha composición reforzada con fibra.

Parte experimental 1.

1. MÉTODOS

MFR₂ (230°C) se mide de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2.16 kg de carga).

- 35 Cuantificación de microestructura de copolímero por espectroscopía de RMN

Se utilizó resonancia nuclear magnética cuantitativa (RMN) para cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros.

- 40 Los espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativos se registraron en la solución de estado utilizando un espectrómetro Bruker Avance III 400 RMN que opera a 400.15 y 100.62 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando una cabeza de sonda de temperatura extendida de 10 mm ¹³C optimizada a 125°C utilizando gas nitrógeno para todos los neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d₂ (TCE-d₂) junto con acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac)₃) lo que resulta en una solución 65 mM de agente de relajación en un solvente como se describe en G. Singh, A. Kothari, V. Gupta, Testing Polymer 2009, 28(5), 475.

- 45 Con el fin de asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque de calor, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante por lo menos 1 hora. Tras la inserción dentro del imán del tubo se centrifugó a 10 Hz. Esta configuración fue elegida principalmente para la alta resolución y cuantitativamente necesaria para la cuantificación exacta del contenido de etileno. Se empleó excitación de pulso único estándar sin NOE, utilizando un ángulo de la punta optimizado, 1 s de retraso de ciclo y un esquema de

- desacoplamiento de dos niveles WALTZ16 como se describe en Z. Zhou, R. Kuemmerle, X. Qiu, D. Redwine, R. Cong, A. Taha, D. Baugh, B. Winniford, J. Mag. Reson. 187 (2007) 225 and V. Busico, P. Carbonniere, R. Cipullo, C. Pellecchia, J. Severn, G. Talarico, Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128. Un total de 6144 (6k) transitorios se adquirieron por los espectros. Los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativos fueron procesados, propiedades cuantitativas integradas y relevantes determinados a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos fueron referenciados indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30.00 ppm, utilizando el desplazamiento químico del solvente. Este enfoque permitió referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente.
- 5
- Con señales características que corresponden a defectos de 2.1 eritro regio observados (como se describe L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100(4), 1253, in Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950, and in W-J. Wang and S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157) se requirió la corrección por la influencia de los defectos regio en las propiedades determinadas. No se observaron señales de característica correspondiente a otros tipos de defectos regio.
- 10
- Se observaron señales características que corresponden a la incorporación de etileno (como se describe en Cheng, H.N., Macromolecules 1984, 17, 1950) y la fracción de comonomero calculan como la fracción de etileno en el polímero con respecto a todo el monómero en el polímero. La fracción de comonomero se cuantificó utilizando el método de W-J. Wang y S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157, a través de la integración de múltiples señales a través de toda la región espectral en los espectros $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método fue elegido por su robusta naturaleza y la capacidad para dar cuenta de la presencia de regio-defectos cuando sea necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el rango de contenidos de comonomero encontrados. La incorporación de comonomero por ciento en moles se calculó a partir de la fracción molar.
- 15
- 20
- La incorporación de comonomero por ciento en peso se calculó a partir de la fracción molar.
- Los solubles en xileno (XCS, % en peso): El contenido de solubles en xileno en frío (XCS) se determina a 25°C de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 2005.
- 25
- Análisis por DSC, la temperatura de fusión (T_m) medida con una calorimetría de barrido diferencial Q200-TA Instrument (DSC) en 5 a 7 mg de muestras. DSC se ejecuta de acuerdo con ISO 11357/parte 3/método C₂ (1999) en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10°C/min en el rango de temperatura de -30 a +225°C. La temperatura de fusión se determina a partir de la segunda etapa de calentamiento.
- 30
- Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC): Número de peso molecular promedio (M_n), peso molecular promedio ponderal (M_w) y la polidispersidad (M_w/M_n) se determinan mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) utilizando un instrumento Waters Alliance GPCV 2000 con viscosímetro en línea. La temperatura del horno es de 140°C. Se utilizó triclorobenceno como solvente (ISO 16014: 2003).
- Pruebas de tracción:
- 35
- El módulo de tracción, la deformación de ruptura y la tensión de tracción en la ruptura se midieron a 23°C de acuerdo con ISO 527-2 (velocidad de cruceta 1 mm/min para el módulo de tracción, 50 mm/min para otros) utilizando muestras moldeadas por inyección moldeada a 230°C de acuerdo con ISO 527-2 (1B), producido de acuerdo con la norma eN ISO 1873-2 (forma del hueso de perro 10, el espesor de 4 mm).
- Prueba de impacto Charpy: La resistencia al impacto Charpy (SE) se midió de acuerdo con ISO 179-1eU: 2000 a +23°C y la resistencia al impacto con muesca Charpy (NIS) se midió de acuerdo con ISO 179-1eA: 2000 a +23°C, utilizando muestras de prueba de barra moldeadas por inyección 80x10x4 mm³ preparadas de acuerdo con ISO 1873-2: 2007.
- 40
- Temperatura de distorsión térmica (HDT) se determinó de acuerdo con ISO 75-2 Método A (tensión de superficie 1.80 MPa) utilizando muestras de ensayo moldeadas por inyección de 80x10x4 mm³ producido como se describe en EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).
- 45
- Emissiones totales de volátiles
- La emisión total de los polímeros se determinó al utilizar múltiples extracción espacio superior de acuerdo con VDA 277:1995 utilizando un cromatógrafo de gas y un método del espacio superior. El equipo era un cromatógrafo de gases Hewlett Packard con una columna WCOT-capilar (tipo cera) de 30 m de longitud y 0.25 mm x 2.5 µm de diámetro interior (espesor de la película 0.25 µm). Un detector de ionización de llama se utilizó con hidrógeno como gas combustible.
- 50
- Los ajustes de GC fueron como sigue: 3 minutos isotérmico a 50°C, se calientan a 200°C a 12 K/min, 4 minutos isotérmico a 200°C, temperatura de inyección: 200°C, detección de temperatura: 250°C, vehículo helio, el flujo en modo dividido 1:20 y velocidad de vehículo promedio 22-27 cm/s.

