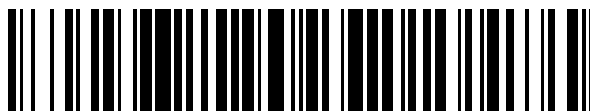


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 459**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09172622 .4**
96 Fecha de presentación: **09.10.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2308923**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2011**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.07.2012

73 Titular/es:
Borealis AG
IZD Tower Wagramerstraße 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:
Bernreitner, Klaus;
Schiesser, Stefan;
Tranninger, Michael y
Gahleitner, Markus

74 Agente/Representante:
Mir Plaja, Mireia

ES 2 385 459 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 de procesabilidad mejorada

5 La presente invención se refiere a una composición de polipropileno reforzado con fibra mejorada, así como a los artículos hechos a base de la misma.

El polipropileno es un material que se usa en una amplia variedad de ámbitos técnicos, y los polipropilenos reforzados han adquirido en particular relevancia en ámbitos que antes se basaban exclusivamente en materiales no poliméricos, y en particular en metales. Un ejemplo particular de polipropilenos reforzados son los polipropilenos reforzados con fibra de vidrio. Tales materiales permiten ajustar a la medida de las necesidades las propiedades de la composición seleccionando el tipo de polipropileno y la cantidad de fibra de vidrio y a veces seleccionando el tipo de agente de acoplamiento usado. En consecuencia, hoy en día el polipropileno reforzado con fibra de vidrio es un material perfectamente establecido para aplicaciones que requieran una alta rigidez, una alta resistencia a la termodeformación y una alta resistencia tanto al impacto como a la carga de rotura dinámica (los ejemplos incluyen a los miembros del grupo que consta de componentes del automóvil con función de soporte de carga en el compartimento del motor, piezas de soporte para paneles de carrocería de polímero y componentes de lavadoras y de lavavajillas). Sin embargo, un inconveniente del material reforzado con fibra que está disponible comercialmente es el de su limitada fluidez y procesabilidad. El hecho de que hay una clara correlación negativa entre el contenido de fibra de vidrio (que habitualmente está situado entre un 10 y un 40% en peso) y la fluidez (MFR) (MFR = índice de fusión) hace que resulte difícil o imposible la formación de piezas de pared delgada o delicadas de otro modo.

Así, hasta la fecha ha venido siendo imposible incrementar la fluidez variando el material polímero sin sacrificar propiedades funcionales mecánicas, y en especial la resistencia al impacto.

25 La EP 1 357 144 B1 describe la combinación de un homopolímero de propileno con un copolímero de propileno heterofásico o dos distintos copolímeros de propileno heterofásico como matriz para material reforzado con fibra de vidrio (con un contenido de fibra de un 5-50% en peso). El componente polímero A (un homopolímero o copolímero de propileno) tiene un índice de fusión (MFR₂) de más de 10 g/10 min., mientras que el componente polímero B (un copolímero heterofásico) tiene un índice de fusión (MFR₂) de 0,1 a 2,0 g/10 min. El índice de fusión global (MFR₂) de los ejemplos es de 1,3 a 6,5 g/10 min., con propiedades mecánicas significativamente peores para los índices de fusión más altos.

35 La EP 0 206 034 A1 describe composiciones de poliolefinas que comprenden una carga inorgánica fibrosa (de un 3 a un 25% en peso). La matriz para la carga de fibras es una combinación de un homopolímero o copolímero de propileno y un polietileno que tiene un índice de fusión (MFR₂) de más de 10/g 10 min., siendo dicho índice de fusión (MFR₂) de 0,1 a 50 veces el índice de fusión (MFR₂) del componente de polipropileno. La fluidez global en términos de índice de fusión (MFR₂) de los ejemplos puede estimarse por los componentes que es de entre 1 y 4 g/10 min.

40 La US 5.382.459 cubre composiciones de polipropileno reforzado con fibra de vidrio que constan esencialmente de un copolímero heterofásico, un polipropileno modificado con ácido carboxílico (como compatibilizante) y fibra de vidrio. Las aplicaciones perseguidas son tapacubos moldeados por inyección de alto brillo y alta resistencia. No se cuantifican el índice de fusión global (MFR₂) ni la tenacidad.

45 La WO 2008/074715 A1 se refiere a composiciones de poliolefinas con carga que comprenden de un 15 a un 55% en peso de polipropileno (mezcla bimodal con dos componentes que tienen índices de fusión (MFR₂) de más de 500 g/10 min., y de 0,1 a 30 g/10 min., respectivamente, opcionalmente con un porcentaje de compatibilizante de un 0,5 a un 15% en peso), de un 4 a un 25% en peso de polímero elastomérico y de un 20 a un 80% en peso de carga. Los ejemplos que comprenden fibras de vidrio (en un 50% en peso) tienen un índice de fusión global (MFR₂) de 3,6 a 7,8 g/10 min., yendo la dureza Charpy (IS 179 1eU, +23°C) de 61 a 82 kJ/m² y yendo el módulo de elasticidad a la tracción de 9700 a 13100 MPa. Sin embargo la fluidez de las composiciones sigue siendo insatisfactoria.

55 En consecuencia, el objeto de la presente es el de aportar una composición reforzada con fibra con excelente fluidez sin comprometer las propiedades mecánicas tales como el módulo de elasticidad a la flexión, la resistencia al impacto y el alargamiento de rotura.

El descubrimiento de la presente invención es el de que el material fibroso de refuerzo debe estar embebido en una composición de polímeros que comprenda un polipropileno de baja viscosidad y un polipropileno heterofásico, conteniendo dicho polipropileno heterofásico no más de un 44% en peso de un copolímero elastomérico.

60 Por consiguiente, la presente invención está dirigida a una composición reforzada con fibra (1ª realización) que comprende

- (a) un copolímero de propileno heterofásico (HECO),
- (b) un homopolímero de propileno (H-PP1) y/o un copolímero de propileno (C-PP1)

- (c) fibras (F),
 (d) opcionalmente un elastómero (E2),
 y
 (e) opcionalmente un compatibilizante (C),
 5 en donde
 (I) el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende una matriz de polipropileno (M-PP) y dispersado en la misma un copolímero elastomérico (E1) que comprende unidades derivadas de
 - propileno y
 - etileno y/o α -olefina de C4 a C20,
 10 (II) el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) medido según la norma ISO 6427 (23°C) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es de no más de un 45% en peso, y preferiblemente está situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 5 hasta un 45% en peso,
 (III) el copolímero de propileno (C-PP1) comprende no más de un 2,0% en peso de α -olefinas de C2 a C10 distintas del propileno, y
 15 (IV) el homopolímero de propileno (H-PP1) y el copolímero de propileno (C-PP1) tienen un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de al menos 500 g/10 min.

Preferiblemente la composición reforzada con fibra según la 1ª realización está adicionalmente caracterizada por el hecho de que la matriz de polipropileno (M-PP) tiene según medición efectuada según la norma ISO 1133 un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) más bajo que el del homopolímero de propileno (H-PP1) y que el del copolímero de propileno (C-PP1). Además se aprecia que la composición reforzada con fibra según la 1ª realización tenga un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de al menos 10 g/10 min.

Como alternativa, la composición inventiva (2ª realización) puede ser definida como una composición reforzada con fibra que comprende

- (a) un copolímero de propileno heterofásico (HECO),
 (b) un homopolímero de propileno (H-PP1) y/o un copolímero de propileno (C-PP1)
 (c) fibras (F),
 (d) opcionalmente un elastómero (E2),
 30 y
 (e) opcionalmente un compatibilizante (C),
 en donde
 (I) el copolímero de propileno (C-PP1) comprende no más de un 2,0% en peso de α -olefinas de C2 a C10 distintas del propileno,
 35 (II) el homopolímero de propileno (H-PP1) y el copolímero de propileno (C-PP1) tienen un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de al menos 500 g/10 min., y
 (III) la composición tiene un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de al menos 10 g/10 min.

Preferiblemente la composición reforzada con fibra según la 2ª realización está adicionalmente caracterizada por el hecho de que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende una matriz de polipropileno (M-PP) y dispersado en la misma un copolímero elastomérico (E1) que comprende unidades derivadas de
 - propileno y
 - etileno y/o α -olefina de C4 a C20.

Más preferiblemente el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) medido según la norma ISO 6427 (a 23°C) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es de no más de un 45% en peso, y preferiblemente está situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 5 hasta un 45% en peso. Adicionalmente se aprecia que la matriz de polipropileno (M-PP) tenga según medición efectuada acuerdo con la norma ISO 1133 un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) más bajo que el del homopolímero de propileno (H-PP1) y que el del copolímero de propileno (C-PP1).

Se ha descubierto sorprendentemente que la composición reforzada con fibra posee muy buena fluidez manteniendo a los niveles deseados las otras propiedades, tales como la rigidez y la resistencia al impacto. En particular el módulo de elasticidad a la flexión, la resistencia al impacto según Charpy y el alargamiento de rotura satisfacen los requisitos establecidos por ejemplo por la industria del automóvil y por la industria de los electrodomésticos (veáanse las tablas 2 a 4).

Se describe a continuación más en detalle la presente invención juntamente según las realizaciones 1ª y 2ª.

60 A la luz de los términos que se usan para los distintos polímeros (HECO, M-PP, H-PP1, C-PP1, H-PP2, C-PP2, E1, E2 y C) según la presente invención es evidente que los mismos deben diferenciarse (químicamente) unos de otros. La presente invención está además caracterizada por el hecho de que ninguno de los polímeros HECO (y de sus componentes individuales M-PP (H-PP2, C-PP2) y E1), H-PP1, C-PP1 y E2 que se emplean es ramificado. En otras palabras, los polímeros HECO (y sus componentes individuales M-PP (H-PP2, C-PP2) y E1), H-PP1, C-PP1 y E2 tienen

5 un índice de ramificación g' de al menos 0,90, y más preferiblemente de al menos 0,95, tal como de 1,00. El índice de ramificación g' está definido como $g' = [IV]_{br} / [IV]_{lin}$, en donde g' es el índice de ramificación, $[IV]_{br}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno ramificado y $[IV]_{lin}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno lineal que tiene el mismo peso molecular medio en peso (dentro de una tolerancia de $\pm 10\%$) como el polipropileno ramificado. Con ello, un bajo valor g' es un indicador de un polímero altamente ramificado. En otras palabras, si disminuye el valor g' , aumenta la ramificación del polipropileno. Se hace en este contexto referencia a B.H. Zimm y W.H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17,1301 (1949).

10 La expresión "heterofásico" indica que el copolímero elastomérico (E1) y, de estar presente, también el elastómero (E2) está(n) preferiblemente (finamente) dispersado(s) al menos en la matriz de polipropileno (M-PP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO). En otras palabras, el copolímero elastomérico (E1) y el elastómero (E2) forman inclusiones en la matriz de polipropileno (M-PP). Así, la matriz de polipropileno (M-PP) contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico (E1) y el elastómero (E2), respectivamente. El vocablo "inclusión" según esta invención indicará preferiblemente que la matriz y la inclusión forman fases distintas dentro del copolímero de propileno heterofásico (HECO), siendo dichas inclusiones por ejemplo visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza de barrido. La composición final reforzada con fibra es probablemente de estructura compleja. Probablemente la matriz de polipropileno (M-PP) forma junto con el homopolímero de propileno (H-PP1) y/o el copolímero de propileno (C-PP1) una fase continua que es la matriz de la composición reforzada con fibra, en donde el copolímero elastomérico (E1) y opcionalmente el elastómero (E2) forman junta o individualmente inclusiones dispersadas en la misma.

Adicionalmente, las inclusiones de la composición final reforzada con fibra pueden también contener las fibras (F); si bien preferiblemente las fibras (F) están dispersadas individualmente como inclusiones independientes dentro de la matriz final de la composición reforzada con fibra.

25 Además, la composición reforzada con fibra según la presente invención preferiblemente comprende

- el copolímero de propileno heterofásico (HECO),
- el homopolímero de propileno (H-PP1) y/o un copolímero de propileno (C-PP1),
- opcionalmente el elastómero (E2), y
- 30 - opcionalmente el compatibilizante (C),

en calidad de los únicos componentes polímeros dentro de la composición reforzada con fibra, es decir que no están presentes otros componentes polímeros.

