

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 497 991**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2008** **E 08851120 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014** **EP 2212381**

54 Título: **Polipropileno reforzado con fibra de vidrio mejorado**

30 Prioridad:

20.11.2007 EP 07022490

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

23.09.2014

73 Titular/es:

BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)

P.O. BOX 330

06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:

STOCKREITER, WOLFGANG;

SCHININGER, RENATE y

KASTL, JOCHEN

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 497 991 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polipropileno reforzado con fibra de vidrio mejorado

La presente invención se refiere a una composición de polipropileno reforzado con fibra de vidrio mejorada así como a artículos formados a partir de esta composición.

5 **Técnica anterior**

El polipropileno es un material usado en una amplia variedad de campos técnicos y los polipropilenos reforzados han obtenido relevancia en particular en campos que anteriormente se basaban de manera exclusiva en materiales no poliméricos, en particular metales. Un ejemplo particular de polipropilenos reforzados son polipropilenos reforzados con fibra de vidrio. Tales materiales permiten un ajuste a medida de las propiedades de la composición seleccionando el tipo de polipropileno, la cantidad de fibra de vidrio y el tipo de agente de acoplamiento usado. En el pasado reciente se han usado principalmente homopolímeros de propileno en forma de composiciones reforzadas con fibra de vidrio y con tales composiciones se han logrado valores para el módulo E de aproximadamente 6000 MPa, en combinación con propiedades de termodistorsión que son mejores que las que pueden lograrse con polipropilenos cargados con partículas isotrópicas. Sin embargo, el comportamiento de impacto de composiciones de polipropileno reforzado con fibra de vidrio no cumplió los requisitos rigurosos en particular para productos que requieren alta rigidez en combinación con buenas propiedades de impacto.

Un intento para superar este inconveniente es el uso de agentes de reticulación con el fin de mejorar el comportamiento de impacto, tal como se sugiere en el documento WO 2005/021644. Sin embargo, el uso de agentes de reticulación podía dar lugar a problemas durante la producción y los efectos logrados todavía no conducían a un aumento suficiente de propiedades de impacto. El documento EP 0 614 935 A1 da a conocer composiciones reforzadas con fibra de vidrio, que comprenden un polipropileno modificado con un componente de caucho, tal como caucho de etileno-propileno (EPR) o un EPDM. Sin embargo, el uso de tales cauchos externos combinados con un homopolímero de polipropileno disminuye la rigidez mientras que sólo mejora ligeramente las propiedades de impacto, si las mejora en absoluto. El documento EP 1 357 144 A1 da a conocer una composición reforzada con fibra de vidrio que comprende una mezcla de un copolímero u homopolímero de propileno altamente cristalino con un copolímero de propileno-etileno altamente cristalino. Estas composiciones presentan valores de rigidez altamente satisfactorios, tales como módulo E. Sin embargo, las propiedades de impacto no son suficientes para aplicaciones que requieren una combinación de buena rigidez y buenas propiedades de impacto.

El documento EP 1 600 480 A1 muestra composiciones de polímero de propileno con cargas como, por ejemplo, fibras de vidrio, que tienen un buen equilibrio de resistencia al impacto/rigidez. Sin embargo, el documento no especifica ninguna cantidad diferenciada de cargas y no describe la combinación de propiedades favorables de composiciones según la presente invención.

Los documentos JP-A-1181221 y JP-B2-3321059 describen composiciones de resina de polipropileno reforzado con fibra de vidrio, que comprenden un copolímero de bloque de propileno-etileno y resinas de polipropileno modificadas con ácido carboxílico insaturado. El documento EP 1664186 A1 da a conocer una composición de copolímero de propileno de impacto cargado con vidrio útil para la preparación de artículos moldeados. El documento EP 886669 A2 da a conocer una composición de olefina cargada con vidrio con resistencia al impacto, que comprende un polipropileno específico, un modificador de impacto y compatibilizadores de polímero de olefina funcionales, junto con fibras de vidrio. El documento US 4.740.543 da a conocer una combinación de copolímeros de bloque de propileno-etileno cristalinos con fibras de vidrio y un componente de caucho de copolímero. Sin embargo, ninguna de estas composiciones proporciona un equilibrio de rigidez y propiedades de impacto requerido para aplicaciones tales como en la industria de la automoción, en la que no es aceptable sacrificar ni la rigidez ni las propiedades de impacto al mejorar la otra propiedad.

Objeto de la presente invención

45 Por consiguiente el objeto de la presente invención es proporcionar una composición de polipropileno reforzado con fibra de vidrio mejorada, que muestre un equilibrio satisfactorio de propiedades mecánicas, en particular buenas propiedades de impacto y buenos valores de rigidez. Debido a las crecientes demandas, esto también debe incluir buenas propiedades de impacto biaxial así como una alta capacidad de absorción de energía.

Breve descripción de la invención

50 Este objeto se ha resuelto con la composición tal como se define en la reivindicación 1. En las reivindicaciones 2 a 8 se describen realizaciones preferidas. Adicionalmente la presente invención proporciona artículos producidos a partir de la composición así como el uso de la composición para preparar artículos moldeados tal como se define en las reivindicaciones 9 y 10, respectivamente.