5 El potencial de emisión se midió sobre la base de la suma de todos los valores proporcionados por las sustancias emitidas después del análisis por cromatografía de gas y la detección de ionización de llama con acetona como el estándar de calibración. Introducción de la muestra (gránulos, aproximadamente 1 gramo) fue por análisis de espacio superior (10 ml de espacio superior en frasco), después del acondicionamiento a 120°C durante 5 horas antes de la medición.

La unidad es µgC/g (mg de carbono por g de muestra), ppm respectivamente.

Emisión de VOC/FOG

10 La emisión VOC/FOG se midió de acuerdo con VDA 278:2002 sobre los compuestos granulados. Los compuestos orgánicos volátiles se miden en equivalentes de tolueno por gramo de muestra (µgTE/g). La nebulización se mide en equivalentes de hexadecano por gramo de muestra (µgHD/g).

Las mediciones se llevaron a cabo con un TDSA suministrado por Gerstel utilizando helio 5.0 como gas vehículo y una columna HP Ultra 2 de 50 m de longitud y diámetro 0.32 mm y 0.52 µm de recubrimiento de 5% de fenil-metil-siloxano.

15 El análisis VOC se realizó de acuerdo con el ajuste 1 enumerado en el estándar utilizando siguientes parámetros principales dispositivo: modo de flujo sin división, temperatura final de 90°C; última vez 30 min, velocidad de 60 K/min. La trampa de refrigeración se purgó con un flujo en modo dividido 1:30 en un rango de temperatura de -150°C a +280°C con una velocidad de calentamiento de 12 K/sec y un tiempo final de 5 min. Los siguientes ajustes de GC se utilizaron para el análisis: 2 min isotérmico a 40°C. calentamiento a 3 K/min hasta 92°C, y luego a 5 K/min hasta 160°C y, a continuación, a 10 K/min hasta 280°C, 10 minutos isotérmico; flujo 1.3 ml/min.