35 Son alcanzables especialmente buenos resultados en caso de que la composición reforzada con fibra según esta invención comprenda

- (a) de un 5,0 a un 50,0% en peso, más preferiblemente de un 7,0 a un 45,0% en peso, y aun más preferiblemente de un 9,0 a un 40% en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO),
- (b) de un 10,0 a un 60,0% en peso, más preferiblemente de un 12,0 a un 55,0% en peso, y aun más preferiblemente de un 15,0 a un 50,0% en peso del homopolímero de propileno (H-PP1), del copolímero de propileno (C-PP1) o de la mezcla del homopolímero de propileno (H-PP1) y del copolímero de propileno (C-PP1),
- 40 (c) de un 10,0 a un 45,0% en peso, más preferiblemente de un 20,0 a un 43,0% en peso, y aun más preferiblemente de un 30,0 a un 40,0% en peso de fibras,
- (d) opcionalmente de un 3,0 a un 20,0% en peso, más preferiblemente de un 5,0 a un 16,0% en peso, y aun más preferiblemente de un 6,0 a un 13,0% en peso del elastómero (E2), y
- 45 (e) opcionalmente de un 0,5 a un 4,0% en peso, más preferiblemente de un 1,0 a un 3,5% en peso, y aun más preferiblemente de un 1,5 a un 2,5% en peso del compatibilizante (C),

sobre la base de la composición total, y preferiblemente sobre la base de los polímeros presentes en la composición reforzada con fibra.

50 Además se desea que la composición reforzada con fibra tenga un índice de fusión bastante alto. El índice de fusión principalmente depende del peso molecular medio. Esto es debido al hecho de que las moléculas largas le imparten al material una tendencia a la fluencia más baja que la que le imparten las moléculas cortas. Un incremento del peso molecular significa un decremento del valor del índice de fusión (MFR). El índice de fusión (MFR) se mide en g/10 min. del polímero que es descargado a través de una matriz definida bajo especificadas condiciones de temperatura y presión y es la medida de la viscosidad del polímero, que a su vez y para cada tipo de polímero se ve principalmente influenciada por su peso molecular pero también por su grado de ramificación. El índice de fusión medido bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) se indica con las siglas MFR_2 (a 230°C). En consecuencia, se prefiere que en la presente invención la composición reforzada con fibra tenga un MFR_2 (a 230°C) de al menos 10 g/10 min., más preferiblemente de al menos 12 g/10 min., y aun más preferiblemente de al menos 14 g/10 min. Por otro lado, el índice de fusión final MFR_2 (a 230°C) no deberá ser demasiado alto para así evitar cualesquiera tendencias a la separación de las fibras (F). Así, se aprecia que el índice de fusión final MFR_2 (a 230°C) de la composición reforzada con fibra esté situado dentro de la gama de valores que va desde 10 hasta 100 g/10 min., preferiblemente desde 12 hasta 80 g/10 min., y más preferiblemente desde 13 hasta 60 g/10 min.

Además se ha descubierto que son obtenibles especialmente buenos resultados en caso de que el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) (medido en toda la presente invención según la norma ISO 6427 (23°C)) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) no sea demasiado alto ni demasiado bajo, es decir que esté situado dentro de la gama de valores que va desde un 5 hasta un 45% en peso.

5

Adicionalmente se aprecia que el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) (medido según la norma ISO 1133) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea bastante alto, es decir que sea de más de 10 g/10 min., más preferiblemente de más de 20 g/10 min., aun más preferiblemente de más de 40 g/10 min., y todavía aun más preferiblemente de más de 60 g/10 min., tal como de más de 90 g/10 min. Así, se prefiere que el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) (medido según ISO 1133) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) esté situado dentro de la gama de valores que va desde 10,0 hasta 300,0 g/10 min., más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 30,0 hasta 200,0 g/10 min., y aun más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 40 hasta 150 g/10 min.

10

Como se ha dicho anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene preferiblemente no tan sólo un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) bastante alto, sino también una fracción soluble en frío en xileno (XCS) bastante baja. Así, se aprecia en particular que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) satisfaga la ecuación

15

$$\begin{aligned} MFR(HECO)/XCS(HECO) &> 4, \\ \text{preferiblemente } MFR(HECO)/XCS(HECO) &> 5, \\ \text{más preferiblemente } MFR(HECO)/XCS(HECO) &> 6 \end{aligned}$$

20

en donde

“ MFR_2 (HECO)” es el MFR_2 (a 230°C) [g/10 min.] del copolímero de propileno heterofásico (HECO) medido según la norma ISO 1133, y

“XCS (HECO)” es la cantidad de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) [en % en peso] del copolímero de propileno heterofásico (HECO) medida según la norma ISO 6427 (a 23°C).

25

Como se ha dicho anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) preferiblemente comprende

- (a) una matriz de polipropileno (M-PP) y
- (b) un copolímero elastomérico (E1) que comprende unidades derivadas de
 - propileno y
 - etileno y/o α -olefina de C4 a C20.

30

Adicionalmente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) preferiblemente comprende como componentes polímeros tan sólo la matriz de polipropileno (M-PP) y el copolímero elastomérico (E1). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede contener adicionales aditivos pero no otro polímero en una cantidad de más de un 5% en peso, más preferiblemente de más de un 3% en peso, tal como de más de un 1% en peso, sobre la base del copolímero de propileno heterofásico total (HECO), y más preferiblemente sobre la base de los polímeros presentes en el copolímero de propileno heterofásico (HECO). Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades así de bajas es un polietileno que es un producto de reacción obtenido mediante la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO). En consecuencia, se aprecia en particular que un copolímero de propileno heterofásico (HECO) como el definido en la presente invención contenga tan sólo una matriz de polipropileno (M-PP), un copolímero elastomérico (E1) y opcionalmente un polietileno en cantidades como las que se mencionan en este párrafo. Además, en toda la presente invención la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) representa a la matriz de polipropileno (M-PP) y opcionalmente, de estar presente, al polietileno del copolímero de propileno heterofásico (HECO), mientras que la fracción soluble en frío en xileno (XCS) representa a la parte elastomérica del polipropileno heterofásico (H-PP1), es decir, al copolímero elastomérico (E1).

35

40

45

En consecuencia, como se ha manifestado anteriormente, el contenido de copolímero elastomérico (E1), es decir, el contenido de solubles en frío en xileno (XCS), en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es de no más de un 45% en peso, más preferiblemente de no más de un 40% en peso, todavía más preferiblemente de no más de un 30% en peso, y todavía aun más preferiblemente de no más de un 25% en peso. Así, se aprecia que el contenido de copolímero elastomérico (E1), es decir, el contenido de solubles en frío en xileno (XCS), en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) esté preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde un 5 hasta un 45% en peso, más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un 7 hasta un 40% en peso, aun más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un 7 hasta un 35% en peso, y aun más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un 9 hasta un 30% en peso, tal como de un 10 a un 25% en peso.

50

55

Por otro lado, el contenido de matriz de polipropileno (M-PP), es decir, el contenido de insolubles en frío en xileno (XCI), en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es preferiblemente de al menos un 55% en peso, más preferiblemente de al menos un 60% en peso, aun más preferiblemente de al menos un 70% en peso, y todavía aun más preferiblemente de al menos un 75% en peso. Así, se aprecia que el contenido de matriz de polipropileno (M-PP), es decir, el contenido de insolubles en frío en xileno (XCI), esté preferiblemente situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 55 hasta un 95% en peso, más preferiblemente dentro de la gama de porcentajes que va desde un 60 a un 93% en peso, aun más preferiblemente dentro de la gama de porcentajes que va desde un 65 hasta un 93% en peso, y todavía más preferiblemente dentro de la gama de porcentajes que va desde un 70 hasta un 91% en

60

peso, tal como de un 75 a un 90% en peso. En caso de que esté presente polietileno en el copolímero de propileno heterofásico (HECO), pueden reducirse un poco los valores para el contenido de matriz de polipropileno (M-PP) pero no para el contenido de insolubles en frío en xileno (XCI).

5 Como se ha explicado anteriormente, un copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende una matriz de polipropileno (M-PP) en la cual está dispersado el copolímero elastomérico (E1).

10 Como se explicará en detalle a continuación, la matriz de polipropileno (M-PP), el homopolímero de propileno (H-PP1) y el copolímero de propileno (C-PP1) pueden ser unimodales o multimodales, tal como bimodales, según la distribución del peso molecular y/o la distribución del contenido de comonomeros.

Así, la expresión "multimodal" o "bimodal" que aquí se usa se refiere a la modalidad del polímero, es decir

- a la forma de su curva de distribución del peso molecular, que es el gráfico de la fracción de peso molecular en función de su peso molecular,
- 15 y/o
- a la forma de su curva de distribución del contenido de comonomeros, que es el gráfico del contenido de comonomeros en función del peso molecular de las fracciones de polímero.

20 Como se explicará más adelante, la matriz de polipropileno (M-PP), el homopolímero de propileno (H-PP1) y el copolímero de propileno (C-PP1), si los mismos son de carácter multimodal o bimodal, pueden ser producidos mezclando distintos tipos de polímeros, es decir, de distinto peso molecular y/o contenido de comonomeros. Sin embargo, en un caso de este tipo se prefiere que los componentes polímeros de la matriz de polipropileno (M-PP), del homopolímero de propileno (H-PP1) y del copolímero de propileno (C-PP1), sean producidos en un proceso realizado por pasos secuenciales, usando reactores en configuración serial y operando en distintas condiciones de reacción.

25 Como consecuencia de ello, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución del peso molecular y/o su propia distribución del contenido de comonomeros.

30 Cuando las curvas de distribución (del peso molecular o del contenido de comonomeros) de estas fracciones son superpuestas para obtener la curva de distribución del peso molecular o la curva de distribución del contenido de comonomeros del polímero final, estas curvas pueden presentar dos o más máximos o bien pueden al menos estar claramente ensanchadas al ser comparadas con las curvas para las fracciones individuales. A un polímero de este tipo, producido en dos o más pasos seriales se le llama bimodal o multimodal, en dependencia del número de pasos.

35 La matriz de polipropileno (M-PP) puede ser un homopolímero de propileno (H-PP2) o un copolímero de propileno (C-PP2).

Sin embargo se prefiere que la matriz de propileno (M-PP) sea un homopolímero de propileno (H-PP2).

40 En el sentido en el que se la utiliza en toda la presente invención, la expresión "homopolímero de propileno" se refiere a un polipropileno que consta en sustancia, es decir en más de un 99,5% en peso, y aun más preferiblemente en al menos un 99,7% en peso, tal como en al menos un 99,8% en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida son detectables en el homopolímero de propileno tan sólo unidades de propileno. El contenido de comonomeros puede determinarse con espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier, como se describe más adelante en los ejemplos.

45 Cuando la matriz de polipropileno (M-PP) es un copolímero de propileno (C-PP2), y más concretamente un copolímero de propileno aleatorio (rC-PP2), el copolímero de propileno (C-PP2), es decir el copolímero de propileno aleatorio (rC-PP2), comprende además de las unidades derivadas de propileno unidades derivadas de al menos un comonomero seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de etileno y α -olefina de C_4 a C_{20} , y preferiblemente de al menos un comonomero seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de etileno y α -olefina de C_4 a C_{10} , como p. ej. 1-buteno o 1-hexeno. Con la máxima preferencia, el copolímero de propileno (C-PP2), y más concretamente el copolímero de propileno aleatorio (rC-PP2), es un copolímero de propileno y etileno. El contenido de comonomeros, tal como el contenido de etileno, en el copolímero de propileno (C-PP2), y más concretamente en el copolímero de propileno aleatorio (rC-PP2), es en un caso de este tipo con preferencia relativamente bajo, es decir, de hasta un 5,0% en peso, más preferiblemente de un 0,5 a un 5,0% en peso, aun más preferiblemente de un 1,0 a un 4,5% en peso, y todavía más preferiblemente de un 2,0 a un 4,0% en peso. Particularmente el etileno es el único comonomero en el copolímero de propileno (C-PP2), y más concretamente en el copolímero de propileno aleatorio (rC-PP2).

