

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 024 992**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2021** **PCT/EP2021/062996**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.11.2021** **WO21233828**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2021** **E 21726109 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2025** **EP 4153678**

54 Título: **Material compuesto de fibra de vidrio**

30 Prioridad:

22.05.2020 EP 20176022

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

05.06.2025

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.00%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;
GAHLEITNER, MARKUS;
BERNREITNER, KLAUS;
LESKINEN, PAULI y
GRESTENBERGER, GEORG**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 3 024 992 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 fibra de vidrio

- 5 La presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibra que comprende un polipropileno y fibras de vidrio cortas, a la fabricación de dicho material compuesto reforzado con fibra así como a artículos que comprenden dicho material compuesto reforzado con fibra.

10 El polipropileno es un material utilizado en una amplia variedad de campos técnicos y los polipropilenos reforzados han ganado relevancia en campos que anteriormente dependían exclusivamente de materiales no poliméricos, en particular metales. Un ejemplo particular de polipropilenos reforzados son los materiales compuestos de polipropileno reforzado con fibra de vidrio. Dichos materiales permiten adaptar las propiedades de los materiales compuestos seleccionando el tipo de polipropileno, la cantidad de fibra de vidrio y, a veces, seleccionando el tipo de agente compatibilizador utilizado. En consecuencia, los materiales compuestos de polipropileno reforzados con fibra de vidrio son, hoy en día, materiales bien establecidos para aplicaciones que requieren una alta rigidez, resistencia a la deflexión térmica y resistencia al impacto (los ejemplos incluyen componentes de automoción con una función de soporte de carga en el compartimiento del motor, partes de soporte para paneles de cuerpo de polímero, componentes de lavadora y lavavajillas). Sin embargo, un inconveniente de los materiales compuestos de polipropileno reforzados con fibra comercialmente disponibles es su emisión bastante alta provocada por una cantidad bastante alta de oligómeros obtenidos como producto secundario en el proceso de polimerización.

25 El documento 2 308 923 A1 describe una composición reforzada con fibra que comprende un copolímero de propileno heterofásico, un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno, y fibras, en donde el copolímero de propileno comprende como máximo un 2,0 % en peso de α -olefinas C2 a C10 distintas de propileno, el homopolímero de propileno y el copolímero de propileno que tienen un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de al menos 500 g/10 min, y la composición tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de al menos 10 g/10 min.

30 El documento EP 2 345 689 A1 describe partículas de polipropileno reforzadas con fibras largas que tienen una buena propiedad de abertura durante el moldeo. El cuerpo moldeado obtenido presenta un aspecto excelente y tiene una gran resistencia mecánica. Las partículas contienen polipropileno, que es al menos un tipo de polímero seleccionado entre homopolímeros de propileno y copolímeros aleatorios de propileno- α -olefina y que se produce utilizando un catalizador de metaloceno, y una resina modificada a base de polipropileno modificada con un ácido carboxílico insaturado o un derivado de los mismos.

35 En consecuencia, existe la necesidad de que los materiales compuestos de polipropileno reforzado con fibra de vidrio sean rígidos y tengan una resistencia a la deflexión térmica bastante alta junto con bajas emisiones.

40 El descubrimiento de la presente invención es que el material compuesto de polipropileno reforzado con fibra debe comprender un polipropileno que tenga una distribución de peso molecular baja y una temperatura de fusión bastante alta. Preferentemente, el polipropileno no se ha viscorreducido, es decir, no modificado en un proceso inducido por radicales para reducir el peso molecular.

En consecuencia, la presente invención se refiere a un material compuesto de polipropileno reforzado con fibra que comprende

- 45 (a) del 59 al 90 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un polipropileno,
 (b) de 9,0 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio cortas, que tiene una longitud promedio de fibra de 2,0 a 10,0 mm y
 (c) del 0,05 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador,

50 en donde además
 la cantidad total del polipropileno, las fibras de vidrio cortas y el compatibilizador en el material compuesto reforzado con fibra es al menos el 95 % en peso,
 en donde aún más
 55 el polipropileno tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
 (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia RMN ¹³C de no más del 0,5 % en peso,
 60 siendo el comonomero etileno,
 (ii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0 y
 (iv) 2,1 defectos de región determinados mediante espectroscopia RMN ¹³C en el intervalo del 0,10 al 0,90 %.

65 La presente invención se refiere especialmente a un material compuesto de polipropileno reforzado con fibra que consiste en

- (a) del 59 al 90 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un homopolímero de propileno,
 (b) de 9,0 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio cortas, que
 tiene una longitud promedio de fibra de 2,0 a 10,0 mm,
 (c) del 0,05 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador y
 (d) del 0,1 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de aditivos,

en donde además
 el homopolímero de propileno tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad
 de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
 (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia RMN ^{13}C de no más del 0,5 % en peso,
 siendo el comonomero etileno,
 (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel
 (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0 y
 (iv) 2,1 defectos de región determinados mediante espectroscopia RMN ^{13}C en el intervalo del 0,10 al 0,90 %.

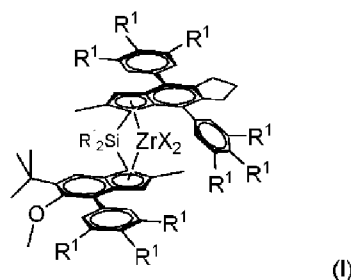
Las realizaciones preferidas del material compuesto reforzado con fibra se definen en las reivindicaciones
 dependientes de la invención.

La presente invención se refiere además a un proceso para la fabricación del material compuesto reforzado con fibra
 como se define en la presente invención que comprende las etapas de añadir

- (a) el polipropileno,
 (b) las fibras de vidrio cortas,
 (c) el compatibilizador y
 (d) opcionalmente aditivos

a una extrusora y extruir los mismos obteniendo dicho material compuesto reforzado con fibra.

Preferentemente, el polipropileno de acuerdo con la presente invención se obtiene polimerizando propileno y
 opcionalmente etileno, más preferentemente solo propileno, en presencia del catalizador de metalloceno que tiene la
 fórmula (I)



en donde cada R^1 son independientemente iguales o pueden ser diferentes y son hidrógeno o un grupo alquilo C_1 -
 C_6 lineal o ramificado, por lo que al menos en R^1 por grupo fenilo no es hidrógeno,
 R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{10} , preferentemente un grupo hidrocarbilo C_1 - C_4 y más preferentemente un grupo
 metilo y
 X independientemente es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C_1 - C_6 , grupo alquilo C_1 - C_6 ,
 grupo fenilo o bencilo.

Mucho más preferentemente, X es cloro, bencilo o un grupo metilo. Preferentemente, ambos grupos X son iguales.
 Las opciones más preferidas son dos cloruros, dos grupos metilo o dos bencilo, especialmente dos cloruros.

Además, la invención se refiere a un artículo, preferentemente, un artículo de automoción, que comprende al menos
 el 90 % en peso del material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención.

En lo sucesivo, la invención se describe con más detalle.

El material compuesto reforzado con fibra

La presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibra que comprende un polipropileno, fibras
 cortas de vidrio y un compatibilizador. El material compuesto reforzado con fibra se entiende como conocido en la
 técnica. Es decir, el polipropileno forma la fase continua en la que se embeben las fibras de vidrio cortas. Dado que

las fibras de vidrio son fibras de vidrio cortas, dichas fibras están dispersas en el polipropileno en el que el polipropileno actúa como fase continua. El compatibilizador mejora la adherencia entre el polipropileno no polar y las fibras de vidrio polares.

5 En consecuencia, la presente invención se refiere a un material compuesto de polipropileno reforzado con fibra que comprende

- 10 (a) del 59 al 90 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un polipropileno,
(b) de 9,0 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio cortas, que tiene una longitud promedio de fibra de 2,0 a 10,0 mm y
(c) del 0,05 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador,

en donde además
15 la cantidad total del polipropileno, las fibras de vidrio cortas y el compatibilizador en el material compuesto reforzado con fibra es al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso.

Además de los tres componentes, pueden estar presentes aditivos típicos que, por ejemplo, se añaden para mejorar la vida útil del polipropileno, es decir, antioxidantes (consulte la definición de aditivos a continuación).

20 Así, en una realización preferida, el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente

- 25 (a) del 59 al 90 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un polipropileno,
(b) de 9,0 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio cortas, que tiene una longitud promedio de fibra de 2,0 a 10,0 mm,
(c) del 0,05 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador y
(d) del 0,1 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de aditivos,

30 en donde además
la cantidad total del polipropileno, las fibras de vidrio cortas, el compatibilizador y los aditivos en el material compuesto reforzado con fibra es de al menos un 98 % en peso, preferentemente en el intervalo del 98 al 100 % en peso, como en el intervalo del 99 al 100 % en peso.

