

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 135**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2015** E 15168962 (7)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018** EP 3095819

54 Título: **Materiales rellenos con fibras de carbono de baja densidad**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BORAGNO, LUCA;
STOCKREITER, WOLFGANG y
JERABEK, MICHAEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 712 135 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

Materiales rellenos con fibras de carbono de baja densidad

5 La presente invención se refiere a una composición polimérica reforzada con fibra que comprende un polipropileno, fibras de carbono y un polipropileno modificado polar como un agente de unión, así como a un artículo que comprende la composición polimérica reforzada con fibra.

10 En aplicaciones en donde se requiere una gran rigidez, el polipropileno puro no cumple con los requisitos y necesidades para que sea combinado con rellenos de alta rigidez para ingresar a segmentos del mercado que de otro modo no serían accesibles. Al usar tales polipropilenos reforzados con fibras, se puede hacer uso de la principal ventaja del polipropileno, especialmente su baja densidad, en comparación con los materiales de acero y hormigón. Los rellenos utilizados típicamente son el talco y las fibras de vidrio que permiten que el material reforzado logre las propiedades mecánicas deseadas. Sin embargo, tales rellenos tienen una alta densidad y de este modo aumentan nuevamente la densidad total del polipropileno reforzado con fibra. De acuerdo con esto, tales rellenos afectan negativamente al beneficio del peso ligero del polipropileno.

15 De acuerdo con esto, las industrias buscan una composición reforzada con fibra que cumpla los exigentes requisitos de las propiedades mecánicas bien equilibradas tales como la alta rigidez y el impacto a baja densidad.

El descubrimiento de la presente invención es para utilizar una composición polimérica reforzada con fibra que comprende fibras de carbono en combinación con un polipropileno modificado polar específico en una matriz del polipropileno.

20 De acuerdo con esto, la presente invención está dirigida a una composición polimérica reforzada con fibra que comprende

(a) desde 65 hasta 98.9 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);

(b) desde 1 hasta 10 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF); y

25 (c) desde 0.1 hasta 10 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como un agente de unión, en donde el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares en una cantidad desde 1 hasta 5 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP).

En una modalidad, el polipropileno (PP) tiene

30 (a) una velocidad de flujo del material fundido MFR_2 (230 °C, 2.16 kg) medida de acuerdo con ISO 1133 de no más de 100 g/10 min; y/o

(b) una temperatura de fusión T_m de al menos 130 °C.

En otra modalidad, el polipropileno (PP) es un homopolímero de propileno (H-PP1) y/o un copolímero de propileno (C-PP1).

35 En otra modalidad más, el copolímero de propileno (C-PP1) es un copolímero de propileno heterofásico (HECO).

En una modalidad, las fibras de carbono (CF) están en la forma de una tela no tejida.

En otra modalidad, la tela no tejida comprende al menos 50 % en peso de fibras de carbono (CF), basado en el peso total de la tela no tejida.

En todavía otra modalidad, las fibras de carbono (CF) comprenden un agente de encolado.

40 En una modalidad, la composición polimérica reforzada con fibra está libre de fibras (F) que se seleccionan del grupo que comprende fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras minerales, fibras cerámicas y mezclas de las mismas.

En otra modalidad, el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares seleccionados del grupo que consiste de anhídridos de ácido, ácidos carboxílicos, derivados de ácidos carboxílicos, aminas primarias y secundarias, compuestos de hidroxilo, oxazolona y epóxidos, y también compuestos iónicos.

45 En todavía otra modalidad, el polipropileno modificado polar (PMP) es un polímero de propileno injertado con anhídrido maleico.

En una modalidad, el polipropileno modificado polar (PMP) es un copolímero de propileno injertado con anhídrido maleico, preferentemente el copolímero de propileno injertado con anhídrido maleico comprende etileno como unidades de comonomero.

5 En otra modalidad, la composición polimérica reforzada con fibra comprende además al menos un aditivo en una cantidad de hasta 20 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra.

En todavía otra modalidad, la composición polimérica reforzada con fibra tiene

(a) una densidad igual o menor que 0.985 g/cm³; y/o

(b) un módulo de tracción de acuerdo con ISO 527-2 de al menos 2500 MPa; y/o

(c) una resistencia a la tracción de acuerdo con ISO 527-2 al menos de 20 MPa.

10 Otro aspecto de la presente invención está dirigido a un artículo que comprende la composición polimérica reforzada con fibra como se define aquí. Preferentemente, el artículo es un artículo moldeado, más preferentemente un artículo moldeado por inyección o un artículo espumoso. Se prefiere además que el artículo sea parte de lavadoras o lavavajillas o artículos de automóviles, especialmente de interiores y exteriores de automóviles, como portadores de instrumentos, cubiertas, portadores estructurales, parachoques, guarniciones laterales, accesorios de
15 escalones, paneles de carrocería, alerones, paneles de instrumentos, guarniciones interiores y semejantes.

En donde se utiliza el término "que comprende" en la presente descripción y en las reivindicaciones, no excluye otros elementos. Para los propósitos de la presente invención, el término "que consiste de" se considera que va a ser una modalidad preferida del término "que comprende de". Si de aquí en adelante un grupo está definido que comprende al menos un cierto número de modalidades, esto también se debe entender que describe un grupo, que
20 preferentemente consiste solamente de estas modalidades.

En donde se utiliza un artículo definido o indefinido al referirse a un sustantivo singular, por ejemplo "un", "una" o "el", esto incluye un plural de este sustantivo a menos que se establezca específicamente algo más.

Los términos como "obtenible" o "definible" y "obtenido" o "definido" se utilizan intercambiamente. Esto por ejemplo significa que, a menos que el contexto lo indique claramente de otra manera, el término "obtenido" no significa la indicación de que por ejemplo, una modalidad se debe obtener por ejemplo por la secuencia de etapas que sigue al término "obtenido", incluso cuando tal entendimiento limitado está siempre incluido por los términos "obtenido" o "definido" como una modalidad preferida.
25

En lo siguiente la invención se define con más detalle.

La composición polimérica reforzada con fibra

30 La composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con esta invención comprende un polipropileno (PP), fibras de carbono (CF) y un polipropileno modificado polar (PMP) como un agente de unión.

De acuerdo con esto, la composición polimérica reforzada con fibra comprende

(a) desde 65 hasta 98.9 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);

35 (b) desde 1 hasta 10 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF); y

(c) desde 0.1 hasta 10 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como un agente de unión, en donde el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares en una cantidad desde 1 hasta 5 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP).
40

De manera adicional, la composición polimérica reforzada con fibra puede comprender al menos un aditivo.

De acuerdo con esto se prefiere que la composición polimérica reforzada con fibra comprenda

(a) desde 65 hasta 98.9 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);

45 (b) desde 1 hasta 10 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF);

(c) desde 0.1 hasta 10 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como un agente de unión, en donde el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares en una cantidad desde 1 hasta 5 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP); y

5 (d) hasta 20 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, al menos de un aditivo.

En una modalidad, la composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con esta invención no comprende fibras (F) que se seleccionan del grupo que comprende fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras minerales, fibras cerámicas y mezclas de las mismas. Más preferentemente, la composición polimérica reforzada con fibra de
10 acuerdo con esta invención no comprende fibras (F) diferentes que las fibras de carbono (CF).

En una modalidad, la composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con esta invención no comprende (a) polímero(s) adicional(es) diferente(s) a los polímeros presentes en la composición polimérica reforzada con fibra, es decir, diferente(s) al polipropileno (PP), y el polipropileno modificado polar (PMP) en una cantidad que excede en
15 total 10 % en peso, preferentemente que excede en total 5 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra. De manera típica si un polímero adicional está presente, tal polímero es un polímero portador para aditivos y, por consiguiente no contribuye a las propiedades mejoradas de la composición polimérica reforzada con fibra reivindicada.

De acuerdo con esto en una modalidad específica la composición polimérica reforzada con fibra consiste de
20 polipropileno (PP), de polipropileno modificado polar (PMP), de fibras de carbono (CF), y de manera opcional al menos de un aditivo, el cual podría contener cantidades bajas de un material portador polimérico. Sin embargo este material portador polimérico no es mayor que 10 % en peso, preferentemente no es mayor que 5 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, presente en la composición polimérica reforzada con fibra.

Por lo tanto la presente invención está especialmente dirigida a una composición polimérica reforzada con fibra que
25 comprende

(a) desde 65 hasta 98.9 % en peso, más preferentemente desde 70 hasta 95 % en peso, aún más preferentemente desde 80 hasta 93 % en peso, como desde 85 hasta 92 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);

30 (b) desde 1 hasta 10 % en peso, más preferentemente desde 1.5 hasta 8 % en peso, aún más preferentemente desde 2 hasta 7 % en peso, como desde 3 hasta 6 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF); y

(c) desde 0.1 hasta 10 % en peso, más preferentemente desde 1 hasta 8 % en peso, aún más preferentemente desde 3 hasta 7 % en peso, como desde 4 hasta 6 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como un agente de unión, en donde el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares en una cantidad desde 1 hasta 5 % en
35 peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP).