Descripción detallada de la invención

55 Fibra de vidrio

La composición según la presente invención comprende fibras de vidrio en una cantidad de desde el 20 hasta el 50% en peso, preferiblemente desde el 20 hasta el 40% en peso. Las fibras de vidrio pueden seleccionarse de fibras de vidrio cortas o largas (continuas) pero normalmente las fibras de vidrio son fibras cortadas que tienen una longitud, antes de combinarse con el polipropileno, de varios milímetros, tales como desde 3 hasta 10 mm o más largas, preferiblemente de 3,5 a 5 mm. Hay fibras de vidrio de este tipo disponibles comercialmente y ejemplos de las mismas son las denominaciones comerciales P968 de Vetrotex o CS147 (R34BX1) de OCF.

Normalmente las fibras de vidrio tienen un diámetro de 10 a 15 μm aunque también se contemplan otros diámetros para fibras de vidrio según la presente invención.

Polipropileno heterofásico

Adicionalmente la presente invención comprende un polipropileno heterofásico tal como se define en la reivindicación 1. El polipropileno heterofásico es un polímero de propileno heterofásico preparado en reactor, es decir un producto de reacción que se obtiene a partir de una reacción de polimerización polimerizando secuencialmente los diferentes componentes del polipropileno heterofásico. El polipropileno heterofásico empleado según la presente invención no es un compuesto, preparado mediante combinación mecánica de los componentes individuales usando procedimientos de combinación convencionales.

El polipropileno heterofásico tal como se define en el presente documento está presente normalmente en una cantidad, basándose en el peso total de la composición, de desde menos del 85 hasta el 50% en peso, preferiblemente del 80 al 60% en peso. En las realizaciones preferidas también son las cantidades de desde el 50 hasta el 70% en peso, basándose en el peso global de la composición.

El término "copolímero de propileno heterofásico" tal como se emplea en la presente solicitud define un copolímero que comprende una fase de matriz y una fase dispersa. La fase de matriz asciende habitualmente a del 55 al 95% en peso del polipropileno heterofásico mientras que la fase dispersa asciende a del 5 al 45% en peso del polipropileno heterofásico, más preferiblemente del 15 al 40% en peso y en realizaciones del 20 al 30% en peso.

La modalidad de la fase de matriz con respecto a la distribución de peso molecular y por tanto con respecto a la razón de flujo del fundido no es crítica. Por tanto la fase de matriz puede ser unimodal o multimodal incluyendo bimodal con respecto a la distribución de peso molecular. La fase de matriz también puede ser multimodal con respecto a la distribución de comonomero.

Por tanto, el polipropileno heterofásico para emplearse según la presente invención puede comprender una fase de matriz que comprende sólo un componente de polímero de propileno o la fase de matriz puede comprender más de un polímero de propileno, tal como dos, tres o cuatro polímeros de propileno diferentes. En realizaciones preferidas, la fase de matriz comprende uno o al menos dos componentes de polímero de propileno.

La fase de matriz comprende habitualmente al menos un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y/o un copolímero de propileno adicional. Preferiblemente, la fase de matriz comprende al menos dos componentes de polímero de propileno, preferiblemente o bien (i) un homopolímero de propileno o bien un copolímero al azar de propileno en combinación con (ii) un copolímero al azar de propileno. Los componentes de polímero de propileno para la fase de matriz se combinan preparando la fase de matriz como combinación de reactor *in situ*, es decir preparando los diferentes componentes de la fase de matriz durante etapas de polimerización posteriores en disposiciones de reactor adecuadas.

Por el término "copolímero al azar" quiere decirse en el presente documento que el comonomero en dicho copolímero está distribuido al azar, es decir por medio de inserción estadística de las unidades de comonomero, dentro de la cadena de copolímero. Dicho término copolímero "al azar" se conoce generalmente y se usa en la técnica.

El término "comonomero" se define en el presente documento como los tipos de monómeros presentes en la composición de polipropileno heterofásico diferentes de propileno. Los comonomeros preferidos son etileno y α -olefinas $\text{C}_4\text{-C}_8$.

La fase dispersa, es decir la fase de caucho elastomérico, tal como se define en la reivindicación 1 comprende al menos dos copolímeros elastoméricos adecuados o más tal como tres o cuatro. Tales fases dispersas multimodales pueden ser en particular multimodales en cuanto al contenido de comonomero, distribución de peso molecular y/o contenido de XS. Se preparan tales fases dispersas multimodales preparando de manera adecuada los polímeros en una serie de reactores. En realizaciones preferidas, el copolímero de propileno heterofásico para emplearse según la presente invención comprende una fase dispersa que comprende dos fases de polímero de caucho elastomérico. A continuación se tratan realizaciones adecuadas y preferidas del polipropileno heterofásico.

La fase de matriz del polipropileno heterofásico para usarse según la presente invención está caracterizado además porque comprende hasta el 10% en peso de etileno y/o al menos una α -olefina $\text{C}_4\text{-C}_8$, preferiblemente etileno, normalmente del 1 al 7% en peso, y en realizaciones del 2 al 5% en peso. Sin embargo, según la presente invención, la fase de matriz del polipropileno heterofásico, también puede ser un homopolímero, en el que el término

"homopolímero" también comprende realizaciones en las que están presentes cantidades minoritarias inferiores al 1% en peso de comonómeros, en el que los comonómeros se seleccionan de los identificados anteriormente.