60 En caso de que la matriz de polipropileno (M-PP) sea un homopolímero de propileno (H-PP2), el homopolímero de propileno (H-PP2) puede ser multimodal o bimodal en vista del peso molecular. A su vez, en caso de que la matriz de polipropileno (M-PP) sea un copolímero de propileno (C-PP2), y más concretamente un copolímero de propileno aleatorio (rC-PP2), dicho copolímero de propileno (C-PP2), y más concretamente un copolímero de propileno aleatorio (rC-PP2), puede ser multimodal, tal como bimodal, de acuerdo con el contenido de comonomeros y/o con el peso

molecular. Se aprecia en particular que el copolímero de propileno (C-PP2), y más concretamente el copolímero de propileno aleatorio (rC-PP2), sea multimodal, tal como bimodal, de acuerdo con el contenido de comonómeros.

5 Además, en caso de que la matriz de polipropileno (M-PP) sea de carácter multimodal, tal como bimodal, y en particular multimodal, tal como bimodal, en vista del contenido de comonómeros, se aprecia que las fracciones individuales estén presentes en cantidades que influyeran a las propiedades del material. En consecuencia, se aprecia que cada una de estas fracciones esté al menos presente en una cantidad de un 10% en peso sobre la base de la matriz de polipropileno (M-PP). En consecuencia, en el caso de un sistema bimodal, en particular en vista del contenido de comonómeros, la proporción de las dos fracciones es de aproximadamente 50 : 50. Así, en una realización la matriz de polipropileno (M-PP) comprende dos fracciones que se diferencian en su contenido de comonómeros, tal como en su contenido de etileno, en donde la primera fracción está presente en un porcentaje de un 40 a un 60% en peso y la segunda fracción está presente en un porcentaje de un 60 a un 40% en peso.

15 La diferencia del contenido de comonómeros entre las dos fracciones se define a la manera de una realización preferida en el párrafo siguiente.

20 En los casos en los que la matriz de polipropileno (M-PP) es un copolímero de propileno (C-PP2), y más concretamente un copolímero de propileno aleatorio (rC-PP2), dicho copolímero de propileno (C-PP2), y más concretamente el copolímero de propileno aleatorio (rC-PP2), comprende al menos dos fracciones que tienen distintos contenidos de comonómeros. Preferiblemente el copolímero de propileno (C-PP2), y más concretamente el copolímero de propileno aleatorio (rC-PP2), comprende al menos dos fracciones, y más preferiblemente consta de dos fracciones, que tienen un contenido de comonómeros, tal como un contenido de etileno, que se diferencia en al menos un 0,8% en peso, y que más preferiblemente se diferencia en al menos un 1,2% en peso. Por otro lado, la diferencia en el contenido de comonómeros en las dos fracciones no deberá ser demasiado alta, es decir que no deberá ser de más de un 6,0% en peso, y preferiblemente de no más de un 5,0% en peso, para evitar cualesquiera tendencias a la separación. Así, se aprecia que el copolímero de propileno (C-PP2), y más concretamente el copolímero de propileno aleatorio (rC-PP2), comprenda al menos dos fracciones, y más preferiblemente conste de dos fracciones, que tengan unos contenidos de comonómeros que se diferencien en un porcentaje de un 2,0 a un 6,0% en peso, y más preferiblemente en un porcentaje de un 2,5 a un 5,0% en peso. En consecuencia, en una realización el copolímero de propileno (C-PP2), y más concretamente el copolímero de propileno aleatorio (rC-PP2), comprende y preferiblemente consta de una primera fracción que es un homopolímero de propileno y una segunda fracción que es un copolímero de propileno que tiene un contenido de comonómeros, y preferiblemente un contenido de etileno, de al menos un 0,5% en peso, y más preferiblemente de al menos un 1,5% en peso, tal como de al menos un 2,0% en peso, y p. ej. de al menos un 2,5% en peso.

35 La matriz de polipropileno (M-PP) puede ser producida en una etapa de polimerización efectuada en uno o varios reactores de polimerización. Según lo deseable, la matriz de polipropileno (M-PP) que comprende dos o más distintos polímeros de propileno puede ser producida realizando polimerización en dos o más distintos reactores de polimerización (como p. ej. reactores masivos y/o reactores de fase gaseosa; y como reactores masivos se prefieren los reactores de bucle) para así con ello generar polímeros con las distintas deseadas distribuciones del peso molecular o con las distintas deseadas constituciones monoméricas en los distintos reactores de polimerización.

45 Preferiblemente, la matriz de polipropileno (M-PP) es isotáctica. En consecuencia se aprecia que la matriz de polipropileno (M-PP) tenga una concentración de pentadas bastante alta, es decir de más de un 90% molar, más preferiblemente de más de un 92% molar, todavía más preferiblemente de más de un 93% molar y aun más preferiblemente de más de un 95% molar, tal como de más de un 99% molar.

50 Además y preferiblemente la matriz de polipropileno (M-PP) tiene un índice fusión bastante alto. En consecuencia, se prefiere que en la presente invención la matriz de polipropileno (M-PP), es decir la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), tenga un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) situado dentro de una gama de valores que va desde 80,0 hasta 500,0 g/10 min., más preferiblemente desde 100,0 hasta 400,0 g/10 min., y aun más preferiblemente desde 120,0 hasta 300,0 g/10 min.

55 Adicionalmente se desea que la matriz de polipropileno (M-PP) tenga no tan sólo un índice de fusión MFR₂ (a 230°C) bastante alto, sino también una fracción soluble en frío en xileno (XCS) bastante baja. Así, se prefiere que la matriz de polipropileno (M) satisfaga la ecuación

$$\begin{aligned} \text{MFR/XCS (HECO)} &> 30, \\ \text{preferiblemente MFR/XCS} &> 40, \\ \text{más preferiblemente MFR/XCS} &> 50 \end{aligned}$$

60 en donde

“MFR” es el MFR₂ (a 230°C) [g/10 min.] de la matriz de propileno (M-PP) medido según la norma ISO 1133, y “XCS” es la cantidad de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) [en % en peso] de la matriz de polipropileno (M-PP) medida según la norma ISO 6427 (a 23°C).

Preferiblemente la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la matriz de polipropileno (M-PP) medida según la norma ISO 6427 (a 23°C) es de al menos un 1,0% en peso. Aun más preferiblemente, la matriz de polipropileno (M-PP) tiene una fracción soluble en frío en xileno (XCS) de no más de un 3,5% en peso, y preferiblemente de no más de un 3,0% en peso, tal como de no más de un 2,6% en peso. Así, una gama de porcentajes preferida es la que va desde un 1,0 hasta un 3,5% en peso, más preferiblemente la que va desde un 1,0 hasta un 3,0% en peso, y todavía más preferiblemente la que va desde un 1,0 hasta un 2,6% en peso.

Preferiblemente el contenido de propileno en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es de un 75 a un 95% en peso, y más preferiblemente de un 80 a un 94% en peso, sobre la base del copolímero de propileno heterofásico total (HECO), más preferiblemente sobre la base de la cantidad de componentes polímeros del copolímero de propileno heterofásico (HECO), y aun más preferiblemente sobre la base de la cantidad de matriz de polipropileno (M-PP) y de copolímero elastomérico (E1) juntamente. La parte restante constituye los comonómeros, que son preferiblemente etileno. En consecuencia, en una realización preferida el contenido de comonómeros, es decir, el contenido de α -olefinas de C2 a C10 distintas del propileno, es de un 5 a un 25% en peso, y más preferiblemente de un 6 a un 20% en peso.

El segundo componente del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el copolímero elastomérico (E1).

El copolímero elastomérico (E1) comprende, y preferiblemente consta de, unidades derivables de (I) propileno y (II) etileno y/o al menos otra α -olefina de C4 a C20, tal como α -olefina de C4 a C10, y más preferiblemente unidades derivables de (I) propileno y (II) etileno y al menos otra α -olefina seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. El copolímero elastomérico (E1) puede adicionalmente contener unidades derivadas de un dieno no conjugado, si bien se prefiere que el copolímero elastomérico (E1) conste de unidades derivables de (I) propileno y (II) etileno y/o α -olefinas de C4 a C20 solamente. Los adecuados dienos no conjugados, si se usan, incluyen a los miembros del grupo que consta de dienos acrílicos de cadena recta y de cadena ramificada, tales como 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-octadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, y los isómeros mixtos de dihidromirceno y dihidro-ocimeno, y dienos alicíclicos de anillo único tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 4-vinilciclohexeno, 1-alil-4-isopropilideno ciclohexano, 3-alil ciclohexeno, 4-ciclohexeno y 1-isopropenil-4-(4-butenil) ciclohexano. Son también adecuados dienos de anillo puenteado y fusionados alicíclicos de anillos múltiples entre los que se incluyen los miembros del grupo que consta de tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitropentadieno, biciclo(2,2,1)hepta-2,5-dieno, 2-metilbicicloheptadieno y alquencil, alquilideno, cicloalquencil y cicloalquilideno norbornenos, tales como 5-metileno-2-norborneno, 5-isopropilideno norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norboneno y 5-ciclohexilideno-2-norborneno. Son dienos conjugados preferidos el 5-etilideno-2-norborneno, el 1,4-hexadieno y el dicitropentadieno.

En consecuencia, el copolímero elastomérico (E1) comprende al menos unidades derivables de propileno y etileno y puede comprender otras unidades derivables de otra α -olefina como se ha definido en el párrafo anterior. Sin embargo, se prefiere en particular que el copolímero elastomérico (E1) comprenda unidades tan sólo derivables de propileno y etileno y opcionalmente un dieno no conjugado como se ha definido en el párrafo anterior, tal como 1,4-hexadieno. Así, es especialmente preferido como copolímero elastomérico (E1) un polímero de monómero diénico no conjugado de etileno-propileno (EPDM1) y/o un caucho de etileno-propileno (EPR1), siendo éste último el más preferido.

Al igual como la matriz de polipropileno (M-PP), el copolímero elastomérico (E1) puede ser unimodal o multimodal, tal como bimodal. Con respecto a la definición de unimodal y multimodal, tal como bimodal, se hace referencia a la definición que se ha dado anteriormente.

En la presente invención el contenido de unidades derivables de propileno en el copolímero elastomérico (E1) se equipara con el contenido de propileno detectable en la fracción soluble en frío en xileno (XCS). En consecuencia, el propileno detectable en la fracción soluble en frío en xileno (XCS) va de un 50,0 a un 75,0% en peso, y más preferiblemente de un 55,0 a un 70,0% en peso. Así, en una realización específica el copolímero elastomérico (E1), es decir, la fracción soluble en frío en xileno (XCS), comprende de un 25,0 a un 50,0% en peso, y más preferiblemente de un 30,0 a un 45,0% en peso de unidades derivables de etileno. Preferiblemente el copolímero elastomérico (E1) es un polímero de monómero diénico no conjugado de etileno-propileno (EPDM1) o un caucho de etileno-propileno (EPR1), siendo éste último especialmente preferido, con un contenido de propileno y/o etileno como el definido en este párrafo.

Un adicional requisito preferido de la presente invención es el de que sea bastante baja la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Los valores de viscosidad intrínseca bastante altos mejoran la ductilidad del sistema heterofásico. En consecuencia se aprecia que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea de menos de 3,0 dl/g, más preferiblemente de menos de 2,8 dl/g, y aun más preferiblemente de menos de 2,5 dl/g. Aun más preferiblemente, la viscosidad intrínseca la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está situada dentro de la gama de valores que va de 1,5 a 3,0 dl/g, más preferiblemente dentro de la gama de valores que va de 1,7 a 2,8 dl/g, y aun más preferiblemente dentro de la gama de valores que va de 1,8 a 2,6 dl/g. La viscosidad intrínseca se mide según la norma ISO 1628 en decalina a 135°C.

Adicionalmente se aprecia que el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) [medido según la norma ISO 1133] del copolímero de propileno heterofásico y/o de la matriz de polipropileno (M-PP) sea más bajo que el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) [medido según la norma ISO 1133] del homopolímero de propileno (H-PP1) y del copolímero de propileno (C-PP1).