20 Las cantidades de COV representan especies C₁₀ a C₁₆.

25 El análisis FOG se hizo de acuerdo a la configuración 1 enumerada en el estándar utilizando siguientes parámetros principales: dispositivo-modo de flujo sin división, velocidad de 60 K/min; temperatura final de 120°C; tiempo final 60 min. La trampa de refrigeración se purgó con uno modo de flujo dividido 1:30 de un rango de temperatura de -150°C a +280°C con una velocidad de calentamiento de 12 K/seg. Los siguientes ajustes GC se utilizaron para el análisis: isotérmico a 50°C durante 2 min, calentamiento a 25 K/min hasta 160°C, y luego a 10 K/min hasta 280°C, 30 minutos isotérmico; flujo 1,3 ml/min.

Las cantidades FOG representan especies C₁₆ a C₃₀.

Ejemplos

Preparación del catalizador:

30 El catalizador utilizado en los Ejemplos de la invención IE1 a IE4 ha sido preparado siguiendo el procedimiento descrito en el documento WO 2013/007650 A1 para el catalizador E2, ajustando las cantidades de metaloceno y MAO con el fin de conseguir las relaciones Al/Zr indicadas en la tabla 1. El catalizador se ha prepolimerizado fuera de línea con propileno, siguiendo el procedimiento descrito en el documento WO 2013/007650 A1 para el catalizador E2P.

35 El complejo utilizado fue rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂.

Grado de pre-polimerización fuera de línea 3.3 g/g

Relación molar de Al/Zr en catalizador de 431 mol/mol

Contenido de complejo de metaloceno de catalizador de prepolimerizado fuera de línea 0.696% en peso

Se utilizó el mismo catalizador para preparar el polímero de los Ejemplos Comparativos CE1 y CE2.

40 Para los Ejemplos Comparativos CE3 y CE4 se han utilizado polímeros de base disponibles en el mercado basados en catalizadores de ZN.

45 Para el Ejemplo Comparativo CE5 el catalizador utilizado en el proceso de polimerización del polímero base para CE5 se ha producido como sigue: En primer lugar, 0.1 mol de MgCl₂ x 3 EtOH se suspendió bajo condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a la temperatura de -15°C y 300 ml de TiCl₄ frío se agregó mientras se mantuvo la temperatura a dicho nivel. A continuación, la temperatura de la suspensión se aumentó lentamente a 20°C. A esta temperatura, se agregó 0.02 mol de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición de la ftalato, la temperatura se elevó a 135°C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. Luego, se agregaron otros 300 ml de TiCl₄ y la temperatura se mantuvo a 135°C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano
50 a 80°C. Luego, el componente catalizador sólido se filtró y secó. El catalizador y su concepto preparación se describe en por ejemplo en general en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390. Como

ES 2 674 238 T3

cocatalizador de trietil-aluminio (TEAL) y como donante d ciclo se utilizó pentil dimetoxi silano (donante D). La relación de aluminio a donante era 5 mol/mol. Antes de la polimerización, el catalizador se polimerizó previamente con ciclohexano de vinilo en una cantidad para lograr una concentración de 200 ppm de poli (vinil ciclohexano) (PVCH) en el polímero final. El proceso respectivo se describe en el documento EP 1 028 984 y EP 1 183 307.

5 Preparación de polímero de base (PP-RACO)

Los polímeros de base para IE1 a IE 4 y el polímero de base de CE1 y CE2 se han preparado en una planta piloto Borstar® PP con un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle y 2 reactores de fase gaseosa (GPR1 y GPR2) conectados en serie.