5 La fase de matriz del polipropileno heterofásico puede ser unimodal o multimodal, es decir los diferentes componentes de la fase de matriz pueden mostrar o bien distribuciones de peso molecular similares o bien distribuciones de peso molecular diferentes (y por consiguiente también valores de MFR_2). En el presente documento el término "multimodal" incluye distribución de peso molecular bimodal. Puede realizarse una realización en la que la fase de matriz del polipropileno heterofásico tiene al menos una distribución de peso molecular bimodal proporcionando una fase de matriz que tiene una distribución de peso molecular amplia y que comprende los al menos dos componentes de polímero de propileno (i) y (ii) con diferentes pesos moleculares promedio en peso (MW) y, por tanto, con diferentes razones de flujo del fundido (MFR_2). Una realización de este tipo puede mostrarse a modo de ejemplo por medio de una mezcla de un componente de peso molecular inferior con un componente de peso molecular superior. El componente de peso molecular inferior (LMW) tiene una MFR_2 superior a la del componente de peso molecular superior (HMW). En realizaciones, el componente LMW es al menos un componente (i) mientras que el componente HMW es al menos un componente (ii). Sin embargo, en realizaciones, este orden también puede invertirse. Tal como se explicó de manera resumida anteriormente, se prefiere cuando la fase de matriz del polipropileno heterofásico es bimodal, comprendiendo un componente LMW y un componente HMW. La cantidad del componente LMW está normalmente entre el 30 y el 70% en peso, preferiblemente del 40 al 60% en peso de la cantidad total de la fase de matriz. La cantidad del componente HMW está normalmente entre el 30 y el 70% en peso, preferiblemente del 40 al 60% en peso de la cantidad total de la fase de matriz.

20 En realizaciones, la razón de (MFR_2 del componente LMW) con respecto a (MFR_2 del componente HMW) es normalmente de al menos 3, preferiblemente al menos 4, más preferiblemente al menos 10 y en algunas aplicaciones finales se desea incluso al menos 15. El límite superior de dicha razón puede ser de hasta 200, preferiblemente hasta 100.

25 En realizaciones, también es posible que la fase de matriz del polipropileno heterofásico sea multimodal, incluyendo bimodal, con respecto a la distribución de comonómero. Según la presente invención esto significa un contenido de comonómero diferente (porcentaje en peso) entre los componentes de la fase de matriz, es decir componentes (i) y (ii) del componente de matriz. Tal como se explicó de manera resumida anteriormente, el componente de matriz puede comprender al menos dos componentes de polímero de propileno diferentes, es decir al menos un componente según la definición (i) y al menos un componente según la definición (ii). Sin embargo, el componente de matriz puede comprender más de un componente de cada uno de los componentes (i) y (ii) tal como se definió anteriormente. Al menos uno de los componentes (i) y (ii) es un copolímero. En el caso de dos componentes de comonómero diferentes (i) y (ii), el contenido de comonómero y/o el tipo de comonómero pueden diferir. Por tanto, en el presente documento también queda cubierta cualquier mezcla de propileno con comonómero diferente de al menos un componente de copolímero de la matriz.

35 En realizaciones se prefiere cuando los componentes (i) y (ii) difieren con respecto a su contenido de comonómero y se prefiere cuando el contenido de comonómero de (i) es inferior al contenido de comonómero de (ii).

La fase de matriz según la presente invención muestra preferiblemente una MFR_2 (norma ISO 1133, a 230°C, 2,16 kg de carga) de desde 0,5 hasta 100 g/10 min, tal como desde 20 hasta 80 g/10 min y en realizaciones desde 30 hasta 70 g/10 min.

40 La MFR_2 global (norma ISO 1133, a 230°C, 2,16 kg de carga) de la composición heterofásica es normalmente de desde 5 hasta 25 g/10 min, tal como desde 7,5 hasta 20 g/10 min y en realizaciones desde 9 hasta 15 g/10 min.

Además, se prefiere cuando la MFR_2 de la fase de matriz del copolímero de propileno heterofásico es desde 4 hasta 8 veces, preferiblemente de 4 a 6 veces, más preferiblemente de 4 a 5 veces la MFR_2 global del copolímero de propileno heterofásico.

45 El polipropileno heterofásico para emplearse según la presente invención comprende además una fase de caucho elastomérico dispersa. Esta fase dispersa (fase de caucho) constituye hasta el 45% en peso del peso total del polipropileno heterofásico. Intervalos adecuado son del 10 al 40% en peso y en realizaciones también del 20 al 30% en peso.

50 La fase dispersa comprende copolímeros elastoméricos de propileno y uno o más comonómeros de olefina, preferiblemente etileno. La fase de caucho comprende desde el 20 hasta el 80% en peso de comonómero de olefina, preferiblemente etileno. Ejemplos de comonómeros de olefina, además del etileno preferido, son alfa-olefinas C_4 - C_8 . La fase de caucho comprende preferiblemente una cantidad alta de comonómero, preferiblemente del 30 al 60% en peso, más preferiblemente del 30 al 40% en peso.

55 Según una realización preferida de la presente invención, la fase dispersa, es decir el copolímero de caucho de etileno, es un caucho de etileno-propileno (EPR). Los materiales de EPR son más rentables que los cauchos con α -olefinas superiores y pueden sintetizarse en una etapa final de un procedimiento de múltiples etapas, en el que las primeras etapas sintetizan la matriz de polímero.

Tal como se explicó de manera resumida anteriormente, la fase dispersa comprende al menos dos componentes de caucho, que son diferentes con respecto a al menos una propiedad, seleccionada del contenido de comonomero, IV, XS o MFR₂.

5 Estos al menos dos compuestos de caucho están presentes normalmente en una razón en peso de 0,5:2 a 2:0,5, tal como de 1:2 a 2:1 y también de aproximadamente 1:1.