Por ejemplo, la presente invención está dirigida a una composición polimérica reforzada con fibra que consiste de

40 (a) desde 65 hasta 98.9 % en peso, más preferentemente desde 70 hasta 95 % en peso, aún más preferentemente desde 80 hasta 93 % en peso, como desde 85 hasta 92 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);

(b) desde 1 hasta 10 % en peso, más preferentemente desde 1.5 hasta 8 % en peso, aún más preferentemente desde 2 hasta 7 % en peso, como desde 3 hasta 6 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF);

45 (c) desde 0.1 hasta 10 % en peso, más preferentemente desde 1 hasta 8 % en peso, aún más preferentemente desde 3 hasta 7 % en peso, como desde 4 hasta 6 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como un agente de unión, en donde el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares en una cantidad desde 1 hasta 5 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP), y

50 (d) hasta 20 % en peso, más preferentemente desde 0.1 hasta 10 % en peso, aún más preferentemente desde 0.1 hasta 5 % en peso, aún más preferentemente desde 0.1 hasta 2 % en peso, como desde 0.1 hasta 0.5 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, al menos de un aditivo.

El término "aditivo" también abarca aditivos que se proporcionan como un lote maestro que contiene el material portador polimérico como se describió anteriormente. Sin embargo, el término "aditivo" no cubre agentes de nucleación, por ejemplo agentes de nucleación α . Los aditivos típicos son depuradores de ácidos, antioxidantes tales como el antioxidante fenólico (AO) y un estabilizador de la luz de amina impedida (HALS), colorantes, pigmentos tales como talco, agentes antirayadura, agentes dispersantes y portadores.

El término "al menos un" aditivo en el sentido de la presente invención significa que el aditivo comprende, preferiblemente que consiste de, uno o más aditivo(s).

En una modalidad de la presente invención, al menos un aditivo comprende, preferiblemente consiste de, un aditivo. Alternativamente, al menos un aditivo comprende, preferiblemente consiste de, una mezcla de dos o más aditivos. Por ejemplo, al menos un antioxidante comprende, preferiblemente consiste de, una mezcla de dos o tres antioxidantes.

Preferiblemente, al menos un aditivo comprende, más preferiblemente consiste de, una mezcla de dos o más aditivos.

En una modalidad, la composición polimérica reforzada con fibra comprende talco y opcionalmente otros aditivos. Si la composición polimérica reforzada con fibra comprende talco, el talco está presente preferiblemente en una cantidad de 0.1 a 2% en peso, más preferiblemente de 0.1 a 0.5 % en peso y aún más preferiblemente de 0.3 a 0.5 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra. El talco tiene preferiblemente un tamaño de partícula típicamente usado en esta área. Por ejemplo, el talco tiene un tamaño promedio de partícula d50 en el intervalo de 0.1 a 5 μm , preferiblemente de 0.5 a 4.5 μm , más preferiblemente de 1 a 4 μm y aún más preferiblemente de 1.5 a 3.5 μm . De manera adicional o alternativa, el talco tiene un tamaño de partícula d99 en el intervalo de 5 a 25 μm , preferiblemente de 8 a 20 μm , más preferiblemente de 9 a 18 μm y aún más preferiblemente de 10 a 15 μm . Tal talco como aditivo en las composiciones poliméricas está disponible de una gran variedad de fuentes, por ejemplo, de IMI-Fabi, Italia.

En el sentido de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como el tamaño de partícula promedio en peso d50, a menos que se indique de otra manera. El valor de d50 es, por lo tanto, el tamaño promedio de partícula en peso, es decir, el 50 % en peso de todos los granos son más grandes y el 50 % en peso restante de los granos más pequeños que este tamaño de partícula. Para determinar el valor del tamaño de partícula promedio d50 ponderado, se puede usar un método de Sedigraph, es decir, el método de sedimentación.

Además, la composición polimérica reforzada con fibra contiene preferiblemente un agente de nucleación α . Aún más preferentemente, la presente composición polimérica reforzada con fibra está libre de agentes de nucleación β . Por consiguiente, el agente de nucleación se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de:

(i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo el benzoato de sodio o terc-butilbenzoato de aluminio, y

(ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo de C1-C8, tales como metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 di(metilbencilideno)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol, y

(iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo fosfato de 2,2'-metilen-bis(4,6,-di-terc-butilfenilo) sódico o aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato], y

(iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, y

(v) mezclas de los mismos.

Preferiblemente, la composición polimérica reforzada con fibra contiene como agente de nucleación un polímero de vinilcicloalcano y/o un polímero de vinilalcano.

Tales aditivos y agentes de nucleación están generalmente disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel.

Preferiblemente, la composición polimérica reforzada con fibra tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C, 2.16 kg) medida según ISO 1133 de no más de 75 g/min, preferiblemente en el intervalo de 1 a 75 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 60 g/10min, como en el intervalo de 5 a 50 g/10min.

En una modalidad preferida, la composición de polímero reforzado con fibra tiene

(a) una densidad igual o inferior a 0.985 g/cm³, más preferentemente en el intervalo de 0.800 g/cm³ a 0.985 g/cm³,

más preferentemente en el intervalo de 0.850 g/cm³ a 0.970 g/cm³, como en el intervalo de 0.900 g/cm³ a 0.960 g/cm³; y/o

(b) un módulo de tracción según ISO 527-2 de al menos 2500 MPa, más preferiblemente de al menos 2600 MPa, aún más preferiblemente de al menos 2800 MPa, como en el intervalo de 3500 MPa a 4500 MPa; y/o

- 5 (c) una resistencia a la tracción según ISO 527-2 de al menos 20 MPa, más preferentemente en el intervalo de 20 a 100 MPa, más preferentemente en el intervalo de 40 a 90, como en el intervalo de 55 MPa a 80 MPa.

Por ejemplo, la composición de polímero reforzado con fibra tiene

- 10 (a) una densidad igual o inferior a 0.985 g/cm³, más preferentemente en el intervalo de 0.800 g/cm³ a 0.985 g/cm³, más preferentemente en el intervalo de 0.850 g/cm³ a 0.970 g/cm³, como en el intervalo de 0.900 g/cm³ a 0.960 g/cm³; o

(b) un módulo de tracción según ISO 527-2 de al menos 2500 MPa, más preferiblemente de al menos 2600 MPa, aún más preferiblemente de al menos 2800 MPa, como en el intervalo de 3500 MPa a 4500 MPa; o

(c) una resistencia a la tracción según ISO 527-2 de al menos 20 MPa, más preferentemente en el intervalo de 20 a 100 MPa, más preferentemente en el intervalo de 40 a 90, como en el intervalo de 55 MPa a 80 MPa.

- 15 Alternativamente, la composición polimérica reforzada con fibra tiene

(a) una densidad igual o inferior a 0.985 g/cm³, más preferentemente en el intervalo de 0.800 g/cm³ a 0.985 g/cm³, más preferentemente en el intervalo de 0.850 g/cm³ a 0.970 g/cm³, como en el intervalo de 0.900 g/cm³ a 0.960 g/cm³; y

- 20 (b) un módulo de tracción según ISO 527-2 de al menos 2500 MPa, más preferiblemente de al menos 2600 MPa, aún más preferiblemente de al menos 2800 MPa, como en el intervalo de 3500 MPa a 4500 MPa; y

(c) una resistencia a la tracción según ISO 527-2 de al menos 20 MPa, más preferentemente en el intervalo de 20 a 100 MPa, más preferentemente en el intervalo de 40 a 90, como en el intervalo de 55 MPa a 80 MPa.

- 25 Además, la presente invención también se refiere a un proceso para la preparación de la composición polimérica reforzada con fibra como se describió anteriormente y como se describirá con más detalle posteriormente, que comprende las etapas de agregar

(a) el polipropileno (PP);

(b) las fibras de carbono (CF);

(c) el polipropileno modificado polar (PMP);

(d) de manera opcional al menos un aditivo;

- 30 a un extrusor y extruir la misma para obtener la composición polimérica reforzada con fibra.

La composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con la invención se puede componer y granular utilizando cualquiera de las variedades de máquinas de composición y de mezclado y los métodos bien conocidos y comúnmente utilizados en la técnica de la composición de la resina. Sin embargo, se prefiere utilizar un método de combinación y de mezclado que no afecte las dimensiones de la fibra de carbono.

- 35 Para mezclar los componentes individuales de la presente composición se puede utilizar un aparato de composición o de mezclado convencional, por ejemplo un mezclador de Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, un co-amasador de Buss o un extrusor de doble tornillo. Los materiales poliméricos recuperados del extrusor/mezclador generalmente están en la forma de gránulos. Estos gránulos preferentemente son procesados entonces de manera adicional, por ejemplo por medio del moldeo por inyección para generar artículos y productos de la composición de la invención.
- 40

En lo siguiente los componentes individuales de la composición polimérica reforzada con fibra se describen con más detalle.

El polipropileno (PP)

- 45 La composición polimérica reforzada con fibra debe comprender un componente polimérico. Para lograr propiedades mecánicas bien balanceadas tal como valores aumentados de la rigidez y del impacto a baja densidad, el polímero debe contener un polipropileno específico. Se pueden lograr inter alia buenos valores de densidad

debido a la presencia de un polipropileno (PP). Preferentemente, un polipropileno (PP) que tiene un peso molecular elevado.