5

En consecuencia, se aprecia en particular que la relación del índice de fusión MFR_2 (a 230°C) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) al índice de fusión MFR_2 (a 230°C) del homopolímero de propileno (H-PP1) y del copolímero de propileno (C-PP1) [(MFR (HECO) / MFR (H-PP1)) o (MFR (HECO) / MFR (C-PP1))] esté situada dentro de la gama de relaciones que va de 1:4 a 1:50, y más preferiblemente dentro de la gama de relaciones que va de 1:6 a 1:40. Pero no tan sólo el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) del sistema heterofásico como tal debe diferenciarse del índice de fusión MFR_2 (a 230°C) del homopolímero de propileno (H-PP1) y del copolímero de propileno (C-PP1), respectivamente, sino que preferiblemente también el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) de la parte de la matriz del respectivo sistema heterofásico deberá diferenciarse del índice de fusión MFR_2 (a 230°C) del homopolímero de propileno (H-PP1) y del copolímero de propileno (C-PP1), respectivamente. Como se ha expuesto anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) está representado por una fracción soluble en frío en xileno (XCS) y una fracción insoluble en frío en xileno (XCI). En la presente solicitud la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es en esencia idéntica a la matriz de dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO). En consecuencia, cuando se habla acerca del índice de fusión de la matriz de polipropileno (M-PP) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), se alude al índice de fusión de la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) de dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO). En consecuencia, el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según ISO 1133 de la fracción insoluble en frío en xileno (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es más bajo, preferiblemente al menos 250 g/10 min. más bajo, más preferiblemente al menos 300 g/10 min. más bajo, y aun más preferiblemente al menos 400 g/10 min. más bajo, en comparación con el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según ISO 1133 del homopolímero de propileno (H-PP1) y del copolímero de propileno (C-PP1), respectivamente.

25

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, se aprecia que el homopolímero de propileno (H-PP1) y el copolímero de propileno (C-PP1) tengan un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según ISO 1133 de al menos 500 g/10 min., más preferiblemente de al menos 600 g/10 min., y aun más preferiblemente de al menos 700 g/10 min. Así, el homopolímero de propileno (H-PP1) y el copolímero de propileno (C-PP1), respectivamente, tienen preferiblemente un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 500 hasta 2.000 g/10 min., y más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 600 hasta 1.500 g/10 min., tal como de 700 a 1.300 g/10 min.

30

Una posibilidad para obtener un homopolímero de propileno (H-PP1) y respectivamente un copolímero de propileno (C-PP1) con un índice de fusión así de alto es la llamada "visbreaking" ("visbreaking" = reducción de la viscosidad). Así, se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP1) y respectivamente el copolímero de propileno (C-PP1) tengan antes del tratamiento de visbreaking un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) de no más de 150 g/10 min., más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 20 hasta 120 g/10 min., y aun más preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 30 hasta 100 g/10 min. Preferiblemente, el homopolímero de propileno (H-PP1) o copolímero de propileno (C-PP1) inicialmente usado se elige de forma tal que la relación de reducción de la viscosidad [MFR_2 (a 230°C) final / MFR_2 (a 230°C) inicial] sea de 1,3 a 10,0, y más preferiblemente de 2,0 a 6,5, en donde el " MFR_2 (a 230°C) inicial" es el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) del homopolímero de propileno (H-PP1) o del copolímero de propileno (C-PP1) antes del tratamiento de reducción de la viscosidad, y el " MFR_2 (a 230°C) final" es el índice de fusión MFR_2 (a 230°C) del homopolímero de propileno (H-PP1) o del copolímero de propileno (C-PP1) después de la reducción de la viscosidad. Naturalmente, los homopolímeros de propileno (H-PP1) y los copolímeros de propileno (C-PP1) como los que se definen en la presente invención son también obtenibles mediante polimerización como tal, es decir, sin reducción de la viscosidad. Típicamente pueden emplearse en tales procesos de polimerización catalizadores de Ziegler-Natta y/o catalizadores de sitio único. En caso de que el homopolímero de propileno (H-PP1) y el copolímero de propileno (C-PP1) deban estar adicionalmente caracterizados por una estrecha distribución del peso molecular, se usan los homopolímeros (H-PP1) y los copolímeros de propileno (C-PP1) sometidos a tratamiento de reducción de la viscosidad o producidos con catalizadores de sitio único.

35

40

45

50

Como se ha expuesto anteriormente, en caso de que el homopolímero de propileno (H-PP1) y el copolímero de propileno (C-PP1) hayan sido sometidos a tratamiento de reducción de la viscosidad, los mismos están adicionalmente caracterizados por una bastante estrecha distribución del peso molecular. La reducción de la viscosidad de los polímeros no tan sólo incrementa el índice de fusión, sino que adicionalmente estrecha la distribución del peso molecular. También se logra una análogamente estrecha distribución del peso molecular en la polimerización con catalizadores de sitio único. En consecuencia se aprecia que la distribución del peso molecular (M_w/M_n) del homopolímero de propileno (H-PP1) y del copolímero de propileno (C-PP1) esté situada dentro de la gama de valores que va desde 2,0 hasta 6,0, y más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 3,0 hasta 5,0.

55

60

El homopolímero de propileno (H-PP1) es preferiblemente un homopolímero de propileno isotáctico. En consecuencia se aprecia que la matriz de polipropileno (H-PP1) tenga una concentración de pentadas bastante alta, es decir, de más

de un 90% molar, más preferiblemente de más de un 92% molar, todavía más preferiblemente de más de un 93% molar y aun más preferiblemente de más de un 95% molar, tal como de más de un 99% molar.

5 Preferiblemente el homopolímero de propileno (H-PP1) tiene una temperatura de fusión T_m medida según ISO 11357-3 de al menos 145°C, y más preferiblemente de al menos 150°C.

10 Además, el homopolímero de propileno (H-PP1) tiene un contenido de solubles en frío en xileno (XCS) bastante bajo, es decir, de menos de un 4,5% en peso, más preferiblemente de menos de un 4,0% en peso, y aun más preferiblemente de menos de un 3,7% en peso. Así, se aprecia que el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) esté situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 0,5 hasta un 4,5% en peso, más preferiblemente dentro de la gama de porcentajes que va desde un 1,0 hasta un 4,0% en peso, y aun más preferiblemente dentro de la gama de porcentajes que va desde un 1,5 hasta un 3,7% en peso, tal como dentro de la gama de porcentajes que va desde un 2,0 hasta un 3,5% en peso.

15 El copolímero de propileno (C-PP1) preferiblemente comprende, y preferiblemente consta de, unidades derivadas de
 (I) propileno y
 (II) etileno y/o al menos una α -olefina de C_4 a C_{20} , y preferiblemente al menos una α -olefina seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno, más preferiblemente etileno y/o 1-buteno, y aún más preferiblemente etileno.

20 En consecuencia, el copolímero de propileno (C-PP1) puede comprender unidades derivadas de propileno, etileno y opcionalmente al menos otra α -olefina de C_4 a C_{10} . En un aspecto específico de la presente invención el copolímero de propileno (C-PP1) comprende unidades derivadas de propileno, etileno y opcionalmente al menos otra α -olefina seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de α -olefina de C_4 , α -olefina de C_5 , α -olefina de C_6 , α -olefina de C_7 , α -olefina de C_8 , α -olefina de C_9 y α -olefina de C_{10} . Más preferiblemente, el copolímero de propileno (C-PP1) comprende unidades derivadas de propileno, etileno y opcionalmente al menos otra α -olefina seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, en donde son preferidos el 1-buteno y el 1-hexeno. Se prefiere en particular que el copolímero de propileno (C-PP1) conste de unidades derivadas de propileno y etileno. Preferiblemente, las unidades derivables de propileno constituyen la parte principal del copolímero de propileno (C-PP1), es decir que constituyen al menos un 95,0% en peso, preferiblemente al menos un 97,0% en peso, más preferiblemente al menos un 98,0% en peso, todavía más preferiblemente de un 95,0 a un 99,5% en peso, aun más preferiblemente de un 97,0 a un 99,5% en peso, y aun más preferiblemente de un 98,0 a un 99,2% en peso. La cantidad de unidades derivadas de α -olefinas de C_2 a C_{20} distintas del propileno en el copolímero de propileno (C-PP1) está situada dentro de la gama de porcentajes que va desde un 0,5 hasta un 5,0% en peso, más preferiblemente desde un 0,5 hasta un 3,0% en peso, y todavía más preferiblemente de un 0,8 a un 2,0% en peso. Se aprecia en particular que la cantidad de etileno en el copolímero de propileno (C-PP1), en particular en caso de que el copolímero de propileno comprenda tan sólo unidades derivables de propileno y etileno, esté situada dentro de la gama de porcentajes que va desde un 0,5 hasta un 5,0% en peso, y preferiblemente desde un 0,8 hasta un 2,0% en peso.

40 Además se aprecia que sea bastante bajo el contenido de solubles en frío en xileno (XCS) del copolímero de propileno (C-PP1). En consecuencia, el copolímero de propileno (C-PP1) tiene preferiblemente una fracción soluble en frío en xileno (XCS) medida según ISO 6427 (a 23°C) de no más de un 14,0% en peso, más preferiblemente de no más de un 13,0% en peso, y aun más preferiblemente de no más de un 12,0% en peso, tal como de no más de un 11,5% en peso. Así, una gama de porcentajes preferida es la que va desde un 1,0 hasta un 14,0% en peso, una gama de porcentajes más preferida es la que va desde un 1,0 hasta un 13,0% en peso, y una gama de porcentajes aun más preferida es la que va desde un 1,2 hasta un 11,0% en peso.

50 Preferiblemente el copolímero de propileno (C-PP1) es isotáctico. En consecuencia, se aprecia que el copolímero de propileno tenga una concentración de pentadas bastante alta, es decir de más de un 95% molar, más preferiblemente de más de un 97% molar, y aun más preferiblemente de más de un 98% molar.

55 Además se aprecia que estén distribuidas aleatoriamente las unidades derivadas de α -olefinas de C_2 a C_{20} distintas del propileno dentro del copolímero de propileno (C-PP1). La aleatoriedad indica la cantidad de unidades de comonomero aisladas, es decir de las que no tienen otras unidades de comonomero en las inmediaciones, en comparación con la cantidad total de comonomeros en la cadena de polímero. En una realización preferida, la aleatoriedad del copolímero de propileno (C-PP1) es de al menos un 30%, más preferiblemente de al menos un 50%, aun más preferiblemente de al menos un 60%, y todavía más preferiblemente de al menos un 65%.

60 Adicionalmente se aprecia que el copolímero de propileno (C-PP1) tenga una temperatura de fusión T_m medida según ISO 11357-3 de al menos 140°C, preferiblemente de al menos 145°C, y más preferiblemente de al menos 150°C. En consecuencia, la temperatura de fusión va preferiblemente de 140 a 164°C, y más preferiblemente va de 150 a 160°C.

Son obtenibles especialmente buenos resultados en caso de que la composición reforzada con fibra comprenda adicionalmente un elastómero (E2). En un caso así, se aprecia que el elastómero (E2) sea (químicamente) distinto del copolímero elastomérico (E1).

5 El elastómero (E2) según esta invención es preferiblemente un polietileno, y en particular un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). En consecuencia, el elastómero (E2), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), tiene una densidad medida según ISO 1183-187 situada dentro de la gama de valores que va desde 820 hasta 905 kg/m³, más preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 840 hasta 900 kg/m³, y aun más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 850 hasta 890 kg/m³, tal como situada dentro de la gama de valores que va desde 860 hasta 885 kg/m³.

10 Además, el elastómero (E2), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), está caracterizado por un específico índice de fusión, y en concreto por un índice de fusión MFR₂ (a 190°C) medido según ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 0,5 hasta 50,0 g/10 min., y más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 1,0 hasta 35,0 g/10 min.

15 Preferiblemente, el elastómero (E2), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), es un copolímero que contiene como parte principal unidades derivables de etileno. En consecuencia, se aprecia que el elastómero (E2), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), comprenda al menos un 50,0% en peso de unidades derivables de etileno, y más preferiblemente al menos un 55,0% en peso de unidades derivadas de etileno. Así, se aprecia que el elastómero (E2), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), comprenda de un 50,0 a un 70,0% en peso, y más preferiblemente de un 55,0 a un 65% en peso de unidades derivables de etileno. Los comonómeros presentes en el elastómero (E2), es decir, en el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), son α -olefinas de C₄ a C₂₀, tales como 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, siendo éste último especialmente preferido. En consecuencia, en una realización específica el elastómero (E2), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), es un polímero de etileno-1-octeno o un polímero de etileno-1-hexeno, con las cantidades que se indican en este párrafo.