Preferiblemente, la fase de caucho bimodal comprende dos componentes de EPR diferentes, es decir copolímeros de etileno-propileno elastoméricos. Estos dos componentes de caucho diferentes difieren normalmente al menos con respecto a una propiedad, tal como viscosidad intrínseca, contenido de comonomero y/o MFR₂, y preferiblemente los dos componentes de caucho diferentes difieren con respecto a dos propiedades, preferiblemente viscosidad intrínseca y contenido de comonomero. Preferiblemente, uno de los dos componentes de caucho tiene un contenido de comonomero superior, preferiblemente contenido de etileno, en comparación con el otro componente de caucho. También se prefiere cuando los al menos dos compuestos de caucho diferentes muestran diferentes valores de IV, más preferiblemente la diferencia en los valores de IV es de al menos 1 dl/g. En realizaciones preferidas, particulares, la razón de los dos valores de IV es de al menos 2 (valor de IV superior + valores de IV inferiores). En realizaciones más preferidas el componente de caucho con el contenido de comonomero superior, preferiblemente contenido de etileno, muestra una viscosidad intrínseca menor, en comparación con el componente de caucho que muestra el contenido de comonomero inferior, preferiblemente el contenido de etileno. Se proporciona una realización preferida particular con respecto a esto cuando el componente de caucho con el contenido de comonomero superior tiene un contenido de comonomero, preferiblemente contenido de etileno, que es un 5% en moles o más superior al contenido de comonomero, preferiblemente contenido de etileno, del otro componente de caucho. Con respecto a la viscosidad intrínseca, se prefiere cuando la diferencia de viscosidad intrínseca entre el componente de caucho con contenido de comonomero superior y el componente de caucho con contenido de comonomero inferior es de al menos de 1,0 dl/g, más preferiblemente al menos de 1,5 dl/g y en realizaciones por consiguiente desde 1,0 dl/g hasta 6,0 dl/g. En el documento WO 2005/118712 se dan a conocer ejemplos adecuados de componentes de caucho bimodales en combinación con una fase de matriz.

Por consiguiente, un copolímero de propileno heterofásico particularmente preferido para emplearse según la presente invención es un copolímero de propileno heterofásico tal como se define en el documento WO 2005/118712 en la reivindicación 1, componentes A) a C). Por consiguiente, un copolímero de propileno heterofásico preferido para emplearse según la presente invención comprende lo siguiente:

30 A) de 45 a 79 partes en peso de un polímero de propileno que comprende un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno con hasta el 10% en moles de etileno y/o una o más α -olefinas C₄-C₈, teniendo el polímero de propileno una MFR₂ de ≥ 40 g/10 min,

B) de 10 a 27 partes en peso de un copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de $\leq 2,4$ dl/g y un contenido de etileno de al menos el 75% en moles, y

35 C) de 5 a 22 partes en peso de un copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de 4,0 a 6,5 dl/g y un contenido de etileno de hasta el 70% en moles.

Las realizaciones preferidas para los componentes A) a C) tal como se definen en el documento WO 2005/118712.

40 En realizaciones de la presente invención la viscosidad intrínseca de la fase dispersa es preferiblemente igual o superior a la viscosidad intrínseca de la fase de matriz. Una realización de este tipo puede conducir a una mejora de la dispersión de la fase dispersa en la fase de matriz.

45 El copolímero de propileno heterofásico tal como se dio a conocer anteriormente de manera adecuada presenta una viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno (XS) de 3,5 dl/g o inferior, con un límite inferior preferido de 1 dl/g. Un intervalo adecuado es, por ejemplo, de 1,8 a 3,1 dl/g, preferiblemente de 2,5 a 3,1 dl/g. La fracción soluble en xileno total del copolímero de propileno heterofásico asciende de manera adecuada hasta el 60% en peso del copolímero de propileno heterofásico, por ejemplo, del 5 al 60% en peso, en realizaciones del 7 al 60% en peso y en otras realizaciones del 7 al 40% en peso, del 7 al 30% en peso o del 12 al 40% en peso. La fracción soluble en xileno de la fase de matriz asciende hasta el 35% en peso, y en las realizaciones del 2 al 5% en peso o del 2 al 15% en peso. Este valor puede ajustarse de manera apropiada por medio de medidas conocidas por el experto en la técnica dependiendo de la aplicación final deseada.

50 El polipropileno heterofásico para emplearse según la presente invención muestra además un contenido de comonomero global, preferiblemente contenido de etileno, de al menos el 12% en peso, preferiblemente el 15% en peso o más, y en realizaciones hasta el 17% en peso.

55 Tal como se explicó de manera resumida anteriormente, el polipropileno heterofásico para emplearse según la presente invención está preparado en de una manera conocida por el experto en la técnica, concretamente procedimientos de polimerización secuencial.

Según la invención el polipropileno heterofásico es un polipropileno heterofásico preparado en reactor. Polipropileno

heterofásico preparado en reactor significa en el presente documento un producto de reacción que se obtiene a partir de una reacción de polimerización polimerizando secuencialmente los diferentes componentes del polipropileno heterofásico. Con respecto a esto, puede usarse cualquier método de polimerización, incluyendo polimerización en disolución, en suspensión y en masa o polimerización en fase gaseosa, en cualquier orden deseado. La polimerización en masa define en la presente solicitud una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60% en peso de monómero.

A continuación se describe un procedimiento preferido para preparar en primer lugar la fase de matriz del polipropileno heterofásico, seguido por una descripción de una realización preferida adicional que también incluye la preparación de la fase dispersa.