10 Tabla 1: Preparación de polímeros base para IE1 a IE 4 y para CE1 y CE2 Los polímeros base (BP1) para IE1 e IE2 son iguales, los polímeros base para IE3 e IE4 (BP2) son los mismos y los polímeros base para CE1 y CE2 (BP3) son los mismos

	unidad	IE1/IE2 (BP1)	IE3/IE4 (BP2)	CE1/CE2 (BP3)
Prepolimerización				
Cantidad de cat	g/kg C ₃	0.079	0.085	0.110
Temperatura	°C	20	20	20
Tiempo de residencia	h	0.45	0.43	0.47
Bucle				
Temperatura	°C	80	80	80
División	%	49	43	46
Relación H ₂ /C ₃	mol/kmol	0.26	0.18	0.31
Contenido de C ₂	%	0	0	0
MFR ₂	g/10 min	6.3	3.3	8.2
XS	%	0.9	0.8	1.8
GPR1				
Temperatura	°C	80	80	80
División	%	51	49	54
Presión	kPa	1800	2109	3000
Relación H ₂ /C ₃	mol/kmol	6.21	8.19	1.96
Contenido de C ₂	%	2.8	1.7	0
MFR ₂	g/10 min	9.0	10.0	8.0
XS	%	13.2	3.2	1.3
GPR2				
Temperatura	°C	n.a.	75	n.a.
División	%	n.a.	8	n.a.
Presión	kPa	n.a.	2600	n.a.
Relación H ₂ /C ₃	Mol/kmol	n.a.	5.03	n.a.
Relación C ₂ /C ₃	Mol/kmol	n.a.	10000	n.a.

ES 2 674 238 T3

	unidad	IE1/IE2 (BP1)	IE3/IE4 (BP2)	CE1/CE2 (BP3)
Producto final				
MFR ₂	g/10 min	8.2	7.4	9.0
XS	%	11.6	12.9	1.3
Contenido de C ₂	%	2.6	8.7	0
Mw (SEC)	kg/mol	220	230	202
Mw/Mn (SEC)	-	4.2	5.1	3.2
n.a.no aplicable, ya que no se utiliza				

5 El polímero de base (BP4) para CE3 es una mezcla de 79.2% en peso de HF700SA, que es un homopolímero PP disponible comercialmente de Borealis AG, Austria, que tiene un MFR (230°C/2.16 kg) de 21 g/10 min, una densidad de 905 kg/m³ y un punto de fusión (DSC) de 165°C y 20.8% en peso de BE50. que es un homopolímero PP disponible comercialmente de Borealis AG, Austria, que tiene un MFR (230°C/2.16 kg) de 0.3 g/10 min, una densidad de 905 kg/m³ y un punto de fusión (DSC) de 165°C.

10 El polímero de base (BP5) para CE4 es una mezcla de de 79.1% en peso de HF700SA, que es un homopolímero PP disponible comercialmente de Borealis AG, Austria, que tiene un MFR (230°C/2.16 kg) de 21 g/10 min, una densidad de 905 kg/m³ y un punto de fusión (DSC) de 165°C y 20.9% en peso de BE50, que es un homopolímero PP disponible comercialmente de Borealis AG, Austria, que tiene un MFR (230°C/2.16 kg) de 0.3 g/10 min, una densidad de 905 kg/m³ y un punto de fusión (DSC) de 165°C.