20 Otro componente esencial de la presente composición reforzada con fibra son las fibras (F). Preferiblemente, las fibras (F) se seleccionan de entre los miembros del grupo que consta de fibras de vidrio, fibras de metal, fibras de cerámica y fibras de grafito. Son especialmente preferidas las fibras de vidrio. Las fibras de vidrio pueden ser fibras de vidrio cortadas o fibras de vidrio largas, si bien se le da la preferencia a usar fibras de vidrio cortadas, también conocidas como fibras cortas o fibras cortadas. En general, las fibras de vidrio pueden tener una longitud de 1 a 50 mn. Las fibras de vidrio cortas o cortadas que se usen en la composición reforzada con fibra tienen preferiblemente una longitud de 1,0 a 10,0 mm, y más preferiblemente de 3,0 a 7,0 mm, y/o un diámetro de 8 a 20 μ m, y más preferiblemente de 10 a 15 μ m.

30 Como se ha mencionado anteriormente, la composición reforzada con fibra puede también comprender un compatibilizante (C).

40 El compatibilizante (C) preferiblemente comprende un polímero modificado (funcionalizado) y opcionalmente un compuesto de bajo peso molecular que tenga grupos polares reactivos. Los más preferidos son los polímeros de α -olefina modificados, y en particular los homopolímeros y copolímeros de propileno, tales como copolímeros de etileno y propileno juntamente o junto con otras α -olefinas, puesto que los mismos son altamente compatibles con los polímeros de la composición reforzada con fibra. Puede usarse asimismo polietileno modificado.

45 En términos de estructura, los polímeros modificados son preferiblemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de copolímeros de injerto o copolímeros en bloques.

50 En este contexto, se les da la preferencia a los polímeros modificados que contengan grupos derivados de compuestos polares, en particular seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de anhídridos de ácido, ácidos carboxílicos, derivados de ácidos carboxílicos, aminas primarias y secundarias, compuestos hidroxílicos, oxazolina y epóxidos y también compuestos iónicos.

55 Son ejemplos específicos de dichos compuestos polares anhídridos cíclicos insaturados y sus diésteres alifáticos, y los derivados de diácidos. En particular pueden usarse anhídrido maleico y compuestos seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de maleatos dialquílicos lineales y ramificados de C₁ a C₁₀, fumaratos dialquílicos lineales y ramificados de C₁ a C₁₀, anhídrido itacónico, ésteres dialquílicos de ácido itacónico lineales y ramificados de C₁ a C₁₀, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y mezclas de los mismos.

60 Se prefiere particularmente usar un polímero de polipropileno injertado con anhídrido maleico en calidad del polímero modificado, es decir, en calidad del compatibilizante (C).

El polímero modificado, es decir, el compatibilizante (C), puede producirse de manera sencilla mediante extrusión reactiva del polímero, por ejemplo con anhídrido maleico en presencia de generadores de radicales libres (tales como peróxidos orgánicos), como se da a conocer por ejemplo en la EP 0 572 028.

5 Van desde un 0,5 hasta un 3,0% en peso las cantidades preferidas de grupos derivados de compuestos polares en el polímero modificado, es decir, en el compatibilizante (C).

Van de 1,0 a 500 g/10 min. los valores preferidos del índice de fusión MFR_2 (a 230°C) para el polímero modificado, es decir, para el compatibilizante (C).

10

La presente composición puede adicionalmente contener otros típicos aditivos de los que son útiles por ejemplo en el sector del automóvil, tales como negro de carbón, otros pigmentos, antioxidantes, estabilizantes UV, agentes nucleantes, agentes antiestática y agentes de deslizamiento, en cantidades como las que son habituales en la técnica.

15

Son conocidos todos los componentes que se usan para la preparación de la presente composición reforzada con fibra. En consecuencia, también es perfectamente conocida su preparación. Por ejemplo, el polipropileno heterofásico (HECO) según esta invención se produce preferiblemente en un proceso multietápico conocido en la técnica, en donde la matriz de polipropileno (M-PP) es producida en al menos un reactor de lechada y a continuación el copolímero elastomérico (E1) es producido al menos en un reactor de fase gaseosa.

20

Así, el sistema de polimerización puede comprender uno o varios reactores de lechada con agitación convencionales y/o uno o varios reactores de fase gaseosa. Preferiblemente, los reactores que se usan son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de reactores de bucle y reactores de fase gaseosa, y en particular el proceso emplea al menos un reactor de bucle y al menos un reactor de fase gaseosa. Es también posible usar varios reactores de cada tipo, como p. ej. un reactor de bucle y dos o tres reactores de fase gaseosa, o bien dos reactores de bucle y uno o dos reactores de fase gaseosa, en serie.

25

Preferiblemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador elegido, como se describe en detalle a continuación, que comprende el procatalizador de Ziegler-Natta, el dador externo y el cocatalizador.

30

En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como polimerización masiva en lechada en propileno líquido, es decir que la fase líquida principalmente comprende propileno, con pequeñas cantidades de otros reactivos y opcionalmente de componentes inertes disueltos en la misma.

35

La reacción de prepolimerización es típicamente llevada a cabo a una temperatura de 0 a 50°C, preferiblemente de 10 a 45°C, y más preferiblemente de 15 a 40°C.

40

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero tiene que ser lo suficientemente alta como para mantener a la mezcla de reacción en la fase líquida. Así, la presión puede ser de 20 a 100 bares, tal como por ejemplo de 30 a 70 bares.

45

Los componentes catalizadores son preferiblemente todos ellos introducidos en el paso de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido (I) y el cocatalizador (II) puedan ser aportados por separado, es posible que tan sólo una parte del cocatalizador sea introducida en la etapa de prepolimerización y que la parte restante sea introducida en etapas de polimerización posteriores. También en tales casos es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización que sea obtenida en la misma una suficiente reacción de polimerización.

50

Es posible añadir otros componentes también a la etapa de prepolimerización. Así, puede añadirse hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero, como es sabido en la técnica. Además puede usarse aditivo antiestática para impedir que las partículas se adhieran unas a otras o a las paredes del reactor.

55

El preciso control de las condiciones de prepolimerización y de los parámetros de reacción queda dentro de los conocimientos del experto en la materia.

60

La expresión "reactor de lechada" designa a todo reactor, tal como un reactor continuo o un simple reactor discontinuo de tanque con agitación o reactor de bucle que opere en masa o en lechada y en el cual el polímero se forma en forma particulada. La expresión "en masa" (o "masiva") significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60% en peso de monómero. Según una realización preferida, el reactor de lechada consta de un reactor masivo en bucle.

La expresión "reactor de fase gaseosa" significa todo reactor provisto de medios mecánicos de mezcla o reactor de lecho fluidizado. Preferiblemente el reactor de fase gaseosa consta de un reactor de lecho fluidizado con agitación mecánica con velocidades del gas de al menos 0,2 m/seg.

5 La realización particularmente preferida para la preparación del polipropileno heterofásico (HECO) de la invención comprende el paso de realizar la polimerización en un proceso que comprende ya sea una combinación de un reactor de bucle y uno o dos reactores de fase gaseosa o bien una combinación de dos reactores de bucle y uno o dos reactores de fase gaseosa.

10 Un proceso multietápico preferido es un proceso en fase gaseosa-de lechada tal como el desarrollado por Borealis y conocido como la tecnología Borstar®. A este respecto, se hace referencia a los documentos EP 0 887 379 A1, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 y WO 00/68315. Los mismos quedan incorporados a la presente por referencia.

Otro adecuado proceso en fase gaseosa-de lechada es el proceso Spheripol® de Basell.

15 Preferiblemente, las composiciones de polipropileno heterofásico según esta invención se producen usando un procatalizador especial de Ziegler-Natta en combinación con un dador externo especial, como se describe en detalle a continuación, preferiblemente en el proceso Spheripol® o en el proceso Borstar®-PP.

Un proceso multietápico preferido puede por consiguiente comprender los pasos de:

- 20 - producir una matriz de polipropileno en presencia del sistema catalizador elegido, tal como por ejemplo se describe en detalle a continuación, que comprende el procatalizador especial de Ziegler-Natta (I), un dador externo (III) y el cocatalizador (II), en un primer reactor de lechada y opcionalmente en un segundo reactor de lechada, usando ambos reactores de lechada las mismas condiciones de polimerización,
- 25 - transferir el producto del reactor de lechada a al menos un primer reactor de fase gaseosa, tal como un reactor de fase gaseosa o un primer reactor de fase gaseosa y un segundo reactor de fase gaseosa conectados en serie,
- producir un copolímero elastomérico en presencia de la matriz de polipropileno y en presencia del sistema catalizador en dicho al menos primer reactor de fase gaseosa,
- recuperar el producto polímero para su adicional procesamiento.

30 Con respecto al susodicho y preferido proceso en fase gaseosa-de lechada, puede darse la siguiente información general con respecto a las condiciones de proceso.

35 La temperatura es preferiblemente de 40 a 110°C, está preferiblemente situada entre 50 y 100°C, y es en particular de entre 60 y 90°C, con una presión situada dentro de la gama de valores que va desde los 20 a los 80 bares, y preferiblemente desde los 30 hasta los 60 bares, con la opción de añadir hidrógeno a fin de controlar el peso molecular de una manera per se conocida.

40 El producto de reacción de la polimerización en lechada, que preferiblemente se realiza en un reactor de bucle, es luego transferido al (a los) posterior(es) reactor(es) de fase gaseosa, en donde la temperatura preferiblemente está situada dentro de la gama de valores que va desde 50 hasta 130°C, y más preferiblemente desde 60 hasta 100°C, a una presión situada dentro de la gama de valores que va desde 5 hasta 50 bares, y preferiblemente desde 8 hasta 35 bares, de nuevo con la opción de añadir hidrógeno a fin de controlar el peso molecular de una manera per se conocida.

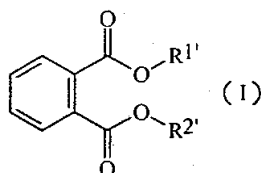
45 El tiempo medio de permanencia puede variar en las zonas de reactor anteriormente identificadas. En una realización, el tiempo medio de permanencia en el reactor de lechada, tal como por ejemplo un reactor de bucle, va de 0,5 a 5 horas, tal como por ejemplo de 0,5 a 2 horas, mientras que el tiempo medio de permanencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 1 a 8 horas.

50 Si se desea, la polimerización puede ser efectuada de una manera conocida bajo condiciones supercríticas en el reactor de lechada, y preferiblemente en el reactor de bucle, y/o como modo condensado en el reactor de fase gaseosa.

55 Según la invención el polipropileno heterofásico (HECO) es preferiblemente obtenido por medio de un proceso multietápico de polimerización, como el que se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprende como componente (I) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

El procatalizador que se usa según la invención se prepara haciendo lo siguiente:

- 60 a) hacer que reaccione con $TiCl_4$ un aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión de $MgCl_2$ y un alcohol de C_1-C_2
- b) hacer que el producto de la etapa a) reaccione con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



5

en donde R^1 y R^2 son independiente un alquilo de al menos C_5
bajo condiciones en las que tiene lugar para formar el dador interno una transesterificación entre dicho alcohol
de C_1 a C_2 y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I)

- c) lavar el producto de la etapa b) o bien
10 d) opcionalmente hacer que el producto de la etapa c) reaccione con $TiCl_4$ adicional.

El procatalizador se produce como se define por ejemplo en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653,
WO 92/19658 y EP 0 491 566. El contenido de estos documentos queda incluido en la presente por referencia.

- 15 Primeramente se forma un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol de C_1 - C_2 de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o
etilo y n es un número de 1 a 6. Se usa como alcohol preferiblemente etanol.

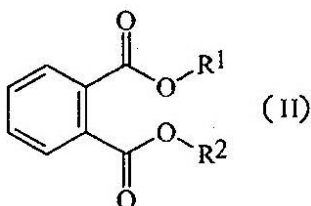
El aducto, que es primeramente fundido y luego cristalizado por pulverización y solidificado en emulsión, es usado como
soporte del catalizador.