10 Cuando la matriz es unimodal con respecto a la distribución de peso molecular y la distribución de comonómero, puede prepararse en un procedimiento de una única fase por ejemplo como procedimiento en suspensión o en fase gaseosa en un reactor en suspensión o en fase gaseosa. Preferiblemente, la matriz unimodal se polimeriza como una polimerización en suspensión. Alternativamente, la matriz unimodal puede producirse en un procedimiento de múltiples fases que usa en cada fase condiciones de procedimiento que dan como resultado propiedades de polímero similares.

15 La fase de matriz del polipropileno heterofásico para usarse según la presente invención, que puede comprender componentes (i) y (ii) tal como se definió anteriormente, puede prepararse polimerizando, en un reactor en suspensión, por ejemplo un reactor de bucle, monómeros de propileno opcionalmente junto con uno o más comonómeros, en presencia de un catalizador de polimerización para producir el componente (i) de la fase de matriz del polipropileno heterofásico. Entonces, se transfiere este componente (i) a un reactor en fase gaseosa posterior, en el que se hacen reaccionar monómeros de propileno en el reactor en fase gaseosa en presencia de comonómeros seleccionados de manera adecuada con el fin de producir el componente (ii) en presencia del producto de reacción de la primera etapa. Esta secuencia de reacción proporciona una combinación de reactor de los componentes (i) y (ii) que constituyen la fase de matriz del polipropileno heterofásico. Evidentemente, mediante la presente invención es posible llevar a cabo la primera reacción en un reactor en fase gaseosa mientras que se lleva a cabo la segunda reacción de polimerización en un reactor en suspensión, por ejemplo un reactor de bucle. Además también es posible invertir el orden de producción de los componentes (i) y (ii), que se ha descrito anteriormente en el orden de producir en primer lugar el componente (i) y entonces producir el componente (ii). El procedimiento tratado anteriormente, que comprende al menos dos etapas de polimerización, es ventajoso en vista del hecho de que proporciona etapas de reacción fácilmente controlables que permiten la preparación de una combinación de reactor deseada de la fase de matriz del polipropileno heterofásico. Las etapas de polimerización pueden ajustarse, por ejemplo seleccionando apropiadamente la alimentación de monómero, alimentación de comonómero, alimentación de hidrógeno, temperatura y presión con el fin de ajustar de manera adecuada las propiedades de los productos de polimerización obtenidos. En particular es posible obtener la multimodalidad posible, preferiblemente la bimodalidad, de la fase de matriz del polipropileno heterofásico, con respecto a la distribución de etileno así como con respecto a los pesos moleculares y valores de MFR₂ de los componentes de la fase de matriz durante dichos procedimientos de polimerización de múltiples fases.

20 Un procedimiento de este tipo puede llevarse a cabo usando cualquier catalizador adecuado para la preparación de polímeros de propileno, incluyendo. Preferiblemente, el procedimiento tal como se trató anteriormente se lleva a cabo usando un catalizador de Ziegler-Natta, en particular un catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento (denominado de tipo de cuarta y quinta generación para diferenciarlo del de bajo rendimiento, denominado catalizador de Ziegler-Natta de segunda generación). Un catalizador de Ziegler-Natta adecuado para emplearse según la presente invención comprende un componente catalizador, un componente cocatalizador y al menos un donador de electrones (donador de electrones interno y/o externo, preferiblemente al menos un donador externo).

25 Preferiblemente, el componente catalizador es un componente catalizador a base de Ti-Mg y normalmente el cocatalizador es un compuesto a base de Al-alquilo. En los documentos US 5.234.879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843 se dan a conocer en particular catalizadores adecuados.

30 Un catalizador de Ziegler-Natta adecuado para emplearse según la presente invención comprende un componente catalizador, un componente cocatalizador y al menos un donador de electrones (donador de electrones interno y/o externo, preferiblemente al menos un donador externo). Preferiblemente, el componente catalizador es un componente catalizador a base de Ti-Mg y normalmente el cocatalizador es un compuesto a base de Al-alquilo. En los documentos US 5.234.879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843 se dan a conocer en particular catalizadores adecuados.

35 Son donadores externos preferidos los donadores a base de silano conocidos, tales como dicitlopentildimetoxisilano o ciclohexilmetildimetoxisilano.

Una realización de un procedimiento tal como se trató anteriormente es un procedimiento en bucle-en fase gaseosa, tal como el desarrollado por Borealis, conocido como tecnología Borstar[®], descrito por ejemplo en los documentos EP 0887379 A1 y WO 92/12182.

Con respecto al procedimiento en suspensión-en fase gaseosa preferido mencionado anteriormente, puede

proporcionarse la siguiente información general con respecto a las condiciones de procedimiento.

5 Temperatura de desde 40°C hasta 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, en particular entre 70°C y 90°C, con una presión en el intervalo de desde 20 hasta 80 bar, preferiblemente de 30 a 60 bar, con la opción de añadir hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular. Entonces se transfiere el producto de reacción de la polimerización en suspensión, que se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de bucle, al reactor en fase gaseosa posterior, en el que la temperatura está preferiblemente dentro del intervalo de desde 50°C hasta 130°C, más preferiblemente de 60°C a 100°C, a una presión en el intervalo de desde 5 hasta 50 bar, preferiblemente de 15 a 35 bar, de nuevo con la opción de añadir hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular.