En la presente invención el término "polipropileno (PP)" abarca los homopolímeros de propileno y/o los copolímeros de propileno.

- 5 Además, el término "copolímero de propileno" abarca los copolímeros aleatorios de propileno, los polímeros heterofásicos y mezclas de los mismos.

10 Como ya es conocido por la persona con experiencia en la técnica, el copolímero de propileno aleatorio es diferente del polipropileno heterofásico que es un copolímero de propileno que comprende un componente de la matriz del homocopolímero o de copolímero aleatorio de propileno (1) y un componente de copolímero elastomérico (2) de propileno con uno o más copolímeros de etileno y de alfa-olefina de C4-C8, en donde el componente de copolímero elastomérico (amorfo) (2) se dispersa en el polímero de la matriz del homocopolímero o de copolímero aleatorio de propileno (1).

15 En una modalidad de la presente invención, el polipropileno (PP) que está presente en la composición polimérica reforzada con fibra es un homopolímero de propileno (H-PP1) y/o un copolímero de propileno (C-PP1). Por ejemplo, la composición polimérica reforzada con fibra comprende un homopolímero de propileno (H-PP1) y un copolímero de propileno (C-PP1). De manera alternativa, la composición polimérica reforzada con fibra comprende un homopolímero de propileno (H-PP1) o un copolímero de propileno (C-PP1).

En una modalidad específica, la composición polimérica reforzada con fibra comprende un copolímero de propileno (C-PP1), preferiblemente un copolímero de propileno heterofásico (HECO), como el polipropileno (PP).

- 20 En otra modalidad específica, la composición polimérica reforzada con fibra comprende un homopolímero de propileno (H-PP1) y un copolímero de propileno (C-PP1), preferiblemente un copolímero de propileno heterofásico (HECO), como el polipropileno (PP).

En una modalidad específica adicional, la composición polimérica reforzada con fibra comprende un homopolímero de propileno (H-PP1) como el polipropileno (PP).

- 25 Se prefiere que el polipropileno (PP) tenga una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C, 2.16 kg) medida de acuerdo con ISO 1133 de no más de 100 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 2 a 50 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 5 a 30 g/10 min, como en el intervalo de 10 a 25 g/10 min.

De manera adicional o alternativa, el polipropileno (PP) tiene una temperatura de fusión T_m de al menos 130 °C, como en el intervalo de 130 a 170 °C.

- 30 Por ejemplo, el polipropileno (PP) tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C, 2.16 kg) medida de acuerdo con ISO 1133 de no más de 100 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 2 a 50 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 5 a 30 g/10 min, como en el intervalo de 10 a 25 g/10 min, o una temperatura de fusión T_m de al menos 130 °C, como en el intervalo de 130 a 170 °C.

- 35 De manera preferente, el polipropileno (PP) tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C, 2.16 kg) medida de acuerdo con ISO 1133 de no más de 100 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 2 a 50 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 5 a 30 g/10 min, como en el intervalo de 10 a 25 g/10 min, y una temperatura de fusión T_m de al menos 130 °C, como en el intervalo de 130 a 170 °C.

En lo siguiente, el polipropileno (PP) que es parte de la composición polimérica reforzada con fibra será definido con más detalle.

- 40 En una modalidad, la composición polimérica reforzada con fibra comprende un homopolímero de propileno (H-PP1).

45 La expresión del homopolímero de propileno como se utiliza de principio a fin en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, de más de 99.5 % en peso, aún más preferentemente al menos de 99.7 % en peso, como al menos de 99.8 % en peso, de unidades de propileno. En una modalidad preferida solamente las unidades de propileno en el homopolímero de propileno son detectables.

- 50 En una modalidad preferida, se logra una buena rigidez debido a la presencia de un homopolímero de propileno (H-PP1) con un peso molecular moderadamente elevado. De acuerdo con esto se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP1) tenga una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C, 2.16 kg) medida de acuerdo con ISO 1133 de no más de 100 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 2.0 a 50 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 5.0 a 30 g/10 min, como en el intervalo de 8.0 a 25 g/10 min.

De manera adicional o alternativa, el homopolímero de propileno (H-PP1) tiene una temperatura de fusión T_m de al menos 140 °C, preferentemente en el intervalo de 140 a 170 °C, más preferentemente en el intervalo de 150 a 170 °C, como en el intervalo de 155 a 170 °C.

5 De manera preferente, el homopolímero de propileno (H-PP1) tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C, 2.16 kg) medida de acuerdo con ISO 1133 de no más de 100 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 2.0 a 50 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 5.0 a 30 g/10 min, como en el intervalo de 8.0 a 25 g/10 min; y una temperatura de fusión T_m de al menos 140 °C, preferentemente en el intervalo de 140 a 170 °C, más preferentemente en el intervalo de 150 a 170 °C, como en el intervalo de 155 a 170 °C.

10 El homopolímero de propileno (H-PP1) presenta preferentemente una baja cantidad de sustancias solubles en frío de xileno (XCS), es decir de < 4.0 % en peso, preferentemente en el intervalo de 0.1 a 4.0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 0.1 a 3.0 % en peso y aún más preferentemente en el intervalo de 0.1 a 2.5 % en peso.

15 El homopolímero de propileno (H-PP1) es preferentemente un homopolímero de propileno isotáctico. De acuerdo con esto, se apreciará que el homopolímero de propileno (H-PP1) tiene una concentración de la pentada isotáctica bastante elevada, es decir mayor que 90 % mol, más preferentemente mayor que 92 % mol, aún más preferentemente mayor que 93 % mol y todavía más preferentemente mayor que 95 % mol, como mayor que 97 % mol.

El homopolímero de propileno (H-PP1) es como se estableció en la técnica y está disponible comercialmente. Un homopolímero de propileno adecuado es por ejemplo Bormed HF955MO de Borealis AG.

20 De manera adicional o alternativa, el polipropileno (PP) es un copolímero de propileno (C-PP1).

El término "copolímero de propileno (C-PP1)" abarca los copolímeros de propileno aleatorios (RC-PP1), así como estructuras complejas, como sistemas heterofásicos. Preferentemente el copolímero de propileno (C-PP1) es un copolímero de propileno heterofásico (HECO).

25 El término "copolímero de propileno aleatorio" denota un copolímero de unidades de monómero y unidades de comonómero de propileno, en el cual las unidades de comonómero están distribuidas de manera aleatoria en la cadena polimérica. Por consiguiente, un copolímero aleatorio es diferente de un copolímero heterofásico que comprende una fase de matriz y una fase elastomérica dispersada en la misma, como se describirá con detalle posteriormente. De acuerdo con esto, el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) no contiene una fase de polímero elastomérico dispersada en el mismo, es decir es monofásico y tiene solo una temperatura de transición vítrea. Sin embargo, el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) puede ser la fase de matriz de un copolímero de propileno heterofásico (HECO). La presencia de segundas fases o las así llamadas inclusiones son por ejemplo visibles por medio de la microscopía de alta resolución, como la microscopía electrónica o la microscopía de fuerza atómica, o por medio de un análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). De manera específica en el DMTA, la presencia de una estructura multifásica se puede identificar por la presencia al menos de dos temperaturas de transición vítrea distintas.

Por consiguiente, el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) preferentemente comprende, preferentemente consiste de, unidades derivadas de

(i) propileno y

40 (ii) etileno y/o al menos una α -olefina de C4 a C20, preferentemente al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste de etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno, más preferentemente del etileno y/o 1-buteno, aún más preferentemente es el etileno.

45 De acuerdo con esto, el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) puede comprender unidades derivadas de propileno, etileno y opcionalmente al menos otra α -olefina de C4 a C10. En una modalidad de la presente invención, el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) comprende unidades derivadas de propileno, etileno y opcionalmente al menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste de una α -olefina de C4, una α -olefina de C5, una α -olefina de C6, una α -olefina de C7, una α -olefina de C8, una α -olefina de C9 y una α -olefina de C10. Más preferentemente el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) comprende unidades derivadas de propileno, etileno y opcionalmente al menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, en donde se prefieren el 1-buteno y 1-hexeno. Se prefiere en particular que el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) consista de unidades derivadas de propileno y de etileno. De manera preferente, las unidades derivables de propileno constituyen la parte principal del copolímero de propileno (C-PP1), es decir al menos 80 % en peso, más preferentemente al menos de 85 % en peso, aún más preferentemente de 80 a 99.5 % en peso, todavía más preferentemente de 85 a 99.5 % en peso, incluso más preferentemente de 90 a 99.2 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1).

De acuerdo con esto, la cantidad de unidades derivadas de α -olefinas de C2 a C20 diferentes del propileno en el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) está en el intervalo de 0.5 a 20 % en peso, más preferentemente de 0.5 a 15 % en peso, aún más preferentemente de 0.8 a 10 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1). Se apreciará en particular que la cantidad de etileno en el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1), en particular en el caso de que el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) comprenda solamente unidades derivables de propileno y de etileno, está en el intervalo de 0.5 a 15 % en peso, preferentemente de 0.8 a 10 % en peso, más preferentemente de 0.8 a 8.0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1).