20

En el paso siguiente el aducto cristalizado por pulverización o solidificado en emulsión de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en
donde R es metilo etilo, y preferiblemente etilo, y n es un número de 1 a 6, es puesto en contacto con $TiCl_4$ para así
formar un soporte titanizado, efectuándose a continuación los pasos de

- añadir a dicho soporte titanizado
 - 25 (I) un ftalato de dialquilo de fórmula (I), siendo R^1 y R^2 independientemente un alquilo de al menos C_5 , tal
como un alquilo de al menos C_8 ,
o preferiblemente
 - (II) un ftalato de dialquilo de fórmula (I), siendo R^1 y R^2 iguales y siendo los mismos un alquilo de al menos
30 C_5 , tal como un alquilo de al menos C_8 ,
o más preferiblemente
 - (III) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ftalato de
propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de diisodecilo (DIDP) y ftalato de ditridecilo (DTDP),
siendo aun más preferiblemente el ftalato de dialquilo de fórmula (I) un ftalato de dioctilo (DOP), tal como
ftalato de diisooctilo o ftalato de dietilhexilo, y en particular ftalato de dietilhexilo,
 - 35 para formar un primer producto,
- someter a dicho primer producto a unas adecuadas condiciones de transesterificación, es decir, a una
temperatura de más de $100^\circ C$, preferiblemente de entre 100 y $150^\circ C$, y más preferiblemente de entre 130 y
40 $150^\circ C$, de forma tal que dicho metanol o etanol es transesterificado con dichos grupos éster de dicho ftalato de
dialquilo de fórmula (I) para formar preferiblemente al menos un 80% molar, más preferiblemente un 90% molar,
y con la máxima preferencia un 95% molar de un ftalato de dialquilo de fórmula (II)

45



50

siendo R^1 y R^2 metilo o etilo, y preferiblemente etilo,
siendo el ftalato de dialquilo de fórmula (II) el dador interno, y

- recuperar dicho producto de transesterificación en calidad de la composición procatalizadora (componente (I)).

- 55 El aducto que tiene la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en donde R es metilo o etilo y n es un número de 1 a 6, es en una
realización preferida fundido y luego la masa fundida es preferiblemente inyectada por medio de un gas al interior de un
solvente enfriado o de un gas enfriado, con lo cual el aducto es cristalizado pasando así a adoptar una forma
morfológicamente ventajosa, tal como por ejemplo se describe en la WO 87/07620. Este aducto cristalizado es
preferiblemente usado en calidad del soporte del catalizador, y se le hace reaccionar con el procatalizador que es útil en
60 la presente invención como se describe en la WO 92/19658 y en la WO 92/19653.

Al ser retirado mediante extracción el residuo catalizador, se obtiene un aducto del soporte titanizado y del dador
interno, en el cual ha cambiado el grupo derivado de alcohol de éster.

En caso de que quede suficiente titanio sobre el soporte, el mismo actuará como un elemento activo del procatalizador.

En caso contrario se repite la titanización tras el tratamiento anteriormente indicado a fin de asegurar una suficiente concentración y por consiguiente una suficiente actividad de titanio.

5

Preferiblemente, el procatalizador que se usa según la invención contiene un 2,5% en peso de titanio como máximo, preferiblemente un 2,2% en peso como máximo, y más preferiblemente un 2,0% en peso como máximo. Su contenido de dador está preferiblemente situado entre un 4 y un 12% en peso, y más preferiblemente entre un 6 y un 10% en peso.

10

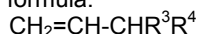
Más preferiblemente, el procatalizador que se usa según la invención ha sido producido usando etanol en calidad del alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto dador interno.

15

Aun más preferiblemente, el catalizador que se usa según la invención es el catalizador BHC01P de Borealis (preparado según la WO 92/19653 como se da a conocer en la WO 99/24479; especialmente con el uso de ftalato de dioctilo como ftalato de dialquilo de fórmula (I) según la WO 92/19658) o bien el catalizador Polytrack 8502, que es suministrado comercialmente por Grace.

20

En otra realización, el procatalizador de Ziegler-Natta puede ser modificado polimerizando un compuesto vinílico en presencia del sistema catalizador, que comprende el procatalizador especial de Ziegler-Natta, un dador externo y un cocatalizador, teniendo dicho compuesto vinílico la fórmula:



25

en donde R^3 y R^4 forman juntamente un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros o bien representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado es usado para la preparación de la composición de polipropileno heterofásico según esta invención. El compuesto vinílico polimerizado puede actuar como un agente α -nucleante. Esta modificación se usa en particular para la preparación del polipropileno heterofásico (H-PP1).

30

Con respecto a la modificación del catalizador se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y en particular WO 00/68315, que quedan incorporadas a la presente por referencia con respecto a las condiciones de reacción relativas a la modificación del catalizador, así como con respecto a la reacción de polimerización.

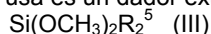
35

Para la producción de los polipropilenos heterofásicos según la invención el sistema catalizador que se usa preferiblemente comprende además del procatalizador especial de Ziegler-Natta un cocatalizador organometálico como componente (II).

40

En consecuencia, se prefiere seleccionar el cocatalizador de entre los miembros del grupo que consta de trialquilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.

El componente (III) del sistema catalizador que se usa es un dador externo representado por la fórmula (III)



45

en donde R^5 representa a un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, y preferiblemente a un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o bien a un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, y preferiblemente a un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

Se prefiere en particular que R^5 sea seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de isopropilo, isobutilo, isopentilo, terbutilo, teramilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

50

Más preferiblemente, el dador externo es dicitopentildimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentilo})_2]$ o bien diisopropildimetoxisilano $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$.

55

Los aditivos que se han indicado anteriormente son añadidos después a los polipropilenos heterofásicos, que se sacan del reactor final de la serie de reactores. Preferiblemente, estos aditivos son incorporados por mezcla al polipropileno heterofásico (HECO) al ir a efectuarse el proceso de extrusión o durante el mismo en un proceso de mezcla en un solo paso. Como alternativa, puede hacerse una mezcla madre, en donde el polipropileno heterofásico (HECO) es primeramente mezclado con tan sólo algunos de los aditivos.

60

El homopolímero de propileno (H-PP1) y el copolímero de propileno (C-PP1) respectivamente como se definen en la presente invención pueden ser preparados polimerizando en un reactor de lechada, tal como por ejemplo un reactor de bucle, propileno opcionalmente junto con al menos otra α -olefina de C_2 a C_{20} (comonómeros) en presencia de un catalizador de polimerización para producir al menos una parte del homopolímero de propileno (H-PP1) o del copolímero de propileno (C-PP1), respectivamente. En caso de que se produzca tan sólo una parte del homopolímero de propileno

(H-PP1) o del copolímero propileno (C-PP1), esta parte es entonces posteriormente transferida a un reactor de fase gaseosa, haciéndose que el propileno reaccione en el reactor de fase gaseosa para así producir otra parte en presencia del producto de reacción del primer paso. En el segundo paso puede(n) aportarse asimismo de ser necesario otra(s) α -olefina(s) de C_2 a C_{20} (comonómeros). Esta secuencia de reacción proporciona una mezcla de reactor de las partes (I) y (II) que constituyen el homopolímero de propileno (H-PP1) o el copolímero de propileno (C-PP1). Es naturalmente posible en la presente invención que la primera reacción sea realizada en un reactor de fase gaseosa mientras que la segunda reacción de polimerización se realice en un reactor de lechada, tal como por ejemplo un reactor de bucle. Es además también posible invertir el orden en el que se producen las partes (I) y (II), que ha sido descrito anteriormente como el orden según el cual se produce primeramente la parte (I) y luego se produce la parte (II). El proceso que se ha expuesto anteriormente, que comprende al menos dos pasos de polimerización, es ventajoso en vista del hecho de que proporciona unos pasos de reacción que son fácilmente controlables y permiten la preparación de la deseada mezcla de reactor. Los pasos de polimerización pueden ajustarse por ejemplo seleccionando adecuadamente la alimentación con monómeros, la alimentación con comonómeros, la alimentación con hidrógeno, la temperatura y la presión a fin de ajustar adecuadamente las propiedades de los productos de polimerización obtenidos. Es en particular posible obtener una multimodalidad, y preferiblemente la bimodalidad, del homopolímero de propileno (H-PP1) o del copolímero de propileno (C-PP1), con respecto a la distribución de comonómeros, tal como etileno, así como con respecto a los pesos moleculares y a los valores del índice de fusión MFR_2 (a 230°C) durante dichos procedimientos de polimerización multietápica. Sin embargo, el homopolímero de propileno (H-PP1) y respectivamente el copolímero de propileno (C-PP1) pueden ser también producidos en un reactor, tal como un reactor de bucle, siendo éste un método que es preferido.

Un proceso de este tipo (en un reactor o en varios reactores en secuencia) puede realizarse usando cualquier catalizador adecuado para la preparación del homopolímero de propileno (H-PP1) y del copolímero de propileno (C-PP1), respectivamente. Preferiblemente, el proceso que se ha expuesto anteriormente es realizado usando un catalizador de Ziegler-Natta, y en particular un catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento (también llamado catalizador del tipo de la cuarta y quinta generación para diferenciarlo de los catalizadores de Ziegler-Natta de bajo rendimiento, también llamados catalizadores de Ziegler-Natta de la segunda generación). Un adecuado catalizador de Ziegler-Natta a emplear según la presente invención comprende un componente catalizador, un componente cocatalizador y al menos un dador de electrones (dador de electrones interno y/o externo, y preferiblemente al menos un dador externo). Preferiblemente, el componente catalizador es un componente catalizador basado en Ti-Mg, y típicamente el cocatalizador es un compuesto basado en alquilaluminio. Se dan a conocer catalizadores adecuados en particular en los documentos US 5.234.879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843.

Son dadores externos preferidos los conocidos dadores basados en silano, tales como dicitlopentildimetoxisilano o ciclohexilmetildimetoxisilano.

Una realización de un proceso para la preparación del homopolímero de propileno (H-PP1) o del copolímero de propileno (C-PP1), como se ha expuesto anteriormente, es un proceso en fase de bucle o un proceso en fase gaseosa-bucle tal como el desarrollo por Borealis, conocido como tecnología Borstar®, que se describe por ejemplo en la EP 0 887 379 A1 y en la WO 92/12182.

Con respecto a los procesos en fase de bucle (lechada) preferidos anteriormente mencionados o al proceso en fase gaseosa-de lechada preferido anteriormente mencionado, puede darse la siguiente información general con respecto a las condiciones de proceso.

Una temperatura de 40 a 110°C , preferiblemente de entre 60 y 100°C , y en particular de entre 80 y 90°C , con una presión situada dentro de la gama de valores que va desde los 20 hasta los 80 bares, y preferiblemente desde los 30 hasta los 60 bares, con la opción de añadir hidrógeno a fin de controlar el peso molecular. El producto de reacción de la polimerización en lechada, que preferiblemente se realiza en un reactor de bucle, es entonces transferido al subsiguiente reactor de fase gaseosa (en caso de un proceso en fase gaseosa-de lechada), en donde la temperatura está preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 50 hasta 130°C , y más preferiblemente desde 80 hasta 100°C , a una presión situada dentro de la gama de valores que va desde 5 hasta 50 bares, y preferiblemente desde 15 hasta 35 bares, de nuevo con la opción de añadir hidrógeno a fin de controlar el peso molecular.

El tiempo de permanencia puede variar en las zonas de reactor anteriormente identificadas. En distintas realizaciones, el tiempo de permanencia en la reacción en lechada, por ejemplo en el reactor de bucle, está situado dentro de la gama de valores que va desde $0,5$ hasta 5 horas, siendo por ejemplo de $0,5$ a 2 horas, siendo el tiempo de permanencia en el reactor de fase gaseosa generalmente de 1 a 8 horas.

Las propiedades del homopolímero de propileno (H-PP1) o del copolímero de propileno (C-PP1), producido con el proceso que se ha perfilado anteriormente, pueden ser ajustadas y controladas con las condiciones de proceso como es sabido para el experto en la materia, por ejemplo por medio de uno o varios de los siguientes parámetros de proceso: temperatura, alimentación con hidrógeno, alimentación con comonómeros, alimentación con propileno, catalizador, tipo y cantidad de dador externo, y la proporción entre dos o más componentes de un polímero multimodal.