Condiciones de polimerización para el polímero base (BP6) para CE5

	unidad	Polímero CE5 base
Prepolimerización		
Temperatura	°C	25
presión	bar	52
Tiempo de residencia	h	0.35
Contenido de C ₂	% en peso	0
Bucle		
Temperatura	°C	65
presión	Bar	55
Tiempo de residencia	h	0.38
MFR ₂	g/10 min	19
Contenido de C ₂	% en peso	1.35
XCS	% en peso	2.4
GPR		
Temperatura	°C	80
presión	Bar	23
Tiempo de residencia	h	1.1
MFR ₂	g/10 min	14

ES 2 674 238 T3

	unidad	Polímero CE5 base
Contenido de C ₂	% en peso	1.8
XCS	% en peso	2.3
División Bucle/GPR	%	56/44

El polímero de base (BP7) para CE6 es el copolímero aleatorio de polipropileno comercial (PP-RACO) "RF366MO" de Borealis AG con una MFR₂ de 20 g/10 min, una temperatura de fusión de 151°C, un contenido de etileno de 3.3% en peso, un contenido de XCS de 6.0% en peso, una densidad de 905 kg/m³, y un módulo de tracción de 1200 MPa.

5 Preparación de mezclas

Los siguientes ejemplos de la invención IE1 a IE4 y ejemplos comparativos CE1 a CE6 se prepararon mediante composición sobre una extrusora de doble husillo cogiratoria con una configuración de tornillo típica para la mezcla de fibra de vidrio utilizando un rango de temperatura entre 200 y 240° C.

Receta compuesta de las composiciones

Componente	IE1	IE2	IE3	IE4	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6
BP1 [% en peso]	78.45	68.45								
BP2 [% en peso]			78.45	68.45						
BP3 [% en peso]					78.45	68.45				
BP4 [% en peso]							78.45			
BP5 [% en peso]								68.45		
BP6 [% en peso]									62.5	
BP7 [% en peso]										62.5
AP-1 [% en peso]	1	1	1	1	1	1	1	1		
AP-2 [% en peso]									1.5	1.5
DSTDP	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25		
AO3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
P168	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
MB-1									2.0	2.0
GF	20	30	20	30	20	30	20	30	32	32

AP-1 es el polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico comercial "Exxelor PO1020" de Exxon Mobil con una densidad 0.9 g/cm³, un MFR₂ de 430 g/10 minutos y un contenido de MAH de 1,0% en moles;

AP-2 es el polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico comercial "Scona TPPP 2112FA" de Kometra GmbH, Alemania con una densidad de 0.9 g/cm³, que tiene un MFR₂ de 5 g/10 min y un contenido de MAH de 1.2% en mol.

DSTDP es el estabilizador térmico Di-estearil-tio-di-propionato (CAS No. 693-36-7) disponible comercialmente como Irganox PS-802 FL de BASF AG, Alemania

AO3 es el principal antioxidante Bis-(ácido 3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-tert.butilfenil)ácido butanico)-glicoléster (CAS No. 32509-66-3) comercialmente disponible como Hostanox 03 de Clariant SE, Suiza

P168 es el antioxidante secundario Tris (2,4-di-t-butilfenil) fosfito (CAS No. 31570-04-4) disponible comercialmente como Irgafos 168 de BASF AG, Alemania

MB-1 es la mezcla madre comercial de negro de carbono "Plasblak PE4103" de Cabot Corporation, Alemania

GF son las fibras de vidrio comerciales "Thermo Flow® Chopped Strand 636 for PP" de Johns Manville, que son fibras de vidrio recubiertas con un tamaño basado en silano, una longitud de 4 mm y un diámetro promedio de 13 µm

La composición tiene las siguientes propiedades

Parámetro	unidad	IE1	IE2	IE3	IE4	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6
MFR ₂	g/10min	4	3	3	2	4	3	3	2	4.2	6.2
CV	ppm	3	2	1	1	7	6	30	23	33	35
VOC	ppm	28	25	33	25	44	43	104	93	122	134
FOG	ppm	74	74	95	93	138	147	254	239	266	287
TM	MPa	3807	5486	3958	5756	4767	6814	5087	6982	7060	6158
Bstress	MPa	66	82	66	83	82	102	85	104	108	95
Bstrain	%	5.59	5.26	5.05	4.93	3.9	3.7	3.58	3.36	3.4	4.2
IS	kJ/m ²	11.48	14.8	12.6	15.2	9.7	12.2	9.2	11.6	n.d	n.d
NIS	kJ/m ²	7.2	9.3	8.5	10.4	7.5	9.6	7.4	9.6	9.4	9.4
HDT	°C	105	116	112	120	132	137	137	144	138	134