De manera adicional, se apreciará que el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) tiene una temperatura de fusión T_m al menos de 130 °C, preferentemente en el intervalo de 130 a 160 °C, más preferentemente en el intervalo de 135 a 158 °C, como en el intervalo de 140 a 155 °C.

Con respecto a la velocidad de flujo del material fundido MFR_2 (230 °C), se apreciará que el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) tiene preferentemente una velocidad de flujo del material fundido MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 de no más de 100 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 2.0 a 50 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 5.0 a 30 g/10 min, como en el intervalo de 8.0 a 25 g/10 min.

En una modalidad específica de la presente invención, el polipropileno (PP) es un copolímero de propileno heterofásico (HECO) o una mezcla de un copolímero de propileno heterofásico (HECO) y un homopolímero de propileno (H-PP1) y/o un copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1), más preferentemente el polipropileno (PP) es un copolímero de propileno heterofásico (HECO) o una mezcla de un copolímero de propileno heterofásico (HECO) y un homopolímero de propileno (H-PP1).

De manera preferente el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende

- a) una matriz del polipropileno (M-HECO), y
- b) un copolímero de propileno elastomérico (E).

La expresión "heterofásico" indica que el copolímero elastomérico (E) preferentemente está dispersado (finamente) al menos en la matriz del polipropileno (M-HECO) del copolímero de propileno heterofásico (M-HECO). En otras palabras el copolímero elastomérico (E) forma inclusiones en la matriz del polipropileno (M-HECO). Por consiguiente, la matriz del polipropileno (M-HECO) contiene inclusiones dispersadas (finamente) que no son parte de la matriz y las inclusiones contienen el copolímero elastomérico (E). El término "inclusión" de acuerdo con esta invención preferentemente indicará que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (M-HECO), las inclusiones son por ejemplo visibles por medio de la microscopía de alta resolución, como la microscopía electrónica o la microscopía de barrido de fuerza atómica. Además, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende preferentemente como componentes poliméricos solamente la matriz del polipropileno (M-HECO) y el copolímero elastomérico (E). En otras palabras el copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede contener aditivos adicionales pero ningún otro polímero en una cantidad que exceda 5 % en peso, más preferentemente que exceda 3 % en peso, como que exceda 1 % en peso, basado en el copolímero de propileno heterofásico total (HECO), más preferentemente basado en los polímeros presentes en el copolímero de propileno heterofásico (HECO). Un polímero adicional que puede estar presente en tales cantidades bajas es un polietileno que es un producto de la reacción obtenido por la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO). De acuerdo con esto, se apreciará en particular que un copolímero de propileno heterofásico (HECO) como se define en la presente invención contiene solamente una matriz del polipropileno (M-HECO), un copolímero elastomérico (E) y opcionalmente un polietileno en cantidades como se mencionó en este párrafo.

El copolímero elastomérico (E) es preferentemente un copolímero de propileno elastomérico (E1).

Como se explicó anteriormente un copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende una matriz del polipropileno (M-HECO) en la cual el copolímero elastomérico (E), tal como el copolímero de propileno elastomérico (E1), está dispersado.

La matriz del polipropileno (M-HECO) puede ser un homopolímero de propileno (H-PP2) o un copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2).

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

La matriz del polipropileno (M-HECO) que es un homopolímero de propileno (H-PP2) tiene un contenido soluble en frío de xileno bastante bajo (XCS), es decir de no más de 3.5 % en peso, preferentemente de no más de 3.0 %, como de no más de 2.6 % en peso, basado en el peso total de la matriz del polipropileno (M-HECO). Por consiguiente, un intervalo preferido es de 0.5 a 3.0 % en peso, más preferentemente de 0.5 a 2.5 % en peso, basado en el peso total del homopolímero de propileno (H-PP2).

En una modalidad de la presente invención, la matriz del polipropileno (M-HECO) es un homopolímero de propileno (H-PP2) que tiene velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) desde 2.0 hasta 700 g/10 min, más preferentemente desde 4.0 hasta 400 g/10 min, aún más preferentemente desde 15.0 hasta 200 g/10 min y todavía más preferentemente desde 20.0 hasta 100 g/10 min.

5 Si la matriz del polipropileno (M-HECO) es un copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2), el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2) preferentemente comprende, preferentemente consiste de, unidades derivadas de

(i) propileno y

(ii) etileno y/o al menos una α -olefina de C4 a C20, preferentemente al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste de etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno, más preferentemente etileno y/o 1-buteno, aún más preferentemente etileno.

De acuerdo con esto, el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2) puede comprender unidades derivadas de (i) propileno y (ii) etileno y/o al menos una α -olefina de C4 a C8. En una modalidad de la presente invención el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2) comprende unidades derivadas de (i) propileno y (ii) al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Se prefiere en particular que el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2) consista de unidades derivadas de propileno y de etileno. De manera preferente, las unidades derivables de propileno constituyen la parte principal del copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2), es decir al menos 92 % en peso, preferentemente al menos de 95 % en peso, más preferentemente al menos de 98 %, aún más preferentemente de 92 a 99.5 % en peso, todavía más preferentemente de 95 a 99.5 % en peso, incluso más preferentemente de 98 a 99.2 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2).

Además, se apreciará que el contenido soluble en frío de xileno (XCS) de la matriz del polipropileno (M-HECO) que es un copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2) es bastante bajo. De acuerdo con esto, el copolímero de propileno (C-PP2) tiene preferentemente una fracción soluble en frío de xileno (XCS) medida de acuerdo con ISO 6427 (23 °C) de no más de 14 % en peso, más preferentemente de no más de 13 %, aún más preferentemente de no más de 12 % en peso, como de no más de 11.5 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno (C-PP2).

Por consiguiente, un intervalo preferido es de 1 a 14 % en peso, más preferentemente de 1.0 a 13 % en peso, aún más preferentemente de 1.2 a 11 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno (C-PP2).

En una modalidad de la presente invención, el copolímero de propileno aleatorio (C-PP2) tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) desde 2.0 hasta 700 g/10 min, más preferentemente desde 4.0 hasta 400 g/10 min, aún más preferentemente desde 15.0 hasta 200 g/10 min y todavía más preferentemente desde 20.0 hasta 100 g/10 min.

El segundo componente del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el copolímero elastomérico (E). Como se mencionó anteriormente el copolímero elastomérico (E) es preferentemente un copolímero de propileno elastomérico (E1). En lo siguiente, ambos elastómeros se definen de manera más precisa.

De manera preferente el copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende unidades derivadas de (i) propileno y (ii) etileno y/o α -olefinas de C4 a C20, preferentemente de (i) propileno y (ii) seleccionado del grupo que consiste de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. De manera preferente el contenido de propileno en el copolímero de propileno elastomérico (E1) es al menos de 40 % en peso, más preferentemente al menos de 45 % en peso. Por consiguiente en una modalidad preferida el copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende de 40.0 a 85.0 % en peso, más preferentemente de 45.0 a 80 % en peso, de unidades derivables de propileno. Los comonomeros presentes en el copolímero de propileno elastomérico (E1) son preferentemente el etileno y/o las α -olefinas de C4 a C20, como el etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En una modalidad específica el copolímero de propileno elastomérico (E1) es un polímero de propileno-etileno. En una modalidad de la presente invención, el copolímero de propileno elastomérico (E1) es un caucho de etileno propileno (EPR1) con las cantidades dadas en este párrafo.

De manera preferente, la cantidad de copolímero elastomérico (E), como del copolímero de propileno elastomérico (E1), dentro del copolímero de propileno heterofásico (HECO) varía desde 15 hasta 45 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 20 a 40 %, como en el intervalo de 25 a 35 % en peso.

La viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es preferentemente moderada. De acuerdo con esto, se apreciará que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está por debajo de 3.3 dl/g, más preferentemente por debajo de 3.1 dl/g, y aún más preferentemente por debajo de 3.0 dl/g. Aún más preferentemente la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 1.5 a 3.3 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 2.0 a 3.1 dl/g,

aún más preferentemente de 2.2 a 3.0 dl/g.

Es especialmente preferido que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprenda un homopolímero de propileno (H-PP2) como la matriz del polipropileno (M-HECO) y un caucho de etileno propileno (EPR1) como el copolímero de propileno elastomérico (E1).

- 5 De manera preferente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una velocidad de flujo del material fundido MFP2 (230 °C) de no más de 100 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 2 a 50 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 5.0 a 30 g/10 min, como en el intervalo de 8.0 a 25 g/10 min.

En una modalidad, la presente composición polimérica reforzada con fibra comprende un copolímero de propileno heterofásico (HECO) como polipropileno (PP).

- 10 En otra modalidad, la presente composición polimérica reforzada con fibra comprende un copolímero de propileno heterofásico (HECO) y un homopolímero de propileno (H-PP1) como el polipropileno (PP).