En caso de que el homopolímero de propileno (H-PP1) y respectivamente el copolímero de propileno (C-PP1) sea sometido a un paso de reducción de la viscosidad, la reducción de la viscosidad puede realizarse de cualquier manera conocida, tal como usando un agente de reducción de la viscosidad con peróxido. Son típicos agentes de reducción de la viscosidad los miembros del grupo que consta de 2,5-dimetil-2,5-bis(terbutilperoxi)hexano (DHBP) (que por ejemplo se vende bajo los nombres comerciales de Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis(terbutilperoxi)hexano-3 (DYBP) (que por ejemplo se vende bajo los nombres comerciales de Luperox 130 y Trigonox 145), dicumilperóxido (DCUP) (que por ejemplo se vende bajo los nombres comerciales de Luperox DC y Perkadox BC), diterbutilperóxido (DTBP) (que por ejemplo se vende bajo los nombres comerciales de Trigonox B y Luperox Di), terbutilcumilperóxido (BCUP) (que por ejemplo se vende bajo los nombres comerciales de Trigonox T y Luperox 801) y bis(terbutilperoxi-isopropil)benceno (DIPP) (que por ejemplo se vende bajo los nombres comerciales de Perkadox 14S y Luperox DC). Las adecuadas cantidades de peróxido a emplear según la presente invención son en principio conocidas para el experto en la materia y pueden ser calculadas fácilmente sobre la base de la cantidad del homopolímero de propileno (H-PP1) y respectivamente del copolímero de propileno (C-PP1) a someter a reducción de la viscosidad, del valor MFR₂ (a 230°C) del polipropileno a someter a reducción de la viscosidad y del deseado MFR₂ (a 230°C) perseguido del producto a obtener. En consecuencia, las típicas cantidades de agente(s) de reducción de la viscosidad con peróxido van de un 0,005 a un 0,5% en peso, y más preferiblemente de un 0,01 a un 0,2% en peso, sobre la base de la cantidad de polipropileno empleada.

Típicamente, la reducción de la viscosidad según la presente invención es realizada en una extrusionadora, y preferiblemente en una extrusionadora de doble husillo en corrotación, de forma tal que bajo las condiciones adecuadas se obtiene un incremento del índice de fusión. Durante la reducción de la viscosidad ("visbreaking"), las cadenas de masa molar más alta del producto de partida son rotas estadísticamente más frecuentemente que las moléculas de masa molar más baja, lo cual redonda, como se ha indicado anteriormente, en una disminución global del peso molecular medio y en un incremento del índice de fusión.

El elastómero (E2), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), puede fabricarse en un reactor de bucle de lechada usando un catalizador de sitio único, tal como p. ej. un catalizador de metaloceno. Los metalocenos adecuados y las maneras de prepararlos quedan dentro de los conocimientos y de las aptitudes de un experto en la materia. Se hace referencia a los documentos EP 0 260 130, WO 97/28170, WO 98/46616, WO 98/49208, WO 99/12981, WO 99/19335, EP 0 836 608, WO 98/56831, WO 00/34341, EP 0 423101 y EP 0 537 130. Con especial preferencia, el elastómero (E2), es decir, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), se hace usando un metaloceno de hafnio tal como un dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio o un bis(n-butilciclopentadienil)hafnio dibencilo. Se describen otros potenciales catalizadores en la WO 97/28170 y en la WO 00/40620.

Para los reactores de lechada, la temperatura de reacción estará generalmente situada dentro de la gama de valores que va desde 60 hasta 110°C (tal como p. ej. desde 85 hasta 110°C), la presión del reactor estará generalmente situada dentro de la gama de valores que va desde 5 hasta 80 bares (tal como p. ej. desde 50 hasta 65 bares), y el tiempo de permanencia estará generalmente situado dentro de la gama de valores que va desde 0,3 hasta 5 horas (siendo p. ej. de 0,5 a 2 horas). El diluyente que se usa será generalmente un hidrocarburo alifático que tenga un punto de ebullición situado de la gama de temperaturas que va desde -70 hasta +100°C. En tales reactores, si se desea la polimerización puede efectuarse bajo condiciones supercríticas. Preferiblemente, el polímero se produce en un reactor de bucle de funcionamiento continuo donde el etileno es polimerizado en presencia de un catalizador de polimerización como los indicados anteriormente y de un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo alifático inerte, y preferiblemente isobutano o propano. El elastómero (E2) puede contener varios aditivos estándar para polímeros tales como antioxidantes, estabilizantes UV y agentes de procesamiento de polímeros.

Para mezclar los componentes individuales de la presente composición reforzada con fibra, puede usarse un aparato de mezcla o combinación convencional, tal como p. ej. una mezcladora Banbury, una mezcladora de caucho de 2 rodillos, una amasadora Buss-co o bien una extrusionadora de doble husillo. Preferiblemente, la mezcla se lleva a cabo en una extrusionadora de doble husillo en corrotación. Los materiales polímeros recuperados de la extrusionadora están habitualmente en forma de pellets. Estos pellets son luego preferiblemente sometidos a adicional procesamiento, p. ej. mediante moldeo por inyección, para generar artículos y productos de la composición inventiva reforzada con fibra.

La composición reforzada con fibra según esta invención puede producirse aportando

- el copolímero de propileno heterofásico (HECO),
- el homopolímero de propileno (H-PP1), el copolímero de propileno (C-PP1) o la mezcla del homopolímero de propileno (H-PP1) y del copolímero de propileno (C-PP1).
- las fibras (F)
- opcionalmente el elastómero (E2), y
- opcionalmente el compatibilizante (C),

a una extrusionadora y extrusionando dichos componentes para así obtener dicha composición reforzada con fibra.

La composición reforzada con fibra según la invención puede ser pelletizada y combinada usando cualesquiera de los de la variedad de métodos de combinación y mezcla que son perfectamente conocidos y que se usan comúnmente en la técnica de combinación de resinas.

5 La composición reforzada con fibra de la presente invención se usa preferiblemente para la producción de artículos moldeados, y preferiblemente de artículos moldeados por inyección. Aun más preferido es el uso para la producción de piezas de lavadoras o lavavajillas, así como de artículos de la automoción, tal como especialmente para la producción de elementos interiores y exteriores del automóvil, tales como parachoques, guarniciones laterales, escalones auxiliares, paneles de carrocería, deflectores aerodinámicos, tableros de instrumentos, guarniciones interiores y elementos similares.

15 La presente invención también aporta artículos, tales como artículos moldeados por inyección, que comprenden la composición de polipropileno inventiva. En consecuencia, la presente invención está especialmente dirigida a piezas de lavadoras o de lavavajillas, así como a artículos de la automoción, y en especial a elementos interiores y exteriores del automóvil, tales como parachoques, guarniciones laterales, escalones auxiliares, paneles de carrocería, deflectores aerodinámicos, tableros de instrumentos, guarniciones interiores y elementos similares que comprendan la composición de polipropileno inventiva.

20 Se describe ahora más detalladamente la presente invención por medio de los ejemplos que se dan a continuación.

Ejemplos

1. Definiciones/Métodos de Medición

25 A no ser que se defina otra cosa, son de aplicación a la anterior descripción general de la invención así como a los ejemplos que se dan a continuación las siguientes definiciones de términos y los siguientes métodos de determinación.

Cuantificación de la isotacticidad en polipropileno mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C

30 La isotacticidad se determina mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) de ^{13}C cuantitativa tras asignación básica como p. ej. en: V. Busico y R. Cipullo, Progress in Polymer Science, 2001, 26, 443-533. Los parámetros experimentales se ajustan para asegurar una medición de espectros cuantitativos para esta tarea específica como p. ej. en: S. Berger and S. Braun, 200 and More NMR Experiments: A Practical Course, 2004, Wiley-VCH, Weinheim. Las cantidades se calculan usando simples relaciones corregidas de las integrales de señal de sitios representativos de una manera conocida en la técnica. La isotacticidad se determina al nivel de pentadas, es decir, de la fracción mmmm de la distribución de pentadas.

35 **El peso molecular medio en número (M_n), el peso molecular medio en peso (M_w) y la distribución del peso molecular (MWD)** se determinan mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) usando un aparato de medida Waters Alliance GPCV 2000 con viscosímetro en línea. La temperatura del horno es de 140°C. Se usa triclorobenceno como solvente (ISO 16014).

40 **La densidad** se mide según ISO 1183-187. La preparación de las muestras se hace mediante moldeo por compresión según ISO 1872-2:2007.

La temperatura de fusión T_m se mide según ISO 11357-3

El MFR_2 (a 230°C) se mide según ISO 1133 (a 230°C, con una carga de 2,16 kg).

El MFR_2 (a 190°C) se mide según ISO 1133 (a 190°C, con una carga de 2,16 kg).

45 **Cuantificación del contenido de comonomeros mediante espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier**

El contenido de comonomeros se determina mediante espectroscopia cuantitativa de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) tras asignación básica calibrada por medio de espectroscopia cuantitativa de resonancia magnética nuclear (NMR) de ^{13}C de una manera perfectamente conocida en la técnica. Se prensan películas delgadas hasta un espesor de entre 100 y 500 μm , y se registran los espectros en modo de transmisión.

50 Específicamente, el contenido de etileno de un copolímero de polipropileno-co-etileno se determina usando el área de pico corregida para la línea base de las bandas cuantitativas encontradas a 720-722 y 730-733 cm^{-1} . Los resultados cuantitativos se obtienen en base a la referencia al espesor de película.

La viscosidad intrínseca se mide según DIN ISO 1628/1, de octubre de 1999 (en decalina a 135°C).

55 **El módulo de elasticidad a la tracción, el alargamiento de rotura y el límite elástico** se miden según ISO 527-2 (velocidad del cabezal = 50 mm/min.; 23°C) usando probetas moldeadas por inyección como las que se describen en EN ISO 1873-2 (con forma de hueso de perro, con un espesor de 4 mm).

Módulo de elasticidad a la flexión: El módulo de elasticidad a la flexión fue determinado en una prueba de flexión en 3 puntos según ISO 178 con probetas moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm preparadas según ISO 294-1:1996.

60 **Ensayo de la resistencia al impacto según Charpy:** La resistencia al impacto (con probeta entallada) según Charpy (Charpy NIS / IS) se mide según ISO 179 2C / DIN 53453 a 23°C y a -20°C, usando probetas con forma de barras moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm preparadas según ISO 294-1:1996.

Contenido de solubles en frío en xileno (XCS, % en peso): El contenido de solubles en xileno (XCS) se determina a 23°C según ISO 6427.

2. Ejemplos

Preparación del PP 2

Catalizador

Se usó para la preparación del homopolímero de propileno PP 2 un catalizador de metalloceno como el que se describe en el ejemplo 1 de la EP 1741725 A1.

Polimerización

El homopolímero de propileno PP 2 ha sido producido en una planta piloto Borstar PP de la manera siguiente: El catalizador fue aportado junto con trietilaluminio como cocatalizador con una relación Al/Zr [moles/moles] de 911 a un reactor de tanque con agitación para la prepolimerización junto con propileno e hidrógeno en una relación de 0,12 moles/kmol de propileno, operando el reactor a 25°C con un tiempo medio de permanencia de 0,3 horas. El primer paso de polimerización fue realizado en un reactor de bucle a una temperatura de 65°C y a una presión de 5500 kPa aportando adicional propileno a razón de 160 kg/h con hidrógeno en una relación de 0,38 moles/kmol de propileno, manteniendo un tiempo medio de permanencia de 0,45 horas. El polímero resultante fue transferido, sin separarlo en especial del gas de proceso, al reactor subsiguiente. Fue realizado un segundo paso de polimerización en un reactor de fase gaseosa a una temperatura de 85°C y a una presión de 2400 kPa, respectivamente aportando adicional propileno con hidrógeno en una relación de 5,5 moles/kmol de propileno. Tras desactivación del catalizador con vapor y secado del polvo de polímero resultante con nitrógeno caliente, el homopolímero de polipropileno resultante fue combinado con un 0,07% de estearato cálcico y con un 0,60% de Irganox B225 (una combinación antioxidante suministrada por la Ciba Specialty Chemicals) en una extrusora de doble husillo a una temperatura de 230 a 250°C.