35 La composición reforzada con fibra preferentemente no contiene un polímero elastomérico. Por polímero elastomérico se entiende un polímero que no forma una fase continua dentro del polipropileno. En otras palabras, un polímero elastomérico está disperso en el polipropileno, es decir, forma inclusión en el polipropileno. Por el contrario, un polímero que contuviera un polímero elastomérico como inclusiones de una segunda fase se denominaría heterofásico y, preferentemente, no forma parte de la presente invención. La presencia de segundas fases o las denominadas inclusiones son visibles, por ejemplo, mediante microscopia de alta resolución, tal como microscopia electrónica o
40 microscopia de fuerza atómica, o mediante análisis térmico dinámico (DMTA). Específicamente, en el DMTA, la presencia de una estructura multifásica puede identificarse mediante la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

45 Por lo tanto, en una realización específica, el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención consiste preferentemente en

- 50 (a) del 59 al 90 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un polipropileno,
(b) de 9,0 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio cortas, que tiene una longitud promedio de fibra de 2,0 a 10,0 mm,
(c) del 0,05 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador y
(d) del 0,1 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de aditivos.

55 El material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención se caracteriza especialmente por sus bajas emisiones. En consecuencia, se prefiere que el material compuesto reforzado con fibra tenga un valor de VOC (compuestos orgánicos volátiles) determinado conforme a VDA 278 de octubre de 2011 por debajo de 12 µg/g, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 10 µg/g, aún más preferentemente en el intervalo de 0,8 a 8,0 µg/g.

60 De forma adicional o alternativa al requisito del párrafo anterior, el compuesto reforzado con fibra tiene un valor de FOG (compuestos orgánicos de baja volatilidad o condensables) determinado según la norma VDA 278 de octubre de 2011 inferior a 75 µg/g, más preferentemente en el intervalo de 10 a 70 µg/g, aún más preferentemente en el intervalo de 15 a 65 µg/g.

65 Se prefiere además que el material compuesto reforzado con fibra tenga un módulo de tracción determinado en muestras moldeadas por inyección de acuerdo con la norma ISO 527-1 a 1 mm/min en el intervalo de 3500 a 7000 MPa, más preferentemente en el intervalo de 3.800 a 6500 MPa, como en el intervalo de 4000 a 63000 MPa. También, el material compuesto reforzado con fibra tiene preferentemente un alargamiento a la rotura en el mismo

ensayo de tracción superior al 2,0 %, más preferentemente en el intervalo de 2,1 a 10,0 %, como en el intervalo del 2,2 al 8,0 %.

De forma adicional o alternativa al requisito del párrafo anterior, el material compuesto reforzado con fibra tiene una resistencia al impacto Charpy determinada según la norma ISO 179-1eU a 23 °C en el intervalo de 30,0 a 75,0 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 35,0 a 70,0 kJ/m², como en el intervalo de 2 a 65,0 kJ/m^{40,0}.

En una realización muy específica, el material compuesto reforzado con fibra tiene una temperatura de deflexión térmica, HDT, por sus siglas en inglés, medida de conformidad con la norma ISO 75 B a una carga de 0,46 MPa en el intervalo de 146 a 160 °C, más preferentemente en el intervalo de 148 a 158 °C, como en el intervalo de 150 al 156 °C.

El polipropileno

El componente esencial de la presente invención es el polipropileno, que tiene que ser cuidadosamente seleccionado para alcanzar las propiedades deseadas. En consecuencia, el polipropileno de acuerdo con la presente invención necesita una temperatura de fusión específica y una distribución de peso molecular (MWD) bastante estrecha.

Adicionalmente, el polipropileno de acuerdo con la presente invención se ha producido en presencia de un catalizador de metalloceno específico como se define con más detalle a continuación. A diferencia de los polipropilenos producidos en presencia de catalizadores Ziegler-Natta, los polipropilenos producidos en presencia de catalizadores de metalloceno se caracterizan por inserciones erróneas de unidades monoméricas durante el proceso de polimerización. Por lo tanto, el polipropileno de acuerdo con la presente invención tiene una cierta cantidad de defectos de región 2,1. Es decir, el polipropileno de acuerdo con la presente invención tiene defectos de región 2,1 en el intervalo del 0,10 al 0,90 %, más preferentemente en el intervalo de 0,15 a 0,80 %, determinado por espectroscopia de RMN de C¹³.

En consecuencia, el polipropileno de acuerdo con la presente invención tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
- (ii) un contenido de comonómero determinado por espectroscopia RMN ¹³C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonómero etileno,
- (ii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0 y
- (iv) 2,1 defectos de región determinados mediante espectroscopia RMN ¹³C en el intervalo del 0,10 al 0,90 %.

Más preferentemente, el polipropileno de acuerdo con la presente invención tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
- (ii) un contenido de comonómero determinado por espectroscopia RMN ¹³C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonómero etileno,
- (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8 y
- (iv) 2,1 defectos de región determinados mediante espectroscopia RMN ¹³C en el intervalo del 0,15 al 0,80 %.

Se prefiere especialmente que el polipropileno sea monofásico, es decir, no comprende componentes poliméricos que no sean miscibles entre sí como es el caso de los copolímeros heterofásicos de propileno. Como se ha indicado anteriormente, a diferencia de los sistemas monofásicos, los sistemas heterofásicos comprenden una fase polimérica continua, como un polipropileno, en la que otro polímero no miscible, como un polímero elastomérico, está disperso como inclusiones. Dichos sistemas de polipropileno que contienen una matriz de polipropileno e inclusiones como una segunda fase polimérica se denominarían, por el contrario, heterofásicos y preferentemente no forman parte de la presente invención. La presencia de segundas fases poliméricas o las denominadas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopia de alta resolución, tal como microscopia electrónica o microscopia de fuerza atómica, o mediante análisis térmico dinámico (DMTA). Específicamente en DMTA, la presencia de una estructura multifásica puede identificarse mediante la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

Por lo tanto, el polipropileno de acuerdo con la presente invención es, preferentemente, un polipropileno monofásico que tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
- (ii) un contenido de comonómero determinado por espectroscopia RMN ¹³C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonómero etileno,
- (ii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0 y
- (iv) 2,1 defectos de región determinados mediante espectroscopia RMN ¹³C en el intervalo del 0,10 al 0,90 %.

Aún más preferentemente, el polipropileno de acuerdo con la presente invención es un polipropileno monofásico que tiene

- 5 (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
- (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia RMN ^{13}C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonomero etileno, y
- 10 (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8 y
- (iv) 2,1 defectos de región determinados mediante espectroscopia RMN ^{13}C en el intervalo del 0,15 al 0,80 %.

Se prefiere especialmente que el polipropileno monofásico sea un homopolímero de propileno. Un homopolímero de propileno no puede ser heterofásico por definición, ya que solo contiene cadenas poliméricas de propileno. En otras palabras, un homopolímero de propileno de acuerdo con la presente invención es siempre un polímero monofásico.

Por lo tanto, se prefiere que el polipropileno monofásico de la presente invención sea un homopolímero de propileno que tenga

- 20 (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
- (ii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0, y
- 25 (iii) defectos de región 2,1 determinados mediante espectroscopia RMN ^{13}C en el intervalo del 0,10 al 0,90 %.

Aún más preferentemente, el polipropileno monofásico es un homopolímero de propileno que tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
- 30 (ii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8, y
- (iii) defectos de región en 2,1 determinados mediante espectroscopia RMN ^{13}C en el intervalo del 0,15 al 0,80 %.

Como se ha mencionado anteriormente, se prefiere especialmente que el polipropileno monofásico sea un homopolímero de propileno. En consecuencia, siendo el polipropileno monofásico un homopolímero de propileno que tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
- 40 (ii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,10 al 0,90 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C y
- (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0.

Aún más preferentemente, el polipropileno monofásico es un homopolímero de propileno que tiene

- 45 (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
- (ii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,15 al 0,80 %, determinado por espectroscopia de RMN ^{13}C y
- 50 (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8.

El polipropileno de acuerdo con la presente invención se caracteriza además preferentemente por un contenido muy bajo de solubles en frío en xileno (XCS), que no pueden alcanzar los catalizadores de Ziegler-Natta. Por lo tanto, en una realización preferida, el polipropileno, más preferentemente el polipropileno monofásico, de acuerdo con la presente invención tiene una fracción soluble en xileno en frío (XCS) medida conforme a la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,05 al 1,00 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,10 al 0,90 % en peso, como en el intervalo del 0,15 al 0,85 % en peso.

En consecuencia, se prefiere que,

- 60 (a) el polipropileno, más preferentemente el polipropileno monofásico, tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
- 65 (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia RMN ^{13}C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonomero etileno,

- (iii) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,05 al 1,00 % en peso y
- (iv) una distribución de peso molecular (MWD) determinada por cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0,

5

o

(b) el polipropileno, más preferentemente el polipropileno monofásico, tiene

10

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
- (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia RMN ^{13}C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonomero etileno,
- (iii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,10 al 0,90 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,
- (iv) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,05 al 1,00 % en peso y
- (v) una distribución de peso molecular (MWD) determinada por cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0.

15

Aún más preferentemente,

20

(a) el polipropileno, preferentemente el polipropileno monofásico, de acuerdo con la presente invención tiene

25

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
- (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia RMN ^{13}C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonomero etileno,
- (iii) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,05 al 1,00 % en peso y
- (iv) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8,

30

o

(b) el polipropileno, preferentemente el polipropileno monofásico, de acuerdo con la presente invención tiene

35

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
- (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia RMN ^{13}C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonomero etileno,
- (iii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,15 al 0,80 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,
- (iv) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,05 al 1,00 % en peso y
- (v) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8.