- En este caso, se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y el homopolímero de propileno (H-PP1) están presentes en la presente composición polimérica reforzada con fibra en una relación en peso específica para asegurar propiedades mecánicas bien equilibradas a baja densidad. En particular, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) y el homopolímero de propileno (H-PP1) están presentes en la presente composición polimérica reforzada con fibras en una relación en peso que varía de 3:1 a 1:3, más preferiblemente de 2:1 a 1:2, tal como de aproximadamente 1:1.
- 15

- En otra modalidad, especialmente si se requiere una rigidez muy alta en lugar de un funcionamiento de alta resistencia al impacto, la presente composición polimérica reforzada con fibra comprende un homopolímero de propileno (H-PPPI) solamente como el polipropileno (PP).
- 20

El polipropileno (PP) puede comprender un agente de nucleación que es preferentemente un agente de nucleación polimérico, más preferentemente un agente de alfa-nucleación, por ejemplo un agente de alfa-nucleación polimérico.

- El contenido de agente de (alfa)-nucleación del polipropileno (PP), o de uno de sus componentes, preferentemente del polipropileno (PP), es preferentemente de hasta 5.0 % en peso. En una modalidad preferida, el polipropileno (PP) o uno de sus componentes, preferentemente del polipropileno (PP), contiene no más de 3000 ppm, más preferentemente de 1 a 2000 ppm de un agente de (a)-nucleación, en particular seleccionado del grupo que consiste de dibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 dibencilidenosorbitol), derivados de dibencilidenosorbitol, preferentemente dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 di(metilbencilideno)sorbitol) o derivados de nonitol sustituidos, tales como el 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano y mezclas de los mismos.
- 25
- 30

- En una modalidad preferida el polipropileno (PP) o uno de sus componentes contiene un vinilcicloalcano, como el vinilciclohexano (VCH), un polímero y/o un polímero de vinilalcano, como el agente de alfa-nucleación preferible. De manera preferente en esta modalidad el polipropileno (PP) contiene un vinilcicloalcano, como el vinilciclohexano (VCH), un polímero y/o un polímero de vinilalcano, preferentemente el vinilciclohexano (VCH).
- 35

El agente de nucleación se puede introducir como un lote maestro. De manera alternativa algunos de los agentes de alfa-nucleación como se definen en la presente invención, también se pueden introducir por medio de la tecnología de BNT como se describirá posteriormente.

- El agente de nucleación se puede introducir al polipropileno (PP) o a uno de sus componentes, por ejemplo durante el proceso de polimerización del polipropileno (PP) o uno de sus componentes o se puede incorporar al copolímero de propileno en la forma de un lote maestro (MB) junto con, por ejemplo, un polímero portador.
- 40

- En el caso de la modalidad de una incorporación del lote maestro (MB), el lote maestro (MB) contiene un agente de nucleación, que es preferentemente un agente de nucleación polimérico, más preferentemente un agente de alfa-nucleación, aún más preferentemente un vinilcicloalcano, como el vinilciclohexano (VCH), un polímero y/o un polímero de vinilalcano, preferentemente el polímero de vinilciclohexano (VCH), como se definió anteriormente o como se definirá posteriormente, en una cantidad de no más de 500 ppm, más preferentemente de 1 a 200 ppm, y aún más preferentemente de 5 a 100 ppm, basado en el peso del lote maestro (MB) (100 % en peso). En esta modalidad, más preferentemente, el lote maestro (MB) está presente en una cantidad de no más de 10.0 % en peso, más preferentemente de no más de 5.0 % en peso y aún más preferentemente de no más de 3.5 % en peso, con la cantidad preferida del lote maestro (MB) que es de 1.5 a 3.5 % en peso, basado en la cantidad total de polipropileno (PP). Más preferentemente, el lote maestro (MB) comprende, preferentemente consiste del homopolímero o copolímero, preferentemente el homopolímero, de propileno que ha sido nucleado de acuerdo con la tecnología de BNT como se describirá posteriormente.
- 45
- 50

Se prefiere que el agente de nucleación sea introducido al polipropileno (PP) durante el proceso de polimerización de uno de los componentes del polipropileno (PP). El agente de nucleación se introduce preferentemente al polipropileno (PP) o a uno de sus componentes polimerizando primero el compuesto de vinilo definido anteriormente, preferentemente el vinilcicloalcano, como se definió anteriormente o como se definirá posteriormente, en la presencia de un sistema de catalizador que comprende un componente de catalizador sólido, preferentemente un componente de catalizador de Ziegler Natta sólido, un co-catalizador y un donador externo opcional, y la mezcla de la reacción obtenida del polímero del compuesto de vinilo, preferentemente el polímero de vinilciclohexano (VCH), y el sistema de catalizador se utiliza entonces para producir el polipropileno (PP) o uno de sus componentes. La incorporación anterior del agente de nucleación polimérico al polipropileno (PP) durante la polimerización del copolímero de propileno se denomina aquí como la tecnología de BNT tal como se describirá posteriormente.

La mezcla de la reacción obtenida es referida aquí posteriormente de manera intercambiable como el sistema de catalizador modificado.

De manera preferente el vinilcicloalcano es un polímero de vinilciclohexano (VCH) que se introduce en el copolímero de propileno por medio de la tecnología de BNT.

Más preferentemente en esta modalidad preferida, la cantidad de vinilcicloalcano, como el vinilciclohexano (VCH), un polímero y/o un polímero de vinilalcano, más preferentemente de polímero de vinilciclohexano (VCH), en el polipropileno (PP), o de uno de sus componentes, preferentemente del polipropileno (PP), no es de más de 500 ppm, más preferentemente de 1 a 200 ppm, aún más preferentemente de 5 a 100 ppm.

Con respecto a la tecnología de BNT se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y particularmente WO 00/68315. De acuerdo con esta tecnología, un sistema de catalizador, preferentemente un procatalizador de Ziegler-Natta, se puede modificar polimerizando un compuesto de vinilo en la presencia del sistema de catalizador, que comprende en particular el procatalizador de Ziegler-Natta especial, un donador externo y un co-catalizador, tal compuesto de vinilo tiene la fórmula:

$CH_2=CH-CHR_3R_4$

en donde R3 y R4 forman conjuntamente un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 elementos o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se utiliza para la preparación del polipropileno (PP) de acuerdo con esta invención. El compuesto de vinilo polimerizado actúa como un agente de alfa-nucleación. La relación en peso del compuesto de vinilo con respecto al componente de catalizador sólido en la etapa de modificación del catalizador es preferentemente de hasta 5 (5:1), preferentemente de hasta 3 (3:1), más preferentemente desde 0.5 (1:2) hasta 2 (2:1). El compuesto de vinilo más preferido es el vinilciclohexano (VCH).

Las fibras de carbono (CF)

Se apreciará que la composición polimérica reforzada con fibra tendrá propiedades mecánicas bien balanceadas tales como valores aumentados de la rigidez y del impacto. Para asegurar una excelente rigidez, la composición polimérica reforzada con fibra comprende fibras de carbono (CF). Por consiguiente, un componente esencial de la composición polimérica reforzada con fibra son las fibras de carbono (CF).

Las fibras de carbono (CF) utilizadas en la composición polimérica reforzada con fibra tienen preferentemente una longitud promedio desde 0.5 hasta 300 mm, más preferentemente desde 1.0 hasta 250 mm, por ejemplo desde 1.5 hasta 200 mm. Más preferentemente, las fibras de carbono (CF) utilizadas en la composición polimérica reforzada con fibra son preferentemente fibras de carbono sin fin (CF). Las fibras de carbono tienen preferentemente un diámetro promedio desde 2 hasta 30 μm , más preferentemente desde 3 hasta 25 μm y aún más preferentemente desde 5 hasta 20 μm .

De manera preferente, las fibras de carbono (CF) tienen una densidad desde 1.3 hasta 2.2 g/cm³, más preferentemente desde 1.4 hasta 2.1 g/cm³, aún más preferentemente de 1.5 a 1.9 g/cm³.

De manera preferente, las fibras de carbono (CF) están en la forma de una tela no tejida.

De manera preferente, la tela no tejida comprende al menos 50 % en peso de fibras de carbono (CF), más preferentemente al menos 65 % en peso de fibras de carbono, aún más preferentemente al menos 75 % en peso de fibras de carbono (CF) y todavía más preferentemente al menos 80 % en peso, basado en el peso total de la tela no tejida.

La tela no tejida de acuerdo con la invención puede comprender compuestos poliméricos tales como agentes de encolado y/o hilos de coser.

Se apreciará que la tela no tejida puede ser un material reciclado que puede contener compuestos adicionales además de las fibras de carbono preferidas, por ejemplo agentes de encolado, fibras de vidrio, hilos de coser en una cantidad menor, etc., dependiendo del primer uso propuesto.

5 En una modalidad, la tela no tejida está libre de materiales poliméricos. Las fibras de carbono no se considera que sean materiales poliméricos.

Si está presente, la cantidad de hilo de coser está normalmente dentro del intervalo de 0.25 a 10 % en peso, preferentemente dentro del intervalo de 0.5 a 7.5 % en peso y más preferentemente dentro del intervalo de 1.0 a 3.0 % en peso basado en el peso total de la tela no tejida. Los hilos de coser adecuados son por ejemplo las fibras de poliéster.