10 El tiempo de residencia puede variar en las zonas de reactor identificadas anteriormente. En realizaciones, el tiempo de residencia en la reacción en suspensión, por ejemplo el reactor de bucle, está en el intervalo de desde 0,5 hasta 5 horas, por ejemplo de 0,5 a 2 horas, aunque el tiempo de residencia en el reactor en fase gaseosa será generalmente de desde 1 hasta 8 horas.

15 Las propiedades de la fase de matriz producida con el procedimiento explicado de manera resumida anteriormente pueden ajustarse y controlarse con las condiciones de procedimiento tal como conoce el experto, por ejemplo por medio de uno o más de los siguientes parámetros de procedimiento: temperatura, alimentación de hidrógeno, alimentación de comonomero, alimentación de propileno, catalizador, tipo y cantidad de donador externo, separación entre dos o más componentes de un polímero multimodal.

20 Según la presente invención, entonces se transfiere la fase de matriz producida según el procedimiento preferido tratado anteriormente a un reactor adicional, preferiblemente un reactor en fase gaseosa, con el fin de polimerizar un componente de copolímero de propileno elastomérico, es decir la fase dispersa, en presencia de la fase de matriz.

En el caso de la fase dispersa preferida que comprende al menos dos fases de caucho, puede emplearse una secuencia de dos o más reactores, de manera adecuada reactores en fase gaseosa, para polimerizar las fases de caucho.

25 La composición según la presente invención, debido a la combinación única de fibras de vidrio con un polipropileno heterofásico que tiene normalmente un alto contenido de comonomero, preferiblemente de etileno, permite proporcionar un equilibrio muy mejorado de propiedades, tales como módulo de tracción por encima de 4300 MPa, con propiedades de impacto según la norma ISO 179 de 65 kJ/m² o más a 23°C y de 70 kJ/m² o más a -20°C. Una combinación de este tipo de propiedades mecánicas, a contenidos de fibra de vidrio de aproximadamente el 30% en peso, no está disponible usando los enfoques tal como se han desarrollado en la técnica hasta ahora, tales como combinar polipropileno con un componente de caucho o técnicas de reticulación.

30 En particular, las composiciones según la presente invención se caracterizan por el equilibrio mejorado explicado de manera resumida anteriormente de propiedades de tracción y propiedades de impacto, en combinación con valores altamente satisfactorios para el comportamiento de impacto biaxial y absorción de energía, propiedades que pueden cuantificarse mediante mediciones mediante instrumento Hydropuls y los valores correspondientes, tales como fuerza al máximo (a 23°C así como a -20°C) y energía de perforación (a 23°C). Con respecto a esto, los ejemplos y ejemplos comparativos tal como figuran en el presente documento demuestran claramente que según la presente invención, en comparación con composiciones no inventivas que muestran una composición global que sólo difiere con respecto a la fase dispersa de la composición de polipropileno heterofásico, las composiciones según la presente invención muestran valores superiores para fuerza al máximo y energía de perforación, demostrando propiedades de absorción de energía superiores. Según una realización particularmente preferida de la presente invención, el valor para fuerza al máximo a 23°C, una medida importante en particular para aplicaciones de automoción, es al menos un 5%, preferiblemente al menos un 10% superior, en comparación con el valor respectivo determinado para un ejemplo comparativo con la misma composición excepto para la composición de la fase dispersa de la composición de polipropileno heterofásico. Más preferiblemente, este aumento de es al menos el 12%, y en realizaciones incluso de al menos el 15%.

Por consiguiente la presente invención proporciona una mejora con respecto a la técnica anterior. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos se facilitan ejemplos ilustrativos.

50 La composición según la presente invención, debido al equilibrio mejorado de propiedades, es adecuada en particular para producir artículos moldeados, tales como pizas para automoción u otros artículos preparados normalmente mediante técnicas de moldeo por inyección.

Componentes adicionales

55 La composición según la presente invención también puede incluir un agente de compatibilización o de acoplamiento para mejorar la miscibilidad y la dispersabilidad de las fibras de vidrio en la matriz de polímero. Puede usarse cualquier tipo de agente de compatibilización y/o de acoplamiento y ejemplos ilustrativos de los mismos son homopolímeros de propileno con injerto de anhídrido maleico o copolímeros de bloque de propileno-etileno así como Polybond 3150/3200 de Chemtura, Epolene G3003 de Eastman y Exxelor PO1015 o PO1020 de Exxon. Las cantidades de agentes de compatibilización y/o de acoplamiento dependen del tipo y cantidad de fibras de vidrio

pero normalmente se añade un agente de compatibilización en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 5% en peso basándose en el peso de la composición.

5 También es posible añadir componentes poliméricos adicionales, tales como copolímeros de etileno elastomérico adicionales, incluyendo copolímero de etileno-propileno y preferiblemente también copolímeros de etileno con alfa-olefinas superiores que tienen desde 6 hasta 12 átomos de carbono. Una realización preferida particular es un copolímero de etileno-1-octeno con un contenido de etileno alto de preferiblemente por encima del 80% en moles. Tales copolímeros pueden añadirse en cantidades de desde el 2 hasta el 20% en peso, basándose en el peso global de la composición, preferiblemente del 5 al 15% en peso. Ejemplos disponibles comercialmente de copolímeros de etileno preferidos son los polímeros vendidos con el nombre comercial ENGAGE por DuPont Dow, por ejemplo
10 ENGAGE 8100, ENGAGE 8180, ENGAGE 8200 y ENGAGE 8400.