40

45 Como se ha mencionado anteriormente, se prefiere especialmente que el polipropileno monofásico sea un homopolímero de propileno. En consecuencia, siendo el polipropileno monofásico un homopolímero de propileno que tiene

50

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
- (ii) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,10 al 0,90 % en peso y
- (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0.

55

Aún más preferentemente, el homopolímero de propileno tiene

60

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
- (ii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,10 al 0,90 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,
- (iii) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,10 al 0,90 % en peso y
- (iv) una distribución de peso molecular (MWD) determinada por cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0.

65

En una realización muy preferida, la presente invención se refiere a un homopolímero de propileno que tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
- (ii) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,10 al 0,90 % en peso y
- (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8.

En consecuencia, se prefiere en particular que el homopolímero de propileno tenga

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
- (ii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,15 al 0,80 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,
- (iii) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,10 al 0,90 % en peso y
- (iv) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8.

Además, se prefiere que el polipropileno de la presente invención tenga un cierto peso molecular. En consecuencia, se prefiere que el polipropileno de acuerdo con la presente invención tenga un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 500 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 5,5 a 300 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 6,0 a 250 g/10 min.

Por tanto, se prefiere que el polipropileno, más preferentemente el polipropileno monofásico, tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
- (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia RMN ^{13}C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonomero etileno,
- (iii) una fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,05 al 1,00 % en peso,
- (iv) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 500 g/10 min y
- (v) una distribución de peso molecular (MWD) determinada por cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0.

En una realización específica, el polipropileno, preferentemente el polipropileno monofásico, de acuerdo con la presente invención tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
- (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia RMN ^{13}C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonomero etileno,
- (iii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,15 al 0,80 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,
- (iv) una fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,05 al 1,00 % en peso,
- (v) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 500 g/10 min y
- (vi) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8.

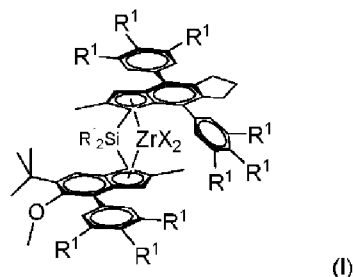
Tal como se ha mencionado anteriormente, se prefiere especialmente que el polipropileno monofásico sea un homopolímero de propileno. En consecuencia, se prefiere que el polipropileno monofásico que es un homopolímero de propileno tenga

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
- (ii) una fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,10 al 0,90 % en peso,
- (iii) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 500 g/10 min y
- (iv) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8.

En consecuencia, se prefiere en particular que el homopolímero de propileno tenga

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
 (ii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,15 al 0,80 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,
 (iii) una fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,10 al 0,90 % en peso,
 (iv) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 500 g/10 min y
 (v) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8.

Como se ha mencionado anteriormente, se prefiere que el polipropileno de la presente invención se produzca mediante un catalizador de metalloceno específico. En consecuencia, en una realización preferida, el polipropileno, más preferentemente, el polipropileno monofásico se produce polimerizando propileno y, opcionalmente, etileno en presencia del catalizador de metalloceno que tiene la fórmula (I)



en donde cada R^1 son independientemente iguales o pueden ser diferentes y son hidrógeno o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, por lo que al menos en R^1 por grupo fenilo no es hidrógeno,
 R' es un grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, preferentemente un grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y más preferentemente un grupo metilo y
 X independientemente es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$, grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, grupo fenilo o bencilo.

A continuación, la expresión "fórmula (I)" representa el catalizador de metalloceno como se define en el párrafo anterior.

Por lo tanto, se prefiere especialmente que el polipropileno, más preferentemente el polipropileno monofásico, tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
 (ii) un contenido de comonómero determinado por espectroscopia RMN ^{13}C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonómero etileno,
 (iii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,10 al 0,90 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,
 (iv) una fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,05 al 1,00 % en peso,
 (v) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 500 g/10 min y
 (vi) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0,

en donde el polipropileno, más preferentemente el polipropileno monofásico, se produce polimerizando propileno y opcionalmente etileno en presencia del catalizador de metalloceno que tiene la fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

Todavía más preferentemente, el polipropileno, preferentemente el polipropileno monofásico, de acuerdo con la presente invención tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
 (ii) un contenido de comonómero determinado por espectroscopia RMN ^{13}C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonómero etileno,
 (iii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,15 al 0,80 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,
 (iv) una fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,05 al 1,00 % en peso,
 (v) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 500 g/10 min y
 (vi) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC)

en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8,

en donde el polipropileno, más preferentemente el polipropileno monofásico, se produce polimerizando propileno y opcionalmente etileno en presencia del catalizador de metaloceno que tiene la fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

En un método preferido, específico, el polipropileno monofásico es un homopolímero de propileno. En consecuencia, se prefiere que el homopolímero de propileno tenga

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
- (ii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,15 al 0,80 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,
- (iii) una fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,10 al 0,90 % en peso,
- (iv) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 500 g/10 min y
- (v) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8,

en donde el homopolímero de propileno se produce polimerizando propileno en presencia del catalizador de metaloceno que tiene la fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

Además, se prefiere que el polipropileno no vea reducida la viscosidad. La viscorreducción, o degradación controlada por un proceso inducido por radicales iniciado por peróxidos u otros generadores de radicales, se usa normalmente para mejorar el índice de fluidez y, por lo tanto, para reducir el peso molecular y estrechar la distribución del peso molecular. Sin embargo, degradación, es decir, la viscorreducción, de un polímero se obtiene mediante el uso de peróxidos. La viscorreducción, así como el uso de peróxidos, pueden mejorar los valores de emisión (en términos de VOC o FOG) debido a una reacción secundaria no deseada que conduce a una mayor cantidad de oligómeros. Adicionalmente, la presencia de peróxidos puede provocar una decoloración no deseada del polipropileno. En otras palabras, se puede identificar si un polipropileno ha sufrido viscorreducción por los productos de descomposición de los peróxidos u otros generadores de radicales, y por la decoloración del polipropileno. A continuación, siempre que se utilice la expresión "sin viscorreducción" o "no ha sufrido viscorreducción", se entenderá que el índice de fluidez, el peso molecular y la distribución del peso molecular del polipropileno no han sido alterados por tratamiento químico o físico y además el polipropileno está libre de productos de descomposición de peróxidos u otros generadores de radicales.

En consecuencia, se prefiere que el polipropileno no se haya sometido a viscorreducción y tenga

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
- (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia RMN ^{13}C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonomero etileno,
- (iii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,10 al 0,90 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,
- (iv) una fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,05 al 1,00 % en peso,
- (v) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 500 g/10 min y
- (vi) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0,

en donde el polipropileno se produce, opcionalmente, polimerizando propileno y opcionalmente etileno en presencia del catalizador de metaloceno que tiene la fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

Aún más preferentemente, el polipropileno del párrafo anterior es un polipropileno monofásico que no ha sufrido viscorreducción.

Aún más preferentemente, el polipropileno monofásico de acuerdo con la presente invención es un polipropileno monofásico que no ha sufrido viscorreducción y que tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
- (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia RMN ^{13}C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonomero etileno,
- (iii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,15 al 0,80 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,
- (iv) una fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,05 al 1,00 % en peso,

(v) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 500 g/10 min y

(vi) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8,

en donde el polipropileno monofásico no viscorreducido se produce polimerizando propileno y opcionalmente etileno en presencia del catalizador de metalloceno que tiene la fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

Más preferentemente, el polipropileno monofásico de acuerdo con la presente invención es un homopolímero de propileno que no ha sufrido viscorreducción. En consecuencia, se prefiere que el homopolímero de propileno no viscorreducido de acuerdo con la presente invención tenga

(i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,

(ii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,15 al 0,80 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,

(iii) una fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,10 al 0,90 % en peso,

(iv) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 500 g/10 min y

(v) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8,

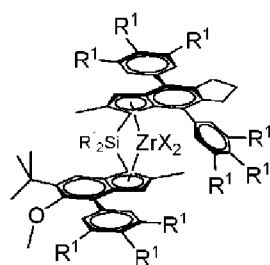
en donde el homopolímero de propileno que no ha sufrido viscorreducción se produce polimerizando propileno en presencia del catalizador de metalloceno que tiene la fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

A continuación se describe con detalle la polimerización del polipropileno.

El polipropileno de acuerdo con la presente invención se puede producir en un reactor o en una cascada de reactores de dos o más reactores, preferentemente dos reactores. Los procesos de polimerización adecuados para producir el polipropileno de acuerdo con la presente invención son conocidos en el estado de la técnica. Comprenden al menos una etapa de polimerización, donde la polimerización se realiza normalmente en solución, suspensión, en masa o fase gaseosa. Normalmente, el proceso de polimerización comprende etapas o reactores de polimerización adicionales. En una realización particular, el proceso contiene al menos una zona de reactor a granel y opcionalmente al menos una zona de reactor de fase gaseosa, comprendiendo cada zona al menos un reactor y todos los reactores están dispuestos en cascada. En una realización particularmente preferida, el proceso de polimerización comprende al menos un reactor a granel y opcionalmente al menos un reactor de fase gaseosa dispuestos en ese orden. El proceso puede comprender además prerreactores y postreactores. Los prerreactores comprenden normalmente reactores de prepolimerización. En este tipo de procesos, se prefiere el uso de temperaturas de polimerización más altas para lograr propiedades específicas del polímero. Las temperaturas típicas en estos procesos son de 70 °C o más, preferentemente 75 °C o superior. Las temperaturas de polimerización más altas mencionadas anteriormente se pueden aplicar en algunos o en todos los reactores de la cascada de reactores.