10 En una modalidad, las fibras de carbono (CF), preferentemente la tela no tejida, comprenden un agente de encolado para mejorar su humectación y su unión a la matriz del polímero. De manera preferente, las fibras de carbono (CF), preferentemente la tela no tejida, comprenden agentes de encolado en la superficie de las fibras. De manera preferente, las fibras de carbono (CF), preferentemente la tela no tejida, comprenden un agente de encolado seleccionado de las resinas de epoxi, resinas de epoxi modificadas con poliéter, poliuretano, polipropileno
15 injertado con amino-silano.

En una modalidad especialmente preferida, las fibras de carbono (CF), preferentemente la tela no tejida, comprenden una resina de epoxi, más preferentemente una resina de epoxi modificada con poliéter, como un agente de encolado. Un agente de encolado adecuado es, por ejemplo, Duroxy SEF 968w distribuido por Cytec. Los formadores de película, lubricantes, estabilizadores y agentes antiestáticos también pueden estar comprendidos en
20 el agente de encolado.

Usualmente la cantidad de tal agente de encolado es de 15% en peso o menos, más preferiblemente del 10% en peso o menos, y lo más preferiblemente de 7.5% en peso o menos, basado en el peso total de las fibras de carbono (CF), preferiblemente la tela no tejida.

25 La tela no tejida puede ser un material reciclado que puede contener estos (y posiblemente también otros) compuestos adicionales además de las fibras de carbono preferidas.

En el caso de que las fibras de carbono (CF) estén en la forma de una tela no tejida, la tela no tejida tiene preferiblemente la forma de una tira.

30 Por lo general, el ancho de la tira no es mayor que 300 mm. Preferiblemente, la tira tiene un ancho de 10 a 300 mm, preferiblemente una anchura de 25 a 250 mm y aún más preferiblemente una anchura de 40 a 200 mm. De manera adicional o alternativa, la tira tiene preferiblemente una longitud de al menos 50 cm, más preferiblemente de al menos 150 cm, y aún más preferiblemente de al menos 250 cm.

La tira puede tener la forma de un carrete. Por lo tanto, la duración no está particularmente limitada. Sin embargo, la longitud no está particularmente limitada, es decir, la tira puede ser una denominada "tira sin fin".

35 El peso promedio de la tela no tejida está preferiblemente dentro del intervalo de 100 a 1000 g/m², más preferiblemente dentro del intervalo de 150 a 800 g/m² y aún más preferiblemente dentro del intervalo de 250 a 650 g/m².

40 La tela no tejida se caracteriza además por un peso constante por área. Por lo tanto, la diferencia de peso entre dos secciones de la tela no tejida que tienen un área idéntica expresada como el cociente de la sección que tiene el mayor peso con respecto a la sección que tiene el menor peso está preferiblemente dentro del 10 %, más preferiblemente dentro del 5 %.

La preparación de la tela no tejida a partir de fibras de carbono (CF), por ejemplo materiales de vidrio textil, o un material reciclado que puede estar en la forma de una tira depositada, ya es bien conocida en la técnica. Los procesos adecuados son, por ejemplo, punzonado con agujas.

45 Preferiblemente, la tela no tejida tiene la forma de una tela no tejida, preferiblemente obtenida por punzonado con agujas.

50 Se aprecia que las fibras de carbono (CF) son preferiblemente las únicas fibras presentes en la presente composición polimérica reforzada con fibra. Por lo tanto, la composición polimérica reforzada con fibra está preferiblemente libre de fibras (F) que se seleccionan del grupo que comprende fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras minerales, fibras cerámicas y mezclas de las mismas. Más preferiblemente, la composición polimérica reforzada con fibra está libre de fibras (F) distintas de las fibras de carbono (CF).

En una modalidad, la composición polimérica reforzada con fibra está libre de las fibras (F) que tienen un diámetro

promedio de más de 15 μm , preferiblemente de más de 12 μm y aún más preferiblemente de más de 9 μm . De manera adicional o alternativa, la composición polimérica reforzada con fibra está libre de fibras (F) que tienen un diámetro promedio de menos de 2 μm , preferiblemente de menos de 3 μm y aún más preferiblemente de menos de 5 μm .

5 El polipropileno modificado polar (PMP) como un agente de unión

Con el fin de lograr una dispersión más fácil y más uniforme de las fibras de carbono (CF) en los componentes poliméricos que actúan en la composición polimérica reforzada con fibra como una matriz, la composición polimérica reforzada con fibra comprende un agente de unión específico.

El agente de unión de acuerdo con esta invención es un polipropileno modificado polar específico (PMP).

10 El polipropileno modificado polar (PMP) es preferiblemente un polipropileno que contiene grupos polares. En lo que sigue, el polipropileno se definirá con más precisión, el cual posteriormente se modificará hasta el polipropileno modificado polar (PMP) como se explica con detalle a continuación.

El polipropileno es preferiblemente un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno aleatorio, como un copolímero de (i) propileno y (ii) etileno y/o α -olefinas de C4 a C12, preferiblemente de (i) propileno y (ii) una α -olefina seleccionado del grupo que consiste de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Con respecto a la definición de "aleatorio", se hace referencia a la información provista anteriormente.

15 En una modalidad, el polipropileno modificado polar (PMP) es un copolímero de propileno aleatorio modificado, en donde tal copolímero de propileno aleatorio comprende etileno como la única unidad del comonomero.

Preferiblemente, las unidades derivables de propileno constituyen la parte principal del copolímero de propileno aleatorio, es decir, al menos 90.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 92.0 a 99.5 % en peso, aún más preferiblemente de 92.5 a 98.0 % en peso, aún más preferiblemente de 93.0 a 96.0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno. Por consiguiente, la cantidad de unidades derivadas de etileno y/o α -olefinas de C4 a C12, preferiblemente derivadas de etileno, en el copolímero de propileno aleatorio es cuando mucho del 10.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 8.0 % en peso, aún más preferiblemente de 2.0 a 7.5 % en peso, incluso más preferiblemente de 4.0 a 7.0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno aleatorio. Se aprecia en particular que el copolímero de propileno aleatorio solo comprende unidades derivables del propileno y etileno. Las cantidades del comonomero dadas en este párrafo pertenecen preferiblemente al copolímero de propileno aleatorio que no está modificado.

Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio tiene una temperatura de fusión T_m en el intervalo de 125 a 145 $^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente que varía de 128 a 140 $^{\circ}\text{C}$ y aún más preferiblemente que varía de 131 a 138 $^{\circ}\text{C}$. La temperatura de fusión dada en este párrafo es la temperatura de fusión del copolímero de propileno aleatorio no modificado.

De manera adicional o alternativa, el copolímero de propileno aleatorio, es decir el copolímero de propileno aleatorio no modificado, tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR_2 (230 $^{\circ}\text{C}$) medida según ISO 1133 en el intervalo de 1 a 30 g/10min, preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 10 g/10min, y aún más preferiblemente en el intervalo de 2 a 6 g/10min.

Se aprecia que el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de los grupos polares. En este contexto, se da preferencia al polipropileno modificado polar (PMP) que comprende grupos derivados de los compuestos polares, en particular seleccionados del grupo que consiste de anhídridos de ácido, ácidos carboxílicos, derivados de ácido carboxílico, aminas primarias y secundarias, compuestos de hidroxilo, oxazolinas y epóxidos y también compuestos iónicos.

Los ejemplos específicos de tales grupos polares son anhídridos cíclicos insaturados y sus diésteres alifáticos, y los derivados del diácido. En particular, se puede utilizar el anhídrido maleico y los compuestos seleccionados de maleatos de dialquilo lineales y ramificados de C1 a C10, fumaratos de dialquilo lineales y ramificados de C1 a C10, anhídrido itacónico, ésteres de dialquilo de ácido itacónico lineales y ramificados de C1 a C10, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y mezclas de los mismos.

En términos de estructura, el polipropileno modificado polar (PMP) se selecciona preferiblemente de copolímeros de injerto o de bloques, preferiblemente del polipropileno como se definió anteriormente, como el copolímero de propileno aleatorio definido anteriormente.

50 Preferiblemente, el polipropileno modificado polar (PMP), es decir, el agente de unión, es un polipropileno, como el copolímero de propileno aleatorio como se definió anteriormente en la sección "el propileno modificado polar (PMP) como agente de unión", injertado con tal grupo polar.

Se da preferencia particular al uso de un polipropileno, como el copolímero de propileno aleatorio como se definió anteriormente en la sección "el propileno modificado polar (PMP) como agente de unión", injertado con anhídrido maleico como el polipropileno modificado polar (PMP), es decir, el agente de unión.

5 En una modalidad, el polipropileno modificado polar (PMP) es un copolímero de propileno aleatorio como se definió anteriormente, injertado con anhídrido maleico. Así, en una modalidad específica preferida, el polipropileno modificado polar (PMP) es un copolímero de etileno-propileno aleatorio injertado con anhídrido maleico, más preferiblemente en donde el contenido de etileno basado en la cantidad total del copolímero de propileno-etileno aleatorio está en el intervalo de 2.0 a 7.5 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 4.0 a 7.0 % en peso.