Ejemplos de elastómeros de etileno-propileno que pueden emplearse son elastómeros usados como modificadores de poliolefina, tales como los vendidos como DUTRAL™ por Polimeri, es decir elastómeros de etileno-propileno con una MFR (230°C, 5 kg) de desde 1 hasta 5 g/10 min.

15 Estos componentes adicionales pueden aumentar adicionalmente las propiedades de absorción de energía de las composiciones según la presente invención sin afectar, sin embargo, a las propiedades mecánicas de manera perjudicial. Realizaciones preferidas de los componentes poliméricos adicionales demuestran la mejora explicada de manera resumida anteriormente y, con respecto a esto, los ejemplos y ejemplos comparativos tal como figuran en el presente documento demuestran adicionalmente que estos componentes poliméricos adicionales, cuando se usan dentro de una composición según la presente invención, no dificultan los efectos beneficiosos de la presente
20 invención tal como se explicó de manera resumida anteriormente.

Además, la composición según la presente invención puede comprender aditivos convencionales, tales como antioxidantes, estabilizadores, agentes colorantes, estabilizadores frente a UV, agentes de nucleación, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento/desmoldeo. Normalmente estos aditivos están presentes en cantidades del 2% en peso de cada uno o inferiores, preferiblemente del 0,5% en peso de cada uno o inferiores y preferiblemente la cantidad total de aditivos no supera el 8% en peso, preferiblemente el 5% en peso. También puede usarse otra carga en cantidades habituales.

El valor de MFR₂ global de la composición según la presente invención está normalmente en el intervalo de desde 0,5 hasta 10,0 g/10 min, tal como desde 1,0 hasta 7,5 g/10 min y en las realizaciones de 2,0 a 5,0 g/10 min.

Métodos de medición

30 MFR: Se midieron las velocidades de flujo del fundido (MFR) con una carga de 2,16 kg y a una temperatura de 230°C. La velocidad de flujo del fundido es la cantidad de polímero en gramos que extruye el aparato de ensayo, normalizado con respecto a la norma ISO 1133, dentro del plazo de 10 minutos a la carga y la temperatura tal como se indicó anteriormente.

35 Resistencia al impacto: Se determinó la resistencia al impacto con entalladura (NIS) según la norma ISO 179/1 eA a 23°C o -20°C usando muestras de ensayo moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm). Se determinó la resistencia al impacto sin entalladura (IS) según la norma ISO 179/1 eU a 23°C o -23°C usando muestras de ensayo moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm)

40 Módulo de flexión: Se determinó el módulo de flexión según la norma ISO 178 usando muestras de ensayo moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

Módulo de tracción: Se determinó la tracción según la norma ISO 527 usando muestras de ensayo moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (170 x 10 x 4 mm).

Resistencia a la tracción: Se determinó la resistencia a la tracción según la norma ISO 572 usando muestras de ensayo de moldeo por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (170 x 10 x 4 mm).

45 Se determina la fracción soluble en xileno (XS) tal como se definió y se describió en la presente invención de la siguiente manera: se disuelven 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C con agitación. Tras 30 minutos, se dejó enfriar la disolución durante 15 minutos a temperatura ambiente y entonces se dejó sedimentar durante 30 minutos a 25 ± 0,5°C. Se filtró la disolución con papel de filtro en dos matraces de 100 ml. Se evaporó la disolución del primer recipiente de 100 ml en flujo de nitrógeno y se secó el residuo a vacío a 90°C hasta que se alcanza un peso constante. Entonces puede determinarse la fracción soluble en xileno (porcentaje) de la siguiente
50 manera:

$$\% \text{ de XS} = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1),$$

donde m_0 designa la cantidad de polímero inicial (gramos), m_1 define el peso del residuo (gramos), v_0 define el volumen inicial (mililitros) y v_1 define el volumen de la muestra analizada (mililitros).

El valor de viscosidad intrínseca (IV) aumenta con el peso molecular de un polímero. Se mide la IV de XS según la norma ISO 1628 en tetrahidronaftalina a 135°C.

Se determina el contenido de comonomero (porcentaje en peso) de una manera conocida basándose en FTIR, calibrado con ¹³C-RMN.

- 5 Se determina el contenido de etileno usando espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) usando la altura de pico a 733 cm⁻¹ o el área de pico de etileno (de 760 a 700 cm⁻¹) como una medida del contenido de etileno. La medición se lleva a cabo con películas moldeadas por compresión que tienen un grosor de 50 μm, usando una curva de calibración establecida basándose en mediciones de ¹³C-RMN de acuerdo con la norma EN17025.
- 10 La multimodalidad, incluyendo bimodalidad, con respecto a la distribución de comonomero puede demostrarse usando los resultados del análisis con respecto al contenido de comonomero. La multimodalidad se evalúa en particular mediante fraccionamiento de elución por aumento de la temperatura (TREF) tal como se explica en Aust *et al.*, Polymer Testing, 25, 2006, 896-903. La modalidad con respecto a la distribución de peso molecular puede determinarse de una manera habitual empleando cromatografía de exclusión molecular (CEM).
- 15 HDT: medida según la norma ISO 75 A con muestras moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

Instrumento Hydropuls (ensayo de perforación con instrumento): determinado según la norma EN ISO 6603-2:2000, velocidad de ensayo de 4,4 m/s, disparador lubricado, muestra sujeta con pinzas. La muestra usada fue una muestra moldeada por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 con dimensiones de 60 mm x 60 mm y, a diferencia de la descripción en las normas de ensayo mencionadas anteriormente, un grosor de 3 mm.