Un proceso de múltiples etapas preferente es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal 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 WO 00/68315. Un proceso de fase gaseosa en suspensión adecuado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

Como se mencionó anteriormente, el polipropileno de acuerdo con la presente invención se obtiene especialmente en un proceso de polimerización usando un catalizador de metalloceno que tiene la fórmula (I)



(I)

en donde cada R^1 son independientemente iguales o pueden ser diferentes y son hidrógeno o un grupo alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, por lo que al menos en R^1 por grupo fenilo no es hidrógeno,

R' es un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{10} , preferentemente un grupo hidrocarbilo C_1 - C_4 y más preferentemente un grupo metilo y

X independientemente es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C_1 - C_6 , grupo alquilo C_1 - C_6 ,

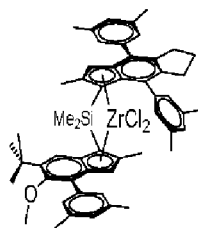
grupo fenilo o bencilo.

Mucho más preferentemente, X es cloro, bencilo o un grupo metilo. Preferentemente, ambos grupos X son iguales. Las opciones más preferidas son dos cloruros, dos grupos metilo o dos bencilo, especialmente dos cloruros.

Los catalizadores de metalloceno preferidos específicos de la invención incluyen:

dicloruro de rac-anti-dimetilsilanodiil[2-metil-4,8-bis-(4'-*terc*-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il][2-metil-4-(3',5'-dimetil-fenil)-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il]circonio
 dicloruro de rac-anti-dimetilsilanodiil[2-metil-4,8-bis-(3',5'-dimetilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il][2-metil-4-(3',5'-dimetilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il]circonio
 dicloruro de rac-anti-dimetilsilanodiil[2-metil-4,8-bis-(3',5'-dimetilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il][2-metil-4-(3',5'-diterc-butyl-fenil)-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il]circonio
 o sus correspondientes análogos de dimetilcirconio.

El catalizador más preferido es dicloruro de rac-anti-dimetilsilanodiil[2-metil-4,8-bis-(3',5'-dimetilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il][2-metil-4-(3',5'-dimetilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il]circonio



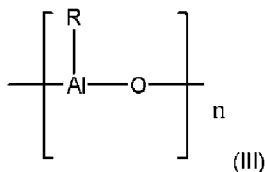
Los ligandos requeridos para formar los complejos y, por tanto, los catalizadores de la invención se pueden sintetizar mediante cualquier proceso y el químico orgánico experto podría idear diversos protocolos sintéticos para la fabricación de los materiales de ligando necesarios. Por ejemplo, el documento WO2007/116034 divulga la química necesaria. Los protocolos sintéticos también se pueden encontrar generalmente en el documento WO 2002/02576, WO 2011/135004, WO 2012/084961, WO 2012/001052, WO 2011/076780, WO 2015/158790 y WO 2018/122134. Se hace especial referencia al documento WO 2019/179959 en el que se describe el catalizador más preferido de la presente invención. La sección de ejemplos también proporciona a la persona experta una orientación suficiente.

Cocatalizador

A fin de formar especies catalíticas activas, normalmente, resulta necesario emplear un cocatalizador, tal como se conoce bien en la técnica.

De acuerdo con la presente invención, se usa un sistema de cocatalizador que comprende un cocatalizador que contiene boro y/o un cocatalizador de aluminóxano en combinación con el complejo catalítico de metalloceno definido anteriormente.

El cocatalizador de aluminóxano puede ser uno de fórmula (III):



en donde n es normalmente de 6 a 20 y R tiene el siguiente significado.

Los aluminóxanos se forman por hidrólisis parcial de compuestos de organoaluminio, por ejemplo los de fórmula AlR_3 , AlR_2Y y $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Y}_3$ en donde R puede ser, por ejemplo, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, preferentemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$ o cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, arilalquilo o alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ y/o fenilo o naftilo, y donde Y puede ser hidrógeno, halógeno, preferentemente cloro o bromo, o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, preferentemente metoxi o etoxi. Los aluminóxanos que contienen oxígeno resultantes no son compuestos puros en general, sino mezclas de oligómeros de la Fórmula (III).

El aluminóxano preferido es el metilaluminóxano (MAO). Dado que los aluminóxanos usados de acuerdo con la invención como cocatalizadores no son, debido a su modo de preparación, compuestos puros, la molaridad de las soluciones de aluminóxano en lo sucesivo en el presente documento se basa en su contenido de aluminio.

De acuerdo con la presente invención, también se puede usar un cocatalizador que contiene boro en lugar del cocatalizador de aluminóxano o el cocatalizador de aluminóxano se puede usar en combinación con un cocatalizador que contiene boro.

El experto en la materia observará que cuando se emplean cocatalizadores a base de boro, es normal prealquilar el complejo por reacción del mismo con un compuesto de aluminio alquilo, tal como TIBA. Este procedimiento es bien conocido y cualquier alquilo de aluminio adecuado, por ejemplo, puede usarse $\text{Al}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_6)_3$. Los compuestos de aluminio alquilo preferentes son trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-isohexilaluminio, tri-n-octilaluminio y triisooctilaluminio.

Como alternativa, cuando se utiliza un cocatalizador de borato, el complejo catalítico de metalloceno está en su versión alquilada, es decir, por ejemplo, se puede utilizar un complejo catalizador de metalloceno de dimetilo o dibencilo.

Los cocatalizadores a base de boro de interés incluyen aquellos de fórmula (IV)



en donde Y es igual o diferente y es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo o haloarilo que tiene cada uno de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6-20 átomos de carbono en el radical arilo o flúor, cloro, bromo o yodo. Los ejemplos preferidos de Y son metilo, propilo, isopropilo, isobutilo o trifluorometilo, grupos insaturados, tales como arilo o haloarilo como fenilo, tolilo, grupos bencilo, p-fluorofenilo, 3,5-difluorofenilo, pentaclorofenilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo y 3,5-di(trifluorometil)fenilo. Las opciones preferidas son trifluoroborano, trifenilborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorofenil)borano, tris(pentafluorofenil)borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetil-fenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano y/o tris(3,4,5-trifluorofenil)borano.

Se da particular preferencia al tris(pentafluorofenil)borano.

Sin embargo, se prefiere que se utilicen boratos, es decir, compuestos que contienen un ion borato $3+$. Tales cocatalizadores iónicos contienen preferentemente un anión no coordinante tal como tetraquis(pentafluorofenil)borato y tetrafenilborato. Los contraiones adecuados son derivados de amina o anilina protonados, tales como metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilanolinio, difenilamonio, N,N-dimetilanolinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, piridinio, p-bromo-N,N-dimetilanolinio o p-nitro-N,N-dimetilanolinio.

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

tetra(fenil)borato de trietilamonio,
tetra(fenil)borato de tributilamonio,
tetra(tolil)borato de trimetilamonio,
tetra(tolil)borato de tributilamonio,
tributilamoniotetra(pentafluorofenil)borato,
tetra(dimetilfenil)borato de tripropilamonio,
tributilamoniotetra(trifluorometilfenil)borato,
tributilamoniotetra(4-fluorofenil)borato,
N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-dimetilanoliniotetra(fenil)borato,
N,N-dietilanoliniotetra(fenil)borato,
N,N-dimetilanoliniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-di(propil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
di(ciclohexil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
trifenilfosfoniotetrakis(fenil)borato,
trietilfosfoniotetrakis(fenil)borato,
difenilfosfoniotetrakis(fenil)borato,
tri(metilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato,
tri(dimetilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato,
trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
o ferroceniotetraquis(pentafluorofenil)borato.

Se da preferencia al trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato,

N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato o
N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato.

Se encontró sorprendentemente que ciertos cocatalizadores de boro son especialmente preferentes.

Por tanto los boratos preferentes de uso en la invención comprenden el ion tritilo. Por tanto, el uso de N,N-dimetilamonio-tetrakis(pentafluorofenil)borato y Ph₃CB(PhF₅)₄ y análogos por lo tanto son especialmente favorecidos.

- 5 De acuerdo con la presente invención, los cocatalizadores preferidos son los alumoxanos, más preferentemente metilalumoxanos, combinaciones de alumoxanos con Al-alquilo, cocatalizadores de boro o borato, y combinación de alumoxanos con cocatalizadores a base de boro.

El experto en la materia conocerá bien las cantidades adecuadas de cocatalizador.

- 10 La relación molar de boro a ion metálico del metaloceno puede estar en el intervalo de 0,5:1 a 10:1 mol/mol, preferentemente de 1:1 a 10:1, especialmente de 1:1 a 5:1 mol/mol.

- 15 La relación molar de Al en el aluminoxano a ion metálico del metaloceno puede estar en el intervalo de 1:1 a 2000:1 mol/mol, preferentemente de 10:1 a 1000:1 y, más preferentemente, de 50:1 a 500:1 mol/mol.