10 Con el fin de conseguir la dispersión deseada de las fibras de carbono (CF) en los componentes de polímero, lo que garantiza que la composición polimérica reforzada con fibra proporcione las propiedades mecánicas bien equilibrados, tales como valores elevados de la rigidez y el impacto a baja densidad, se apreciará que el polipropileno modificado polar (PMP) comprende una cantidad de grupos que se derivan de grupos polares que es más alta que la utilizada comúnmente en los polipropilenos modificados polares considerados para los polipropilenos.

15 Las cantidades requeridas de grupos que se derivan de grupos polares en el polipropileno modificado polar (PMP) son por lo tanto de 0.5 a 5.0 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP). Preferiblemente, la cantidad de grupos que se derivan de los grupos polares en el polipropileno modificado polar (PMP) es de 1.5 a 4.0 % en peso, más preferiblemente de 2.0 a 3.0 % en peso, aún más preferiblemente de 2.0 a 2.8 % en peso, tal como del 2.2 al 2.4 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP).

20 Así, en una modalidad preferida específica, el polipropileno modificado polar (PMP) es un copolímero de propileno-etileno aleatorio injertado con anhídrido maleico, más preferiblemente en donde el contenido de etileno basado en la cantidad total del copolímero de propileno-etileno aleatorio está en el intervalo de 2.0 a 7.5 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 4.0 a 7.0 % en peso y/o la cantidad de grupos que se derivan del anhídrido maleico en el polipropileno modificado polar (PMP) es de 1.5 a 4.0 % en peso, más preferiblemente de 2.0 a 3.0 %
25 en peso, aún más preferiblemente de 2.0 a 2.8 % en peso, tal como del 2.2 al 2.4 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP).

Los valores preferidos del índice de flujo del material fundido MFI (170 °C; 1.2 kg) medidos de acuerdo con las definiciones generales de ISO 1133 para el polipropileno modificado polar (PMP) son de 10 a 150 g/10 min, como
30 en el intervalo de 30 a 120 g/10 min. Por ejemplo, el polipropileno modificado polar (PMP) tiene un índice de flujo del material fundido MFI (170 °C; 1.2 kg) medido de acuerdo con las definiciones generales de ISO 1133 de 50 a 100 g/10 min, de 60 a 80 g/10 minutos.

Los valores preferidos de la velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230°C, 2.16 kg) para el polipropileno modificado polar (PMP) son de 350 a 600 g/10 min, como en el intervalo de 400 a 550 g/10min.

35 De manera adicional o alternativa, se apreciará que el polipropileno modificado polar (PMP) tiene preferiblemente una temperatura de fusión T_m en el intervalo de 120 a 150 °C, más preferiblemente que varía de 125 a 145 °C y aún más preferiblemente varía de 130 a 140 °C.

El polipropileno modificado polar (PMP) se puede producir de una manera simple mediante un proceso de injerto de dos etapas que comprende una etapa sólida como primer paso y una etapa del material fundido como un segundo paso. Tales etapas del proceso son bien conocidas en la técnica.

40 El polipropileno modificado polar (PMP) es conocido en la técnica y está disponible comercialmente. Un ejemplo adecuado es SCONA TSPP 3598 GB de BYK.

En una modalidad, la composición polimérica reforzada con fibra comprende el polipropileno modificado polar (PMP) como se definió anteriormente como el único polipropileno modificado polar (PMP).

El artículo

45 La invención también se refiere a un artículo que comprende la composición polimérica reforzada con fibra según esta invención. Preferiblemente, el artículo comprende al menos 80 % en peso, como 80 a 99.9% en peso, más preferiblemente al menos 90 % en peso, como 90 a 99.9% en peso, aún más preferiblemente al menos 95 % en peso, como 95 a 99.9% en peso, de la composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con esta invención.
50 En una modalidad, el artículo consiste de la composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con esta invención.

Preferiblemente, el artículo es un artículo moldeado, preferiblemente un artículo moldeado por inyección o un artículo espumoso.

El artículo puede ser una parte de lavadoras o lavavajillas o artículos de automóviles, especialmente de interiores y exteriores de automóviles.

5 Los artículos automotrices preferidos se seleccionan del grupo que consiste de portadores de instrumentos, cubiertas, portadores estructurales, parachoques, guarniciones laterales, accesorios de escalones, paneles de carrocería, alerones, paneles de instrumentos, guarniciones interiores y similares.

Los artículos automotrices son típicamente artículos moldeados, preferiblemente artículos moldeados por inyección así como artículos espumosos. Preferiblemente, los artículos para automóviles, especialmente aquellos definidos en el párrafo anterior, son artículos moldeados por inyección.

10 La composición polimérica reforzada con fibra de la presente invención también puede usarse para la producción de artículos, preferiblemente artículos moldeados, más preferiblemente artículos moldeados por inyección así como artículos espumosos.

15 En un aspecto adicional, la presente invención también se refiere al uso de la composición polimérica reforzada con fibra de la presente invención para la producción de artículos, tales como partes de lavadoras o lavavajillas, así como artículos de automóviles, especialmente de interiores y exteriores de automóviles, como portadores de instrumentos, cubiertas, portadores estructurales, parachoques, guarniciones laterales, accesorios de escalones, paneles de carrocería, alerones, tableros de instrumentos, guarniciones interiores y similares.

A continuación, la invención se describe con más detalle.

Ejemplos

1. Definiciones/Métodos de medición

20 Las siguientes definiciones de los términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los ejemplos a continuación, a menos que se defina de otra manera.

Cuantificación de la microestructura por espectroscopía de RMN

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa se usa para cuantificar la isotacticidad y la regioregularidad de los homopolímeros de polipropileno.

25 Se registraron los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativos en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funciona a 400.15 y 100.62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sondeo de temperatura extendida de 10 mm optimizado en ^{13}C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los dispositivos neumáticos.

30 Para los homopolímeros de polipropileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg del material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque de calentamiento, el tubo para RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente para la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). La excitación estándar de pulso único se empleó utilizando el NOE y el esquema de desunión WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 8192 (8k) datos transitorios por espectro.

40 Los espectros cuantitativos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se procesaron, se integraron y las propiedades cuantitativas relevantes se determinaron a partir de las integrales utilizando programas informáticos patentados.

Para los homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos están referenciados internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21.85 ppm.

45 Se observaron las señales características correspondientes a los defectos de la región (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W.-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H.N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o el comonomero.

50 La distribución de tacticidad se cuantificó mediante la integración de la región de metilo entre 23.6-19.7 ppm corrigiendo para cualquier sitio no relacionado con las secuencias estereo de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

Específicamente, la influencia de los regiodefectos y del comonomero en la cuantificación de la distribución de la tacticidad se corrigió mediante la sustracción de los regiodefectos representativos e integrales del comonomero de las regiones integrales específicas de las secuencias estéreo.

- 5 La isotacticidad se determinó al nivel de la pentada y se informó como el porcentaje de las secuencias de las pentadas isotácticas (mmmm) con respecto a todas las secuencias de las pentadas:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todas las pentadas})$$

La presencia de regio-defectos de 2,1 eritro se indicó por la presencia de los dos sitios de metilo a 17.7 y 17.2 ppm y confirmada por otros sitios característicos. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

- 10 La cantidad de regio-defectos de 2,1 eritro se cuantificó utilizando la integral promedio de los dos sitios característicos de metilo a 17.7 y 17.2 ppm:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

- 15 La cantidad de 1,2 propeno insertado primario se cuantificó con base en la región de metilo con una corrección realizada para los sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para los sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

La cantidad total de propeno se cuantificó como la suma del propeno insertado primario y todos los otros regio-defectos presentes.

$$P_{total} = P_{12} + P_{21e}$$

- 20 El porcentaje molar de regio-defectos de 2,1-eritro se cuantificó con respecto a todo el propeno:

$$\% \text{ mol de } [21e] = 100 * (P_{21e} / P_{total})$$

Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno (como se describe en Cheng, H.N., Macromolecules 1984, 17, 1950) y se calculó la fracción del comonomero como la fracción de etileno en el polímero con respecto a todo el monómero en el polímero.

- 25 La fracción del comonomero se cuantificó usando el método de W-J. Wang y S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157, a través de la integración de señales múltiples a través de toda la región espectral en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método fue elegido por su naturaleza robusta y la capacidad de dar cuenta de la presencia de regio-defectos cuando sea necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de los contenidos de los comonomeros encontrados.

- 30 El porcentaje molar de la incorporación del comonomero se calculó a partir de la fracción molar.

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

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

El MFR₂ (190 °C) se midió de acuerdo con ISO 1133 (190 °C, 2.16 kg de carga).

El MFR (170 °C) se mide de acuerdo con las definiciones generales de ISO 1133 (170 °C, carga de 1.2 kg).

- 35 El análisis de DSC, la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía del material fundido (H_m), la temperatura de cristalización (T_c) y la entalpía de cristalización (H_c): medida por medio de una calorimetría de barrido diferencial (DSC) con un aparato de TA Instrument Q200 en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se ejecuta de acuerdo con ISO 11357 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calentamiento/enfriamiento/calentamiento con una velocidad de exploración de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225 °C. La temperatura de cristalización y la entalpía de cristalización (H_e) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y la entalpía del material fundido (H_m) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

La temperatura de transición vítrea T_g se determina por análisis mecánico dinámico de acuerdo con ISO 6721-7. Las mediciones se realizan en el modo de torsión en las muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm³) entre -100 °C y +150 °C con una tasa de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

- 45 La densidad de la composición del polímero se mide de acuerdo con ISO 1183-187. La preparación de la muestra se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con ISO 1872-2: 2007.