CV ... contenido volátil

TM ... módulo de tracción

Bstress tensión de tracción a la ruptura

Bstrain deformación por tensión en la ruptura

IS resistencia al impacto Charpy (ISO 179-1eU) a 23°C

NIS Resistencia al impacto con muescas Charpy (ISO 179-1eA) a 23°C

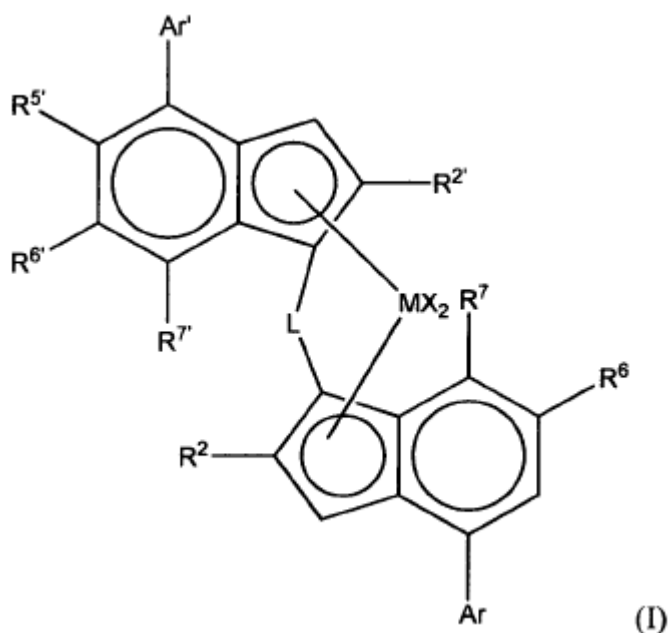
HDT Temperatura de deflexión del calor

nd -no determinado

5 Como se puede ver en la Figura 1 y 2 las composiciones de los Ejemplos de la Invención mostraron mucho mejor equilibrio impacto/rigidez que las composiciones de los Ejemplos Comparativos CE1 a CE4. Adicionalmente, las composiciones de los Ejemplos de la Invención tienen emisiones claramente inferiores.

REIVINDICACIONES

1. Composición reforzada con fibra que comprende
 - (a) 50.0 a 84.5% en peso de un copolímero aleatorio de polipropileno catalizado con metaloceno que comprende etileno y/o α -olefina C₄ a C₈ (PP-RACO),
 - 5 (b) 15.0 a 45.0% en peso de fibras de vidrio (GF) y
 - (c) 0.5 a 5.0% en peso un polipropileno modificado como promotor de adhesión (AP),
con base en el peso total de la composición reforzada con fibra,
en la que
 - 10 (i) el copolímero aleatorio de polipropileno que comprende 1.0 a 10.0% en peso de etileno y/o α -olefina C₄ a C₈ (PP-RACO) que tiene un índice de flujo de fusión MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con ISO 1133 de por lo menos 2.5 g/10 min hasta 15.0 g/10 min, y que tiene un contenido de xileno soluble en frío (XCS) medido de acuerdo con ISO 16152 (25°C) en el rango de 10 a 25% en peso,
 - (ii) las fibras de vidrio (GF) son fibras de vidrio cortadas y
 - 15 (iii) el polímero completo contenido en la composición reforzada forma una fase continua monofásica que es la matriz de la composición reforzada con fibra.
2. Composición reforzada con fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) tiene una polidispersidad (Mw/Mn) según se determina por cromatografía de exclusión de tamaño en el rango de 1.5 a 6.5.
- 20 3. Composición reforzada con fibra de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el promotor de adhesión (AP) es un homo o copolímero de polipropileno con grupos polares injertados, preferiblemente con grupos de anhídrido maleico.
4. Composición reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el módulo de tracción total medido en 23°C de acuerdo con ISO 527-2 (velocidad de cruce 1 mm/min) es por lo menos 2,500 MPa.
- 25 5. Composición reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la deformación por tensión en la ruptura medida a 23°C de acuerdo con ISO 527-2 (velocidad de cruce 50 mm/min) es por lo menos 4.0%.
6. Composición reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) medida de acuerdo con VDA 278:2002 es igual o menor de 50 ppm.
- 30 7. Composición reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la cantidad de compuestos de nebulización (FOG) medida de acuerdo con VDA 278:2002 es igual o menor de 130 ppm.
8. Composición reforzada con fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) se prepara al polimerizar propileno y etileno y/o α -olefina C₄₋₈ en la presencia de un catalizador, dicho catalizador comprende un complejo asimétrico de la fórmula (I)
- 35