- 20 El catalizador se puede usar en forma soportada o no soportada, preferentemente en forma soportada. El material de soporte en forma de partículas usado es preferentemente un material orgánico o inorgánico, tal como sílice, alúmina o circonia o un óxido mixto tal como sílice-alúmina, en particular, sílice, alúmina o sílice-alúmina. Se prefiere el uso de un soporte de sílice. El experto en la técnica es consciente de los procedimientos requeridos para soportar un catalizador de metaloceno.

- 25 Especial y preferentemente, el soporte es un material poroso de modo que el complejo se puede cargar en los poros del soporte, por ejemplo, usando un proceso análogo a aquellos descritos en los documentos WO94/14856 (Mobil), WO95/12622 (Borealis) y WO2006/097497.

- 30 El tamaño de partícula promedio del soporte de sílice puede ser típicamente de 10 a 100 µm. Sin embargo, se ha demostrado que se pueden obtener ventajas especiales si el soporte tiene un tamaño de partícula promedio de 15 a 80 µm, preferentemente de 18 a 50 µm.

- El tamaño de poro promedio del soporte de sílice puede estar en el intervalo de 10 a 100 nm y el volumen de poro de 1 a 3 ml/g.

- 35 Los ejemplos de materiales de soporte adecuados son, por ejemplo, ES757 producido y comercializado por PQ Corporation, Sylopol 948 producido y comercializado por Grace o sílice SUNSPERA DM-L-303 producida por AGC Si-Tech Co. Los soportes se pueden calcinar, opcionalmente, antes del uso en la preparación del catalizador con el fin de alcanzar un contenido óptimo de grupos silanol.

- 40 El uso de estos soportes es rutinario en la técnica.

Las fibras de vidrio cortas

- 45 La segunda composición obligatoria en el material compuesto reforzado con fibra son las fibras de vidrio cortas. Las fibras de vidrio cortas también se conocen como fibras de vidrio cortadas o hebras de vidrio troceadas.

- Las fibras de vidrio cortas usadas en el material compuesto reforzado con fibra tienen una longitud de fibra promedio en el intervalo de 2,0 a 10,0 mm, preferentemente en el intervalo de 2,0 a 8,0 mm, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 5,0 mm.

- 50 Es más preferente que las fibras de vidrio cortas usadas en el material compuesto reforzada con fibra tengan, preferentemente, un diámetro promedio de 5 a 20 µm, más preferentemente de 8 a 18 µm, aún más preferentemente de 8 a 15 µm.

- 55 Preferentemente, las fibras de vidrio cortas tienen una relación de aspecto, definida como la relación entre la longitud promedio de la fibra y el diámetro promedio de la fibra, de 150 a 600, preferentemente de 200 a 500, más preferentemente de 250 a 400. La relación de aspecto es la relación entre la longitud promedio y el diámetro promedio de las fibras.

El compatibilizador

- 60 Otro componente presente en el material compuesto reforzado con fibra es el compatibilizador o también llamado agente de acoplamiento o promotor de adherencia. Como se ha mencionado anteriormente, el compatibilizador mejora la adherencia entre el polipropileno no polar y las fibras de vidrio polares.

- 65 El compatibilizador de acuerdo con la presente invención es, preferentemente, un polipropileno polar modificado. El polipropileno modificado polar, como un homopolímero de propileno polar modificado o un copolímero polar

modificado, son altamente compatibles con el polipropileno del material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención.

En términos de estructura, los polipropilenos modificados polares se seleccionan preferentemente de copolímeros de injerto o de bloque.

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

Los ejemplos específicos de los dichos compuestos polares son anhídridos cíclicos insaturados y sus diésteres alifáticos, y los derivados diácidos. En particular, se puede usar anhídrido maleico y compuestos seleccionados entre maleatos de dialquilo lineales y ramificados C₁ a C₁₀, fumaratos de dialquilo lineales y ramificados C₁ a C₁₀, anhídrido itacónico, ésteres de dialquilo de ácido itacónico lineales y ramificados C₁ a C₁₀, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y mezclas de los mismos.

En una realización preferente particular de la presente invención, el polipropileno polar modificado es polipropileno injertado con anhídrido maleico, en donde el polipropileno es un copolímero de propileno-etileno o un homopolímero de propileno. Se prefiere especialmente que el polipropileno polar modificado sea polipropileno injertado con anhídrido maleico, en donde el polipropileno es un homopolímero de propileno.

El polipropileno modificado polar, especialmente el polipropileno injertado con anhídrido maleico, puede producirse de manera sencilla mediante extrusión reactiva del polipropileno, por ejemplo, con anhídrido maleico en presencia de generadores de radicales libres (tal como peróxidos orgánicos), tal como se desvela, por ejemplo, en el documento EP 0 572 028.

Las cantidades de grupos que derivan de compuestos polares, como la cantidad de anhídrido maleico, en el polipropileno polar modificado, son del 0,1 al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,5 al 4,0 % en peso y más preferentemente del 0,5 al 3,0 % en peso.

Preferentemente, el polipropileno polar modificado, como el polipropileno injertado con anhídrido maleico, tiene un índice de fluidez MFR₂ (190 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de al menos 50 g/10 min, más preferentemente de al menos 80 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 50 a 500 g/10 min, incluso más preferentemente, en el intervalo de 80 a 250 g/10 min.

Los aditivos

El material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención puede comprender además aditivos. Los aditivos típicos son secuestrantes de ácidos, antioxidantes, colorantes, fotoestabilizantes, agentes de deslizamiento, agentes contra el rayado, agentes dispersantes, adyuvantes de procesamiento, lubricantes, pigmentos y similares.

Dichos aditivos están disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en el documento "Plastic Additives Handbook", 6ª edición, 2009, de Hans Zweifel (páginas 1141 a 1190).

Los aditivos normalmente se proporcionan en forma de mezcla maestra. Una mezcla maestra es una composición en la que un aditivo o una mezcla de aditivos en una cantidad bastante alta se dispersa en un polímero. En consecuencia, el término "aditivo" de acuerdo con la presente invención también incluye materiales portadores, en particular, materiales de vehículos poliméricos, en los que se dispersa el "aditivo activo" o la "mezcla de aditivos activos".

El proceso para producir el materia compuesto reforzado con fibra

El material compuesto reforzado con fibra se produce como se conoce en la técnica. En consecuencia, el material compuesto reforzado con fibra se fabrica mediante un proceso que comprende las etapas de añadir

- (a) el polipropileno,
- (b) las fibras de vidrio cortas,
- (c) el compatibilizador y
- (d) opcionalmente aditivos

a una extrusora y extruir el mismo obteniendo dicho material compuesto reforzado con fibra, en donde preferentemente el polipropileno se ha producido polimerizando propileno y opcionalmente etileno en presencia del catalizador de metaloceno que tiene la fórmula (I), preferentemente que tiene la fórmula (II).

Para la extrusión, es decir, fusión de mezcla, los componentes individuales del material compuesto un aparato de

mezcla o combinación convencional, por ejemplo, una batidora Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una coamasadora Buss o una extrusora de doble husillo. El material compuesto reforzado con fibra recuperado de la extrusora/mezcladora está normalmente en forma de gránulos. Estos gránulos preferentemente se procesan luego adicionalmente, por ejemplo, mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos del material compuesto de la invención.

Es especialmente preferente que el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención se prepare mediante mezcla fundida de los componentes individuales en una extrusora, preferentemente una extrusora de doble tornillo.

En particular, es preferente que el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención se obtenga mediante un proceso que comprende las etapas de

- (a) alimentar el polipropileno, el compatibilizador y opcionalmente los aditivos en una extrusora, preferentemente una extrusora de doble tornillo,
- (b) amasar por fusión la composición obtenida en la etapa (a) a una temperatura de 200 a 270 °C,
- (c) alimentar las fibras de vidrio cortas en la extrusora, preferentemente extrusora de doble tornillo, que contiene la composición obtenida en la etapa (b) y
- (d) amasar por fusión la composición obtenida en la etapa (c) a una temperatura de 200 a 270 °C, obteniendo así el material compuesto reforzado con fibra,

en donde preferentemente el polipropileno se ha producido polimerizando propileno y opcionalmente etileno en presencia del catalizador de metaloceno que tiene la fórmula (I), preferentemente que tiene la fórmula (II).

Los artículos

La presente invención también se refiere a un artículo, preferentemente, un artículo de automoción, que comprende al menos el 90 % en peso, más preferentemente, al menos 95 % en peso, aún más preferentemente consisten, en el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención.

Los artículos de automoción especialmente preferidos son los salpicaderos y soportes de salpicaderos, soportes de parachoques, componentes portantes de puertas y portones traseros, componentes debajo del capó como ventiladores y porta baterías, y elementos de protección de los bajos.

Realizaciones especialmente preferidas

Basándose en la información proporcionada anteriormente, la presente invención se refiere especialmente a las siguientes realizaciones.