- 20 En los siguientes ejemplos, se prepararon composiciones usando los componentes tal como se indica en las tablas y tal como se explica adicionalmente a continuación en las cantidades indicadas, usando una prensa extrusora de doble husillo con un perfil de temperatura partiendo de 180°C y usando una temperatura de extrusión de 220°C. Las composiciones heterofásicas empleadas en los ejemplos y ejemplos comparativos contenían aditivos de procesamiento habituales idénticos en cantidades idénticas.
- 25

Ejemplos

		CE1	E1	CE2	E2	CE3	E3
MFR	g/10 min	2,7	3	2,5	2,9	2,1	2,4
Módulo de tracción	MPa	6070	5940	5100	4320	5400	4760
Resistencia a la tracción	MPa	72	72	60	49	58	51
Deformación por tracción a la resistencia a la tracción	%	4,2	5,7	6,3	6,7	5,0	5,7
Esfuerzo de tracción a la rotura	MPa	71	64	57	45	56	48
Deformación por tracción a la rotura	%	4,9	6,6	7,6	8,2	6,3	7,1
Módulo de flexión	MPa	5570	5030	4620	3920	5000	4400
Resistencia a la flexión	MPa	94	82	69	55	72	60
Deformación por flexión a la resistencia a la flexión	%	4,4	4,6	4,7	4,8	4,5	4,7
Esfuerzo de flexión a una resistencia del 3,5%	MPa	93	79	67	53	70	58
IS 23°C	kJ/m ²	60	81	89	99	79	84
IS -20°C	kJ/m ²	61	75	76	84	70	78
NIS 23°C	kJ/m ²	22	31	39	47	32	39
NIS -20°C	kJ/m ²	14	17	20	25	18	22
HDT	°C	139	136	124	117	130	124
Instrumento HYDROPULS							
Fuerza al máx., 23°C	N	1780	2150	2240	2530	2040	2450
Energía de perforación, 23°C	J	12,7	15,8	15,9	16,2	16,1	16,6
Fuerza al máx., -20°C	N	2010	2150	2130	2200	2060	2100
Energía de perforación, -20°C	J	8,7	11,4	11,9	13,9	12,8	13,2
KSR 4525	% en peso	67		57		57	
Vetrotex P968	% en peso	32	32	32	32	32	32
EXXELOR PO1020	% en peso	1	1	1	1	1	1
EE013AE	% en peso		67		57		57
ENGAGE 8200	% en peso			10	10		
DUTRAL PM06PLE	% en peso					10	10

EE013AE y KSR4525 son composiciones de polipropileno heterofásico que comprenden etileno como comonomero, disponibles de Borealis, con contenidos de C₂ globales de aproximadamente el 16,5% en peso, una cantidad de caucho (XS) de aproximadamente el 27% en peso y una IV de XS de aproximadamente 3 dl/g y un contenido de C₂ de XS de aproximadamente el 50% en moles. Sin embargo, EE013EA comprende un caucho bimodal mientras que

KSR4525 comprende una fase de caucho monomodal. WW013AE muestra una MFR₂ de aproximadamente 12 g/10 min mientras que KSR4525 presenta una MFR₂ de aproximadamente 8 g/10 min. La fase de matriz de EE012AE muestra una MFR₂ de aproximadamente 50 g/10 min mientras que KSR4525 muestra una MFR₂ de la fase de matriz de aproximadamente 25 g/10 min.

- 5 Dutral PM 06PLE es un elastómero de etileno-propileno disponible comercialmente de Polimeri con un valor de MFR de (230°C/5 kg de carga) de aproximadamente 1,8 g/10 min.

Los ejemplos y ejemplos comparativos tal como se ilustran en el presente documento demuestran claramente que la presente invención permite sorprendentemente una mejora con respecto al equilibrio de propiedades de impacto y de tracción de polipropilenos que contienen fibra de vidrio y en particular una clara mejora con respecto a la absorción de energía (instrumento HYDROPULS).

10

REIVINDICACIONES

1. Composición, que comprende
 - a) el 20% en peso o más de fibras de vidrio, y
 - b) una composición de polipropileno heterofásico, que comprende una fase de matriz y al menos dos componentes elastoméricos dispersos, en la que la composición de polipropileno heterofásico tiene un contenido de comonomero global del 12% en peso o más y en la que los al menos dos componentes elastoméricos dispersos tienen un contenido de comonomero del 20% en peso o más

en la que el término comonomero se define como los tipos de monómeros presentes en la composición de propileno heterofásico distintos de propileno.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el comonomero es etileno.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que la fase dispersa del polipropileno heterofásico consiste en dos fases.
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el contenido de fibra de vidrio es de desde el 20 hasta el 40% en peso.
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición de polipropileno heterofásico presenta una MFR₂ global de desde 9 hasta 15 g/10 min y la fase de matriz de la composición de polipropileno heterofásico presenta una MFR₂ de desde 30 hasta 70 g/10 min.
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición comprende además hasta el 20% en peso de un copolímero de etileno elastomérico con una alfa-olefina con desde 6 hasta 12 átomos de carbono.
7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la composición comprende desde el 50 hasta el 70% en peso del polipropileno heterofásico.
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la composición comprende además aditivos seleccionados de antioxidantes, estabilizadores, agentes colorantes, estabilizadores frente a UV, agentes de nucleación, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento/desmoldeo y agentes de acoplamiento presentes en cantidades del 2% en peso de cada uno o inferiores.
9. Artículo moldeado, que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Uso de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la preparación de artículos moldeados.