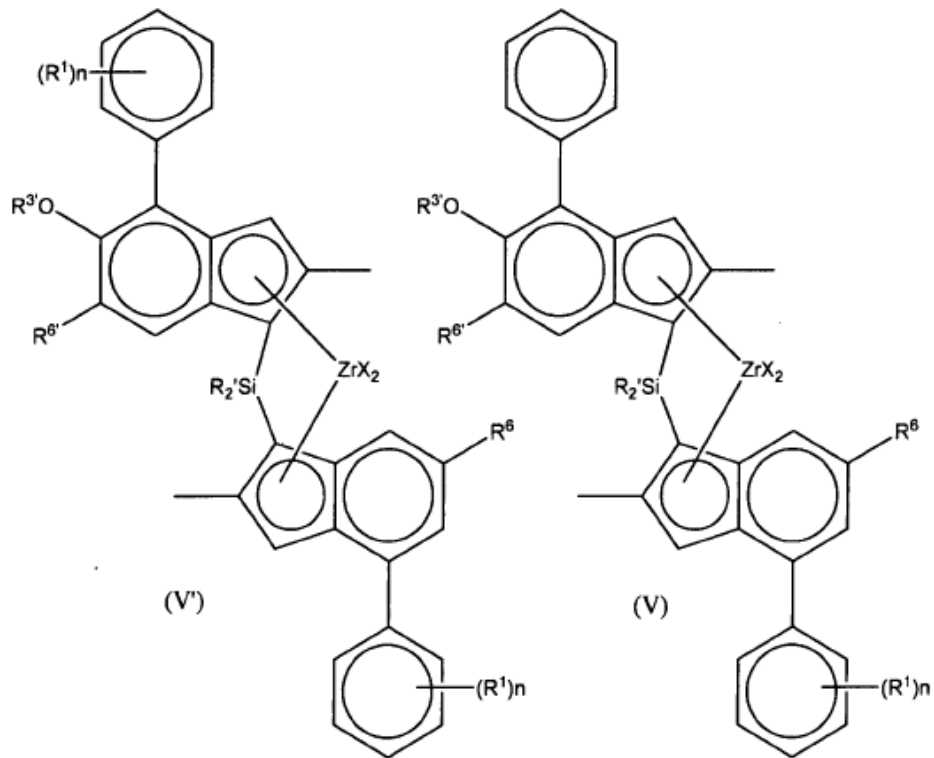


en la que

M es zirconio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

- 5 L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C_{1-20} , tri(alquilo C_{1-20})sililo, arilo C_{6-20} , arilalquilo C_{7-20} o alquilarilo C_{7-20} ;
- R^2 y $R^{2'}$ son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C_{1-20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
- 10 $R^{5'}$ es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y opcionalmente sustituido por uno o más átomos de halo;
- R^6 y $R^{6'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
- 15 R^7 y $R^{7'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo C_{1-20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
- Ar es un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido por uno o más grupos R^1 ;
- Ar' es un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido por uno o más grupos R^1 ;
- 20 cada R^1 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} o dos grupos R^1 sobre átomos de carbono adyacentes que tomados juntos pueden formar un anillo aromático de 5 o 6 miembros fusionado con el grupo Ar, dicho anillo en sí mismo se puede sustituir opcionalmente con uno o más grupos R^4 ; y
- cada R^4 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} .