Por lo tanto, en una realización preferida, el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención comprende

- (a) del 59 al 90 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un homopolímero de propileno,
- (b) de 9 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio cortas, que tiene una longitud promedio de fibra de 2,0 a 10,0 mm,
- (c) del 0,05 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador y
- (d) del 0,1 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de aditivos,

en donde además

la cantidad total del homopolímero de propileno, las fibras de vidrio cortas, el compatibilizador y los aditivos en el material compuesto reforzado con fibra están en el intervalo del 98 al 100 % en peso,

en donde aún más

el homopolímero de propileno tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
- (ii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,10 al 0,90 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,
- (iii) una fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,10 al 0,90 % en peso,
- (iv) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 500 g/10 min y
- (v) una distribución de peso molecular (MWD) determinada por cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0,

y preferentemente el homopolímero de propileno no ha sufrido viscorreducción.

En otra realización preferida, el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención comprende

- (a) del 59 al 90 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un homopolímero de propileno,
- (b) de 9,0 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio cortas, que tiene una longitud promedio de fibra de 2,0 a 10,0 mm,
- (c) del 0,05 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador y
- (d) del 0,1 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de aditivos,

en donde además la cantidad total del homopolímero de propileno, las fibras de vidrio cortas, el compatibilizador y los aditivos en el material compuesto reforzado con fibra están en el intervalo del 98 al 100 % en peso, en donde aún más el homopolímero de propileno tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
- (ii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,15 al 0,80 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,
- (iii) una fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,10 al 0,90 % en peso,
- (iv) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 500 g/10 min y
- (v) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8,

y preferentemente el homopolímero de propileno no ha sufrido viscorreducción.

En aún otra realización preferida, el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención comprende, preferentemente,

- (a) del 59 al 90 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un homopolímero de propileno,
- (b) de 9,0 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio cortas, que tiene una longitud promedio de fibra de 2,0 a 10,0 mm,
- (c) del 0,05 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador y
- (d) del 0,1 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de aditivos,

en donde además la cantidad total del homopolímero de propileno, las fibras de vidrio cortas, el compatibilizador y los aditivos en el material compuesto reforzado con fibra están en el intervalo del 98 al 100 % en peso, en donde aún más el homopolímero de propileno tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
- (ii) defectos de región en 2,1 en el intervalo del 0,15 al 0,80 % determinado mediante espectroscopia RMN ^{13}C ,
- (iii) una fracción soluble en xileno frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,10 al 0,90 % en peso,
- (iv) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 500 g/10 min y
- (v) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de 1,6 a menos de 3,8,

y, preferentemente, el homopolímero de propileno no ha sufrido viscorreducción, en donde todavía aún

- las fibras de vidrio cortas tienen un diámetro promedio de 5 a 20 μm y
- el compatibilizador es un polipropileno injertado con anhídrido maleico en donde el polipropileno injertado con anhídrido maleico tiene un contenido de anhídrido maleico del 0,1 al 5 % en peso.

En lo sucesivo, la presente invención se describe a modo de ejemplos.

Ejemplos

1. Métodos de determinación

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la

invención, así como a los siguientes ejemplos, a menos que se defina lo contrario.

a) Índice de fluidez

- 5 El índice de fluidez (MFR₂) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR₂ del polipropileno se determina a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg.

b) Temperatura de deflexión térmica B (HDT B)

- 10 La temperatura de deflexión térmica B (HDT B) se determinó de acuerdo con la norma ISO 75 B a 0,45 MPa usando barras de prueba de 80x10x4 mm³ moldeadas por inyección en línea con la norma EN ISO 1873-2.

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

- 15 La cantidad del polímero soluble en xileno se determina a 25,0 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; 1.^a edición; 01-07-2005.

d) Temperatura de fusión T_m y temperatura de cristalización T_c

- 20 La temperatura de fusión T_m se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) según la norma ISO 11357-3 con un 2920 Dual-Cell de TA-Instruments con un aparato de refrigeración de RSC y una estación de datos. Se aplica una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min en un ciclo de calor/frío/calor entre 23 y 210 °C. La temperatura de cristalización (T_c) se determina a partir de la etapa de enfriamiento mientras la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (H_m) se determinan en la segunda etapa de calentamiento.

e) Módulo de tracción

El módulo de tracción y el alargamiento a la rotura se miden de acuerdo con la norma ISO 527-2 utilizando muestras moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro 1 B, 4 mm de espesor).

f) Resistencia al impacto Charpy

La resistencia al impacto Charpy se midió de acuerdo con la norma ISO 179 1eU a 23 °C utilizando muestras de ensayo de barras moldeadas por inyección de 80x10x4 mm³ preparadas de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2.

g) Cuantificación de la microestructura de copolímero mediante espectroscopía de RMN ¹³C

A fin de cuantificar el contenido de comonomeros de los polímeros, se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. Se registraron espectros de RMN cuantitativa de ¹³C{¹H} en el estado en solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 NMR que opera a 400,15 y 100,62 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Se registraron todos los espectros que usan una cabeza de sonda de temperatura prolongada de 10 mm optimizada para ¹³C a 125 °C usando gas de nitrógeno para todos los elementos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d₂ (TCE-d₂) junto con acetilacetato de cromo-(III) (Cr(acac)₃) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). A fin de garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se rotó a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución y era cuantitativamente necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó una excitación por pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclaje de 1 s y esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectros. Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de ¹³C{¹H}, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas pertinentes a partir de las integrales usando programas informáticos comerciales. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Esta estrategia permitió la referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características que correspondieron a la incorporación de etileno Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

Con señales características que corresponden a los regio defectos de 2,1 eritro observados (como se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100 (4), 1253, en Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950, y en W-J. Wang y S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157) se requirió corrección debido a la influencia de los regio defectos sobre propiedades determinadas. No se observaron las señales características que correspondían a otros tipos de regiodefectos.

Se cuantificó la fracción de comonomero usando el método de Wang *et al.* (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) mediante la integración de las señales múltiples en toda la región espectral de los espectros en $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método se eligió por su naturaleza robusta y capacidad para explicar la presencia de regiodefectos cuando fuera necesario. Las regiones de las integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenido de comonomero encontrado.

Para sistemas donde únicamente se observó etileno aislado en secuencias PPEPP, el método de Wang *et al.* se modificó para reducir la influencia de las integrales no cero de sitios que se sabe que no están presentes. Este enfoque redujo la sobreestimación del contenido de etileno para tales sistemas y se logró mediante la reducción del número de sitios usado para determinar el contenido de etileno absoluto a:

$$E = 0,5(S_{\beta\beta} + S_{\beta\gamma} + S_{\beta\delta} + 0,5(S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\gamma}))$$

A través del uso de este conjunto de sitios, la ecuación de la integral correspondiente se convierte en:

$$E = 0,5(I_H + I_E + 0,5(I_C + I_D))$$

usando la misma notación utilizada en el artículo de Wang *et al.* (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157). No se modificaron las ecuaciones usadas para el contenido de propileno absoluto.

Se calculó el porcentaje en moles de la incorporación de comonomero a partir de la fracción en moles:

$$E [\% \text{ en moles}] = 100 * fE$$

El porcentaje en peso de incorporación del comonomero se calculó a partir de la fracción molar:

$$E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$$

h) Peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio en peso (M_w) y la distribución de peso molecular (M_w/M_n)

El peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y la distribución del peso molecular (M_w/M_n) se determinaron mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con las normas ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento GPC PolymerChar, equipado con detector de infrarrojos (IR) con 3 columnas Olexis y 1 columna de protección Olexis Guard de Polymer Laboratories y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol) como disolvente a 160 °C y un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µl de una solución de muestra por análisis. Se calibró el conjunto de columnas usando la calibración universal (de acuerdo con la ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) con una MWD en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP usadas son como se describe según la norma ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5,0-9,0 mg de polímero en 8 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (el mismo que la fase móvil) durante 2,5 horas para PP o durante 3 horas para PE, a un máximo de 160 °C con agitación continua moderada en el automuestreador del instrumento de GPC.

i) VOC y FOG

Los valores de VOC y los valores de FOG se midieron de acuerdo con VDA 278 (octubre de 2011; Thermal Desorption Analysis of Organic Emissions for the Characterization of Non-Metallic Materials for Automobiles, VDA Verband der Automobilindustrie) después de la preparación de muestras de placas de moldeo por inyección de acuerdo con la norma EN ISO 19069-2:2016. Estas placas se empaquetaron en láminas de material compuesto y aluminio inmediatamente después de la producción y las láminas se sellaron. De acuerdo con la VDA 278 de octubre de 2011, el valor de VOC se define como "el total de sustancias fácilmente volátiles a medianamente volátiles". Se calcula como equivalentes de tolueno. El método descrito en esta recomendación permite sustancias en el intervalo de ebullición/elución hasta n-pentacosano (C_{25}) para ser determinado y analizado".

El valor FOG se define como "el total de sustancias de baja volatilidad, que eluyen del tiempo de retención del n-tetradecano (inclusive)". Se calcula como equivalentes de hexadecano. Se determinan las sustancias en el intervalo de ebullición de los n-alcenos " C_{14} " a " C_{32} " y se analizan.

j) Empañamiento:

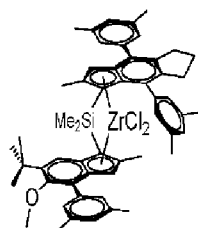
El empañamiento se midió de acuerdo con la norma DIN 75201:2011-11, método B (método gravimétrico) en probetas moldeadas por compresión (diámetro 80 mm +/- 1 mm, espesor < 1 cm) recortadas de una placa moldeada por inyección. Con este método, la masa de condensado de empañamiento sobre papel de aluminio en mg se determina pesando el papel antes y después de la prueba de empañamiento. El término "empañamiento" se refiere a una fracción de sustancias volátiles condensadas en piezas de vidrio como, por ejemplo, el parabrisas de un vehículo.

k) Diámetro de fibra promedio

El diámetro promedio de la fibra se determina de acuerdo con la norma ISO 1888: 2006 (E), Método B, aumento de microscopio de 1.000.