El homopolímero de propileno resultante tiene un MFR₂ (2,16 kg, 230°C) de 1.060 g/10 min., una densidad de 902 kg/m³, un punto de fusión de 152°C y un contenido de solubles en xileno de un 1,0% en peso. La determinación por GPC (GPC = cromatografía de permeación en gel) dio como resultado un peso molecular medio en peso (Mw) de 61 kg/mol, un peso molecular medio en número (Mn) de 25 kg/mol y una MWD (MWD = distribución del peso molecular) (Mw/Mn) de 2,4.

Tabla 1: Los polipropilenos heterofásicos (HECO) usados

		HECO 1	HECO 2
MFR	[g/10 min.]	100,0	12,0
MFR de los XCI	[g/10 min.]	160	35,0
XCS	[% en peso]	15	29,8
C2 total	[% en peso]	8,0	15,8
C2 en los XCS	[% en peso]	39	45
IV de los XCS	[dl/g]	1,9	1,9

“HECO 1” es el producto comercial BJ356MO de Borealis

“HECO 2” es el producto comercial EE041AE de Borealis

Tabla 2: Ejemplos Inventivos

		E 1	E 2	E 3	E 4
HECO 1	[% en peso]	32,9	26,1	31,1	33,4
PP 1	[% en peso]	-	-	-	-
PP 2	[% en peso]	18,2	25,0	16,0	17,7
C 1	[% en peso]	2,0	2,0	2,0	-
C 2	[% en peso]	-	-	-	2,0
E 1	[% en peso]	8,0	-	-	-
E 2	[% en peso]	-	8,0	12,0	8,0
E 3	[% en peso]	-	-	-	-
Fibra de Vidrio	[% en peso]	38,0	38,0	38,0	38,0
Aditivos totales	[% en peso]	0,9	0,9	0,9	0,9
MFR 230°C/2,16 kg	[g/ 10 min.]	14,6	35	27	29
Mód. Elast. a la Tracc.	[MPa]	7798	7788	7171	7618
Resistencia a la tracción	[MPa]	100	101	88	96
Alargamiento de rotura	[%]	3,8	3,5	4,2	3,9
Charpy ISO 179					
IeU +23°C	[kJ/m ²]	66	68	73	65
IeA +23°C	[kJ/m ²]	15,9	15,3	18,6	15,5
IeU -20°C	[kJ/m ²]	n.d*	n.d*	n.d*	64

*n.d. no determinada

Tabla 3: Ejemplos Inventivos

		E 5	E 6	E 7	E 8
HECO 1	[% en peso]	31,1	18,6	9,6	18,6
PP 1	[% en peso]	-	-	49,5	40,5
PP 2	[% en peso]	16,0	40,5	-	-
C 1	[% en peso]	2,0	2,0	2,0	2,0
C 2	[% en peso]	-	-	-	-
E 1	[% en peso]	-	-	-	-
E 2	[% en peso]	-	-	-	-
E 3	[% en peso]	12,0	-	-	-
Fibra de Vidrio	[% en peso]	38,0	38,0	38,0	38,0
Aditivos totales	[% en peso]	0,9	0,9	0,9	0,9
MFR 230°C/2,16 kg	[g/ 10 min.]	26	75	23	18
Módulo	[MPa]	7094	8600	8891	8941
Resistencia a la tracción	[MPa]	85	120	125	125
Alargamiento de rotura	[%]	4,5	2,5	2,3	2,4
Charpy ISO 179					
leU +23°C	[kJ/m ²]	76	59	50	53
leA +23°C	[kJ/m ²]	20,2	11,5	12,6	12,7
leU -20°C	[kJ/m ²]	70	n.d*	n.d*	n.d*

*n.d. no determinada

5 **Tabla 4: Ejemplos Comparativos**

		CE 1	CE 2	CE 3	CE 4
HECO 1	[% en peso]	54,1	25,8	22,8	0,0
HECO 2	[% en peso]	0,0	33,3	36,3	0,0
PP 1	[% en peso]	0,0	0,0	0,0	59,1
C 1	[% en peso]	2,0	2,0	2,0	2,0
E 1	[% en peso]	5,0	0,0	0,0	0,0
Fibra de Vidrio	[% en peso]	38	38	38	38
Aditivos totales	[% en peso]	0,9	0,9	0,9	0,9
MFR 230°C/2,16 kg	[g/ 10 min.]	7,5	3,4	5,6	31
Mód. Elast. a la Tracc.	[MPa]	7878	7572	7687	8702
Resistencia a la tracción	[MPa]	96	90	84	126
Alargamiento de rotura	[%]	3,6	3,8	4,7	1,3
Charpy ISO 179					
leU +23°C	[kJ/m ²]	62	65	64	49
leA +23°C	[kJ/m ²]	15,7	20	18,8	12,6
leU -20°C	[kJ/m ²]	62	n.d*	n.d*	35

*n.d. no determinada

10

PP 1 es el producto comercial de homopolímero de propileno HL512FB de Borealis AG que tiene un MFR₂ (a 230°C) de 1.200 g/10 min.; un contenido de solubles en frío en xileno (XCS) de un 2,8% en peso, una T_m de 158°C y una MWD (M_w/M_n) de 2,8

PP 2 es un homopolímero de propileno experimental preparado según la siguiente descripción con un MFR₂ (a 230°C) de 1.060 g/10 min.; un XCS de un 1,0% en peso, una T_m de 152°C y una MWD (M_w/M_n) de 2,4

15

C 1 es el polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico comercial Exxelor PO1020 de Exxon Mobil que tiene una densidad de 0,9 g/cm³, un MFR (a 230°C/2,16 kg) de 430 g/10 min. y un contenido de MAH (MAH = anhídrido maleico) de un 1,0% molar

C 2 es el polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico comercial Scona TPPP 2112FA de Kometra GmbH, de Alemania, con una densidad de 0,9 g/cm³ y que tiene un MFR (a 230°C/2,16 kg) de 5 g/10 min. y un contenido de MAH de un 1,2% molar.

20

E 1 es el copolímero de etileno-octeno comercial ENGAGE 8100 de Dow Elastomers con un MFR₂ (a 190°C) de 1,0 g/10 min. y una densidad de 0,87 g/cm³

E 2 es el copolímero de etileno-octeno comercial Exact 8230 de Exxon Mobil con un MFR₂ (a 190°C) de 1,0 g/10 min. y una densidad de 0,88 g/cm³

E 3 es el copolímero de etileno-octeno comercial ENGAGE 8400 de Dow Elastomers con un MFR₂ (a 190°C) de 30,0 g/10 min. y una densidad de 0,87 g/cm³.

25

Fibra de Vidrio es el producto comercial Vetrotex EC13 P968 de Saint-Gobain Vetrotex International, de Alemania, que es una fibra de vidrio cortada corta con un diámetro de fibra de 13 μm y una longitud de 6 mm, estando dicha fibra recubierta en superficie

5 Aditivos totales: Todas las composiciones que se enumeran en las tablas 2, 3 y 4 contienen la misma composición de aditivos: un 0,1% en peso de estearato cálcico (Calcium stearate SP, suministrado comercialmente por la Faci, de Italia), un 0,2% en peso de Tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato (Irgafos 168, suministrado comercialmente por la CIBA Specialty Chemicals, de Suiza), un 0,2% en peso de 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-diterbutil-4-hidroxifenil)benceno (Irganox 1330, suministrado comercialmente por la CIBA Specialty Chemicals, de Suiza) y un 0,4% en peso de di-octadecildisulfuro (Hostanox SE10, suministrado comercialmente por la Clariant, de Alemania).

REIVINDICACIONES

1. Composición reforzada con fibra que comprende
 - (a) un copolímero de propileno heterofásico (HECO),
 - (b) un homopolímero de propileno (H-PP1) y/o un copolímero de propileno (C-PP1), y
 - (c) fibras (F),
 en donde
 - (I) el copolímero de propileno (C-PP1) comprende no más de un 2,0% en peso de α -olefinas de C2 a C10 distintas del propileno,
 - (II) el homopolímero de propileno (H-PP1) y el copolímero de propileno (C-PP1) tienen un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según la norma ISO 1133 de al menos 500 g/10 min., y
 - (III) la composición tiene un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según ISO 1133 de al menos 10 g/10 min.

2. Composición reforzada con fibra según la reivindicación 1, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende una matriz de polipropileno (M-PP), siendo la matriz de polipropileno (M-PP) preferiblemente un homopolímero de propileno (H-PP2), y dispersado en la misma un copolímero elastomérico (E1) que comprende unidades derivadas de
 - propileno y
 - etileno y/o α -olefina de C4 a C20.

3. Composición reforzada con fibra según la reivindicación 1 o 2, en donde la matriz de polipropileno (M-PP) tiene un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según ISO 1133 más bajo que el del homopolímero de propileno (H-PP1) y que el del copolímero de propileno (C-PP1).

4. Composición reforzada con fibra según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición comprende adicionalmente
 - (a) un elastómero (E2) que es distinto del copolímero elastomérico (E1), y/o
 - (b) un compatibilizante (C).

5. Composición reforzada con fibra según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición comprende
 - (a) de un 5,0 a un 50,0% en peso del copolímero de propileno heterofásico (HECO),
 - (b) de un 10,0 a un 60,0% en peso del homopolímero de propileno (H-PP1), del copolímero de propileno (C-PP1), o de la mezcla del homopolímero de propileno (H-PP1) y del copolímero de propileno (C-PP1),
 - (c) de un 10,0 a un 45,0% en peso de fibras,
 - (d) opcionalmente de un 3,0 a un 20,0% en peso del elastómero (E2), y
 - (e) opcionalmente de un 0,5 a un 4,0% en peso del compatibilizante (C),
 sobre la base de la composición total.

6. Composición reforzada con fibra según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
 - (a) un contenido de solubles en frío en xileno (XCS) medido según ISO 6427 (23°C) de no más de un 45% en peso,
 - (b) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según ISO 1133 de más de 10 g/10 min.;
 - (c) un contenido total de α -olefinas de C2 a C10 distintas del propileno de un 5 a un 25% en peso.

7. Composición reforzada con fibra según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el homopolímero de propileno (H-PP1) tiene
 - (a) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 500 hasta 2.000 g/10 min.,
 - (b) una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de 2,0 a 6,0
 - (c) una temperatura de fusión T_m medida según ISO 11357-3 de al menos 145°C.

8. Composición reforzada con fibra según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 6, en donde el copolímero de propileno (C-PP1) tiene
 - (a) un índice de fusión MFR_2 (a 230°C) medido según ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 500 hasta 2.000 g/10 min.,
 y/o

- (b) una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de 2,0 a 6,0
y/o
(c) una temperatura de fusión T_m medida según ISO 11357-3 de al menos 140°C.
- 5 9. Composición reforzada con fibra según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las fibras son seleccionadas de entre los miembros del grupo que consta de fibras de vidrio, fibras de metal, fibras de cerámica y fibras de grafito.
- 10 10. Composición reforzada con fibra según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el elastómero (E2) es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).
11. Composición reforzada con fibra según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el elastómero (E2)
15 (a) comprende unidades derivadas de
- etileno y
- al menos una α -olefina de C4 a C20,
y/o
(b) tiene un contenido de etileno de al menos un 50% en peso,
y/o
20 (c) tiene una densidad medida según ISO 1183-187 situada dentro de la gama de valores que va desde 820 hasta 905 kg/m³,
y/o
(d) tiene un índice de fusión MFR_2 (a 190°C) medido según ISO 1133 situado dentro de la gama de valores que va desde 0,5 hasta 50,0 g/10 min.
- 25 12. Composición reforzada con fibra según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compatibilizante (C) es un polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico.
- 30 13. Artículo del automóvil que comprende la composición reforzada con fibra según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
14. Uso de la composición reforzada con fibra según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 12 para artículos del automóvil.
- 35 15. Proceso de preparación de la composición reforzada con fibra según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 12 que comprende los pasos de aportar
(a) el copolímero de propileno heterofásico (HECO),
(b) el homopolímero de propileno (H-PP1), el copolímero de propileno (C-PP1), o la mezcla del homopolímero de propileno (H-PP1) y del copolímero del propileno (C-PP1),
40 (c) las fibras (F),
(d) opcionalmente el elastómero (E2), y
(e) opcionalmente el compatibilizante (C),
a una extrusora y extrusionarlos obteniendo así dicha composición reforzada con fibra.