9. Composición reforzada con fibra de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) se prepara al polimerizar propileno y etileno y/o α -olefina C_{4-8} en la presencia de un catalizador, dicho catalizador comprende un complejo asimétrico de la fórmula (V) o (V')
- 25



en la que cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, grupo fenilo o bencilo;

R¹ es independientemente un alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

5 R¹ es alquilo C₃₋₈;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₃₋₈;

R⁶' es un grupo alquilo C₃₋₈ o grupo arilo C₆₋₁₀;

R³' es un grupo alquilo C₁₋₆, o grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo; y

n es 0, 1 o 2.

10 10. Proceso para la preparación de la composición reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 9 que comprende las etapas de agregar

(a) copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO),

(b) las fibras de vidrio (GF), y

(c) el polipropileno modificado polar como promotor de adhesión (AP)

15 a un extrusor y extrudir el mismo obteniendo dicha composición reforzada con fibra.

11. Artículo automotriz que comprende la composición reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 9.

12. Un artículo de espuma, que comprende la composición reforzada con fibra de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.

20

Figura 1: Tensión de tracción en ruptura vs. módulo de tracción de IE1 a IE4 vs. CE1 a CE4

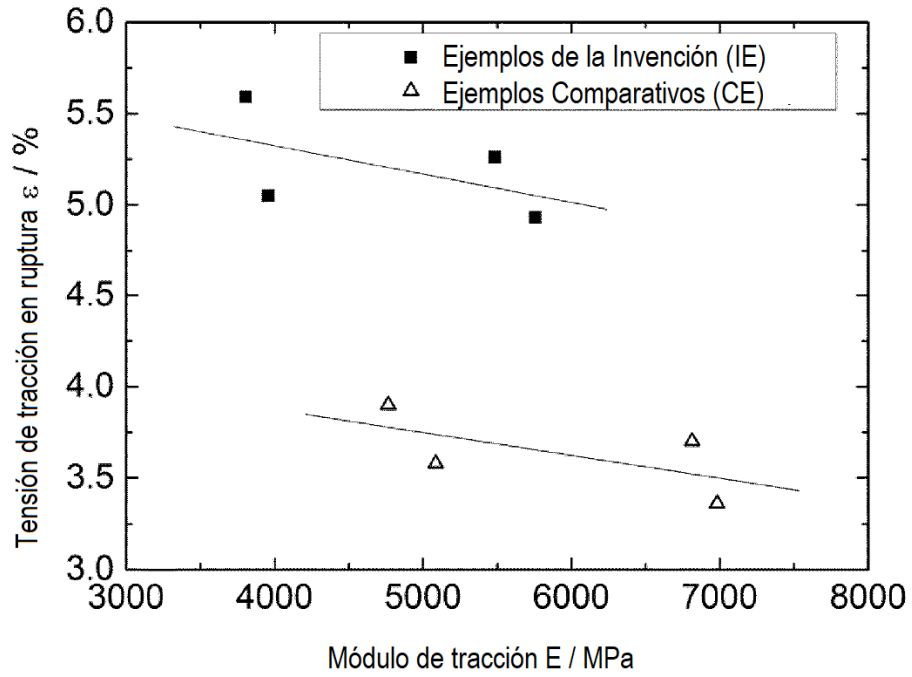


Figura 2: NIS vs. módulo de tracción de IE1 a IE4 vs. CE1 a CE4