2. Preparación de los polipropilenos**a) Preparación del sistema de catalítico de sitio único 1****Complejo de catalizador**

El siguiente complejo de metaloceno se ha utilizado como se describe en el documento WO 2019/179959:

**Preparación del soporte de MAO-sílice**

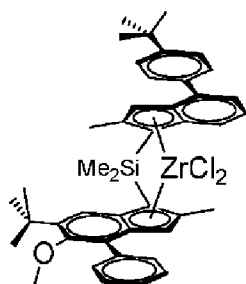
Se lavó con nitrógeno un reactor de acero equipado con un agitador mecánico y una red de filtrado y se ajustó la temperatura del reactor a 20 °C. A continuación se añadió sílice de calidad DM-L-303 de AGC Si-Tech Co, precalcina a 600 °C (5,0 kg) desde un tambor de alimentación, seguido de una cuidadosa presurización y despresurización con nitrógeno usando válvulas manuales. Después se añadió tolueno (22 kg). La mezcla se agitó durante 15 minutos. A continuación, se añadió una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno (9,0 kg) de Lanxess a través de la línea de alimentación en la parte superior del reactor en 70 min. Después, la mezcla de reacción se calentó hasta 90 °C y se agitó a 90 °C durante dos horas más. Se dejó sedimentar la suspensión y se filtraron las aguas madres. El catalizador se lavó dos veces con tolueno (22 kg) a 90 °C, seguido de sedimentación y filtración. El reactor se enfrió hasta 60 °C y el sólido se lavó con heptano (22,2 kg). Finalmente, el SiO₂ tratado con MAO se secó a 60 °C con un flujo de nitrógeno durante 2 horas y, a continuación, durante 5 horas al vacío (-0,05 MPag [-0,5 barg]) con agitación. El soporte tratado con MAO se recogió en forma de un polvo de color blanco de flujo libre que contenía el 12,2 % de Al en peso.

Preparación del sistema catalítico de sitio único 1

Se añadió MAO al 30 % en peso en tolueno (0,7 kg) a un reactor cerrado de nitrógeno de acero a través de una bureta a 20 °C. A continuación, se añadió tolueno (5,4 kg) con agitación. El complejo de metaloceno como se ha descrito anteriormente en 2a) (93 g) se añadió desde un cilindro de metal seguido de lavado con 1 kg de tolueno. La mixtura se agitó durante 60 minutos a 20 °C. A continuación, se añadió tetraquis(pentafluorofenil)borato de tritilo (91 g) desde un cilindro de metal, seguido de lavado con 1 kg de tolueno. La mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. La solución resultante se añadió a una torta agitada de soporte de MAO-sílice preparada tal como se ha descrito anteriormente durante 1 hora. La torta se dejó reposar durante 12 horas, seguido de secado con flujo de N₂ a 60 °C durante 2 horas y, adicionalmente, durante 5 horas al vacío (-0,05 MPag [-0,5 barg]) con agitación. Se tomaron muestras del catalizador seco en forma de un polvo fluido rosa que contenía 13,9 % en peso de Al y 0,11 % en peso de Zr.

b) Preparación del sistema catalítico de sitio único 2**Complejo de catalizador**

El siguiente complejo de metaloceno se ha utilizado como se describe en el documento WO 2013/007650:



Preparación del soporte de MAO-sílice

- 5 Se lavó con nitrógeno un reactor de acero equipado con un agitador mecánico y una red de filtrado y se ajustó la temperatura del reactor a 20 °C. A continuación se añadió sílice de calidad DM-L-303 de AGC Si-Tech Co, precalcina a 600 °C (7,4 kg) desde un tambor de alimentación, seguido de una cuidadosa presurización y despresurización con nitrógeno usando válvulas manuales. Después se añadió tolueno (32,2 kg). La mezcla se agitó (40 rpm) durante 15 minutos. A continuación, se añadió una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno (17,5 kg) de Lanxess a través de la línea de alimentación de 12 mm en la parte superior del reactor en 70 min. Después, la mezcla de reacción se calentó hasta 90 °C y se agitó a 90 °C durante dos horas más. Se dejó sedimentar la suspensión y se filtraron las aguas madres. El soporte de sílice tratado con MAO se lavó dos veces con tolueno (32,2 kg) a 90 °C, seguido de sedimentación y filtración. El reactor se enfrió hasta 60 °C y el sólido se lavó con heptano (32,2 kg). Finalmente, el SiO₂ tratado con MAO se secó a 60 °C durante 2 horas bajo un flujo de nitrógeno de 2 kg/h, presión de 0,03 MPag (0,3 barg) y luego durante 5 horas al vacío (0,05 MPag (-0,5 barg) con agitación a 5 rpm. El soporte tratado con MAO se recogió en forma de un polvo de color blanco de flujo libre que contenía el 12,7 % de Al en peso.

Preparación del sistema catalítico de sitio único 2:

- 20 En una guantera llena de nitrógeno, se añadió una solución de 0,25 ml de MAO (30 % en peso en tolueno, AXION 1330 CA Lanxess) en tolueno seco (1 ml) a una alícuota de complejo de metalloceno como se ha descrito anteriormente en 2b) (30,0 mg, 38 μmol). La mezcla se agitó durante 60 minutos a temperatura ambiente. A continuación, la solución se añadió lentamente a 1,0 g de sílice tratada con MAO preparada como se ha descrito anteriormente, que se colocó en un matraz de vidrio. La mezcla se dejó reposar durante la noche, se lavó con 5 ml de tolueno y luego se sometió a secado al vacío durante 1 hora para producir un polvo rosa de flujo libre para producir 1,1 g del catalizador como un polvo rosa de flujo libre. El sistema catalizador 2 tiene un contenido de Al de 12,5 % en peso, un contenido de Zr de 0,248 % en peso y una relación molar Al/Zr de 170 mol/mol.

c) Preparación del sistema catalítico Ziegler-Natta 3

- 30 Se ha utilizado un sistema catalítico Ziegler-Natta

Productos químicos usados:

- 35 Solución al 20 % en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), proporcionada por Chemtura
2-etilhexanol, proporcionado por Amphochem
3-butoxi-2-propanol - (DOWANOL™ PnB), proporcionado por Dow
bis(2-etilhexil)citraconato, proporcionado por SynphaBase
TiCl₄, proporcionado por Millenium Chemicals
40 Tolueno, proporcionado por Aspokem
Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik
Heptano, proporcionado por Chevron

Preparación de un compuesto de alcoxi de Mg

- 45 La solución de alcóxido de Mg se preparó mediante la adición de, con agitación (70 rpm), en 11 kg de una solución al 20 % en peso en tolueno de butil etilmagnesio (Mg(Bu)(Et)), una mezcla de 4,7 kg de 2-etilhexanol y 1,2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de los 45 °C. Una vez se completó la adición, se continuó el mezclado (70 rpm) de la mezcla de reacción a 60 °C durante 30 minutos. Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente, se añadieron 2,3 kg del donante bis(2-etilhexil)citraconato a la solución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. Se continuó el mezclado durante 15 minutos en agitación (70 rpm).

Preparación del componente catalizador sólido

- 55 Se añadieron 20,3 kg de TiCl₄ y 1,1 kg de tolueno a un reactor de acero inoxidable de 20 l. Con un mezclado a 350 rpm y un mantenimiento de la temperatura a 0 °C, se añadieron 14,5 kg del compuesto alcoxi de Mg preparado durante

1,5 horas. Se añadieron 1,7 l de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano y, después de 1 hora de mezclado a 0 °C, la temperatura de la emulsión formada se elevó hasta 90 °C en 1 hora. Después de 30 minutos, se detuvo el mezclado, las gotículas de catalizador se solidificaron y las partículas de catalizador formadas se dejaron sedimentar. Después de la sedimentación (1 hora), el líquido sobrenadante se extrajo por sifón. A continuación, las partículas de catalizador se lavaron con 45 kg de tolueno a 90 °C durante 20 minutos, seguido de dos lavados con heptano (30 kg, 15 min). Durante el primer lavado con heptano, la temperatura se disminuyó hasta 50 °C y, durante el segundo lavado, hasta temperatura ambiente.

El catalizador obtenido de esta forma se usó junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y di(ciclopentil)dimetoxisilano (D-donante) como donante. La relación utilizada fue:

TEAL/Ti: 250 mol/mol
TEAL/Donante: 10 mol/mol

Tabla 1: Condiciones de polimerización de HPP1, HPP2, HPP3 y HPP4

		HPP1	HPP2	HPP3	HPP4
Sistema catalizador		1	1	2	3
Prepolimerización					
Temperatura	[°C]	20	25	25	30
Presión	[kPa]	5398	5337	5331	5450
Alimentación de catalizador	[g/h]	2,5	2,5	4,5	1,8
Alimentación de C3	[kg/h]	48	48	52	55
Alimentación de H2	[g/h]	0,2	0,2	0,4	0,0
Tiempo de residencia	[h]	0,38	0,37	0,47	0,30
Bucle (Reactor 1)					
Temperatura	[°C]	75	75	75	75
Presión	[kPa]	5359	5376	5279	5325
Relación H2/C3	[mol/kmol]	0,16	0,51	0,3	7,5
Tiempo de residencia	[h]	0,48	0,47	0,39	0,45
División del reactor de bucle	[% en peso]	60	48	59	50
MFR ₂	[g/10 min]	66	8,0	14,5	75
GPR (Reactor 2)					
Temperatura	[°C]	80	80	80	80
Presión	[kPa]	2400	2400	2600	2500
Relación H2/C3	[mol/kmol]	3,6	1,5	2,7	94
Tiempo de residencia del polímero	[h]	2,2	3,0	3,9	1,9
División del reactor GPR	[% en peso]	40	52	41	50

Tabla 2: Propiedades de HPP1, HPP2, HPP3 y HPP4

		HPP1	HPP2	HPP3	HPP4
Propiedades					
T _m	[°C]	154	156	149	164
MWD	[-]	3,2	3,2	3,3	4,9
XCS	[% en peso]	0,4	0,3	1,5	3,5
MFR ₂	[g/10 min]	103	7,0	9,0	75
defectos <2,1>	[%]	0,60	0,60	0,95	0

Los ejemplos de la invención IE1 e IE2 y los ejemplos comparativos CE1 y CE2 se prepararon mezclando en una extrusora de doble tornillo co-rotatorio (ZSK 40 de Coperion) con un tornillo mezclador típico para compuestos de fibra de vidrio y una relación L/D de 43. Se utilizaron los siguientes parámetros de proceso:

- 5 - rendimiento de 100 kg/h
- velocidad de tornillo de 100-150 rpm
- temperaturas de barril de 220 - 250 °C que aumentan desde la zona de alimentación y disminuyen nuevamente hacia la placa de troquel
- 10 - placa de troquel con agujeros de 4 mm de diámetro y 3 hebras

El polipropileno y los aditivos diferentes de las fibras de vidrio cortas se alimentaron a la extrusora y se amasaron por fusión en el 2º barril. Una primera zona de amasado para mezclar el polipropileno y los aditivos se encuentra entre los barriles 3º y 5º. Las fibras de vidrio cortas se añadieron al 6º barril usando un alimentador lateral. Una segunda zona de amasado para dispersión de fibra de vidrio se encuentra entre los barriles 7º y 12º.

Los materiales compuestos y sus propiedades se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3: Propiedades de los materiales compuestos de la invención y comparativos

		IE1	IE2	CE1	CE2
Material compuesto					
HPP1	[% en peso]	78	-	-	-
HPP2	[% en peso]	-	78	-	-
HPP3	[% en peso]	-	-	78	-
HPP4	[% en peso]	-	-	-	78
Fibra de vidrio	[% en peso]	20	20	20	20
Compatibilizador	[% en peso]	1,5	1,5	1,5	1,5
Aditivos	[% en peso]	0,5	0,5	0,5	0,5
Propiedades					
T _m	[°C]	156	154	149	164
MFR ₂	[g/10 min]	25	3,2	4,0	16
Módulo de tracción	[MPa]	5153	4977	4782	5256
Alargamiento a la rotura	[%]	2,9	3,2	4,0	2,5
Impacto Charpy 23 °C	[kJ/m²]	47,8	50,4	49,3	48,8
HDT	[°C]	154	151	145	161
COV	[µg/g]	1	7	7	18
FOG	[µg/g]	57	42	73	196
Empañamiento	[mg]	0,27	0,30	0,26	0,46

20 Como fibras de vidrio el producto comercial ECS03T-480H de Nippon Electric Glass que tiene una longitud de fibra promedio de 3,0 mm y un diámetro promedio de 10 µm.

25 La siguiente combinación de aditivos se utilizó en la mezcla: 0,2 % en peso de Tris (2,4-di-t-butilfenil)fosfito (n. °CAS 31570-04-4, comercialmente disponible como Irgafos 168 de BASF AF, Alemania), 0,1 % en peso de pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato (n.º CAS 6683-19-8, disponible comercialmente como Irganox 1010 de BASF AG, Alemania) y 0,2 % en peso de la mezcla maestra de negro de humo "Plasblak PPP6331" de Cabot Corporation, Alemania.

30 El compatibilizador es el polipropileno comercial injertado con anhídrido maleico "Scona TPPP 8112 GA" de BYK que tiene un contenido de anhídrido maleico del 1,4 % en peso y un MFR₂ de más de 80 g/10 min.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto reforzado con fibra que comprende

- 5 (a) del 59 al 90 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un polipropileno,
 (b) de 9,0 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio cortas, que
 tiene una longitud promedio de fibra de 2,0 a 10,0 mm y
 (c) del 0,05 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador,
 en donde además
 10 la cantidad total del polipropileno, las fibras de vidrio cortas y el compatibilizador en el material compuesto reforzado
 con fibra es al menos el 95 % en peso,
 en donde aún más
 el polipropileno tiene
- 15 (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad
 de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 152 a 160 °C,
 (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia RMN ^{13}C de no más del 0,5 % en peso,
 siendo el comonomero etileno,
 (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel
 20 (GPC) en el intervalo de 1,0 a menos de 4,0 y
 (iv) 2,1 defectos de región determinados mediante espectroscopia RMN ^{13}C en el intervalo del 0,10 al 0,90 %.

2. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polipropileno tiene una
 fracción soluble en xileno en frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,05 al
 25 1,0 % en peso.

3. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en donde el polipropileno forma
 la fase continua en la que se embeben las fibras.

- 30 4. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde
 el polipropileno tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el
 intervalo de 5,0 a 500 g/10 min.

5. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde
 35 el polipropileno es un polipropileno monofásico.

6. Material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde
 el material compuesto reforzado con fibra consiste en

- 40 (a) del 59 al 90 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, del polipropileno,
 (b) de 9,0 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio cortas,
 (c) del 0,05 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, del compatibilizador, y
 (d) del 0,1 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de aditivos.

- 45 7. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde
 el polipropileno no ha sufrido viscorreducción.

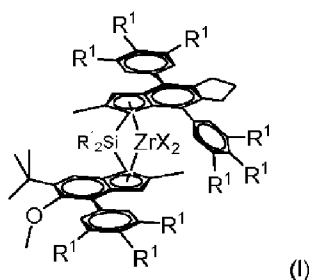
8. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el polipropileno monofásico es
 un homopolímero de propileno.

- 50 9. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el homopolímero de propileno
 tiene

- (i) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de
 55 calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 153 a 159 °C,
 (ii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC)
 en el intervalo de 1,6 a 3,8,
 (iii) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo
 del 0,10 al 0,90 % en peso y
 60 (iv) 2,1 defectos de región determinados mediante espectroscopia RMN ^{13}C en el intervalo del 0,15 al 0,80 %.

10. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde
 el polipropileno se ha producido polimerizando propileno y, opcionalmente, etileno en presencia del catalizador de
 metaloceno que tiene la fórmula (I)

65



en donde cada R^1 son independientemente iguales o pueden ser diferentes y son hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, por lo que al menos en R^1 por grupo fenilo no es hidrógeno,

R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{10} , preferentemente un grupo hidrocarbilo C_1-C_4 y más preferentemente un grupo metilo y

X independientemente es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C_1-C_6 , grupo alquilo C_1-C_6 , grupo fenilo o bencilo.

11. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las fibras de vidrio cortas tienen un diámetro promedio de 5 a 20 μm .

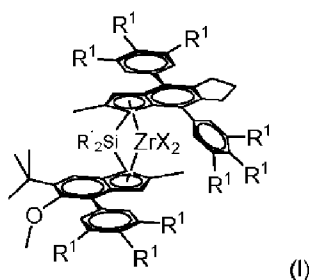
12. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compatibilizador es un polipropileno polar modificado, preferentemente es un polipropileno injertado con anhídrido maleico.

13. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el polipropileno injertado con anhídrido maleico tiene un contenido de anhídrido maleico del 0,1 al 5,0 % en peso y, preferentemente, un índice de fluidez MFR_2 (190 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de al menos 80 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 80 a 250 g/10 min.

14. Proceso para la fabricación del material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de añadir

- (a) el polipropileno,
- (b) las fibras de vidrio cortas,
- (c) el compatibilizador y
- (d) opcionalmente aditivos

a una extrusora y extruir el mismo obteniendo dicho material compuesto reforzado con fibra, preferentemente, en donde el polipropileno se ha producido polimerizando propileno y opcionalmente etileno en presencia del catalizador de metalloceno que tiene la fórmula (I)



en donde cada R^1 son independientemente iguales o pueden ser diferentes y son hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, por lo que al menos en R^1 por grupo fenilo no es hidrógeno,

R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{10} , preferentemente un grupo hidrocarbilo C_1-C_4 y más preferentemente un grupo metilo y

X independientemente es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C_1-C_6 , grupo alquilo C_1-C_6 , grupo fenilo o bencilo.

15. Artículo, preferentemente, un artículo de automoción, que comprende al menos el 90 % en peso del material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13.