Materiales solubles en frío de xileno (XCS, % en peso): El contenido de los materiales solubles en frío de xileno (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 01-07-2005

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

5 Módulo de tracción; La resistencia a la tracción se mide de acuerdo con ISO 527-2 (velocidad de cruceta = 1 mm/min; 23 °C) utilizando muestras moldeadas por inyección como se describe en EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, grosor de 4 mm).

La resistencia al impacto con entalla de Charpy se determina de acuerdo con ISO 179 1eA a -20 y 23 °C mediante el uso de barras de prueba de 80x10x4 mm³ moldeadas por inyección conforme a EN ISO 1873-2.

10 El diámetro promedio de la fibra se determina de acuerdo con ISO 1888:2006(E), Método B, amplificación del microscopio de 1000.

2. Ejemplos

Los siguientes ejemplos inventivos IE1 a IE4 y los ejemplos comparativos CE1 a CE3 se prepararon por la composición en un extrusor de doble tornillo co-rotatorio (ZSK 40 de Coperion).

Se usaron los siguientes parámetros de proceso:

- 15 - producción de 100 kg/h
 - velocidad del tornillo de 100 - 150 rpm
 - temperaturas del barril de 250 °C
 - la placa de la matriz con agujeros de 5 mm, por lo que se abrieron 3 agujeros.

20 El polímero y los componentes diferentes de las fibras de carbono se alimentaron al extrusor y se amasaron en fase fundida en el cuarto barril del extrusor que consiste de tres bloques de amasado (dos veces por KB 45/5/40, seguido por un KB 45/5/20 LH) y un elemento de transporte manipulado a la izquierda. Las fibras de carbono se agregaron en el sexto barril con un alimentador lateral. Una segunda zona de amasado ubicada en el octavo barril que consiste de tres bloques de amasado (KB 45/5/20) se utilizó para distribuir las fibras de carbono homogéneamente. Además, se utilizaron dos elementos de TME (un TME 22.5/20 y un TME 22.5/20 LH) ubicados
 25 entre el octavo y el noveno barril para distribuir aún más las fibras de carbono.

La tabla 1 resume la composición de los ejemplos inventivos y comparativos y sus propiedades.

Tabla 1: Resumen de la composición y características mecánicas para los ejemplos inventivos y comparativos

		IE 1	IE 2	IE 3	IE 4	CE 1	CE 2	CE 3
H-PP1	[% peso]	90			45			
HECO	[% peso]		90	93	45			
PP-2	[% peso]					94	94.9	95
Fibras de carbono	[% peso]	5	5	2	5			
Fibras de vidrio	[% peso]					5		
Talco	[% peso]						5	5
NA11	[% peso]						0.1	
PMP	[% peso]	5	5	5	5			
PMP2	[% peso]					1		
Densidad	[g/cm ³]	950	950	923	950	987	996	997
Módulo de tracción	[MPa]	4250	2690	1670	3192	2460	2758	2239
Resistencia a la tracción	[MPa]	60.5	33.6	24.1	43.6	50.1	42.6	39.4
Resistencia al impacto con entalla de Charpy +23 °C	[kJ/m ²]	2.2	7.5	8.3	3.9	3.8	2	3.7

30 "H-PP1" es el homopolímero de propileno comercial HF955MO de Borealis AG que tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) de 19.5 g/10min y una temperatura de fusión de 167 °C;

"HECO" se produjo con el proceso Spheripol® de LyondellBasell en una planta que tiene un reactor de prepolimerización, dos reactores de circuito cerrado y dos reactores de fase gaseosa conectados en serie. La matriz del homopolímero de propileno monomodal se produjo en los dos circuitos cerrados; la fase dispersada que

ES 2 712 135 T3

5 consiste de un caucho de etileno-propileno se produjo en los dos reactores en fase gaseosa. El catalizador usado en la polimerización fue el catalizador ZN104 disponible comercialmente de LyondellBasell, el cocatalizador fue trietilaluminio (TEA) y como un donador externo se usó dicitopentil dimetoxi silano. En general, la polimerización de HECO se puede llevar a cabo como se describe en el documento EP 2 251 375 A1. Las condiciones de polimerización y las propiedades del HECO se pueden obtener de la siguiente tabla 2.

Tabla 2a: Condiciones de polimerización del HECO

		HECO
Donador		D
Polimerización		
Relación de Co/ED	mol/mol	8
Relación de Co/TC	mol/mol	150
Circuito cerrado (Reactor 1)		
Tiempo de residencia	h	0.5
Temperatura	°C	70
Relación de H2/C3	mol/kmol	9.2
Relación de C2/C3	mol/kmol	0
MFR ₂	g/10min	50
XCS	% peso	2.6
Contenido de C2	% peso	0
Separación	% peso	35
Circuito cerrado 2 (Reactor 2)		
Tiempo de residencia	h	0.5
Temperatura	°C	80
Relación de H2/C3	mol/kmol	9.2
Relación de C2/C3	mol/kmol	0
MFR ₂	g/10min	50
XCS	% peso	2.6
Contenido de C2	% peso	0

Tabla 2b: Condiciones de polimerización del HECO

		HECO
GPR1 (Reactor 3)		
Tiempo de residencia	h	0.3
Temperatura	°C	80
Presión	kPa	15
Relación de H2/C2	mol/kmol	140
Relación de C2/C3	mol/kmol	650
MFR ₂	g/10min	22
XCS	% peso	24
Contenido de C2	% peso	9.0
Separación	% peso	20

		HECO
GPR2 (Reactor 4)		
Tiempo de residencia	h	0.3
Temperatura	°C	85
Presión	kPa	13
Relación de H2/C2	mol/kmol	140
Relación de C2/C3	mol/kmol	650
MFR ₂	g/10min	10.5
XCS	% peso	30
Contenido de C2	% peso	16
Separación	% peso	10
Propiedades del Polímero		
MFR ₂	g/10min	10.5
XCS	% peso	30
C2(XCS, RMN)	% peso	38
iV(XCS)	dl/g	2.2
Módulo de flexión ISO 178	MPa	998
NIS ISO 179 1eA 23°C	kJ/m ²	64.5
NIS ISO 179 1eA -20°C	kJ/m ²	7.1

"PP-2" es el homopolímero de propileno comercial HD120MO de Borealis AG que tiene una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C) de 8 g/10min;

5 La "fibra de carbono" es una tela no tejida que comprende 80 % en peso de fibras de carbono y se ha producido mediante punzonado con agujas: las fibras de carbono tienen un diámetro promedio de 7 µm.

"Fibras de vidrio" es una fibra de vidrio que tiene un diámetro promedio de 17 µm y es un vidrio textil sin fin antes de la producción, de aproximadamente 10 mm de longitud después de la granulación;

El "Talco" es un talco de IMIFabi que tiene un diámetro promedio de 2.4 µm;

10 "PMP" es el copolímero de etileno-polipropileno (funcionalizado con anhídrido maleico) "TSPP3598 GB" de BYK Co. Ltd., Alemania, que tiene un MFI (170 °C) de 71 g/10min y un contenido de anhídrido maleico de 2.2-2.4 % en peso en donde además el copolímero de etileno-polipropileno tiene un contenido de etileno de 5.6% en peso.

"PMP2" es el polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico comercial "Exxelor PO1020" de Exxon Mobil con una densidad de 0.9 g/cm³, un MFR₂ de 430 g/10min y un contenido de MAH de 2.33 % en mol;

15 "NA11" es el agente de nucleación α de fosfato de 2,2'-metileno bis-(4,6-di-terc-butilfenil) sódico de Adeka Corporation.

Se puede deducir de la tabla 1 que los ejemplos inventivos IE1 a IE4 que comprenden fibras de carbono en combinación con un polipropileno modificado polar específico en una matriz de polipropileno, tienen propiedades mecánicas bien equilibradas tales como rigidez e impacto, a densidad reducida y por lo tanto a un peso ligero.

20 Lo mismo se puede deducir de las figuras 1 y 2 que muestran las ventajas en términos de propiedades mecánicas del uso de fibras de carbono en combinación con un polipropileno modificado polar específico en una matriz de polipropileno en comparación con las fibras de talco o vidrio. En particular, los rendimientos de tracción y de impacto están en un nivel más alto o comparable para los ejemplos de la invención pero con una densidad significativamente menor. En las figuras 3 y 4, se informan el módulo y la resistencia específicos de los materiales, es decir, el módulo y la resistencia se normalizan mediante la densidad. A este respecto, se puede deducir que los

ejemplos de la invención son más elevados o están al mismo nivel que los ejemplos comparativos. Con respecto al ejemplo de la invención IE3, debe observarse que el nivel del rellenedor es mucho más bajo de tal manera que se obtienen valores más bajos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica reforzada con fibra, caracterizada porque comprende
- (a) desde 65 hasta 98.9 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);
- 5 (b) desde 1 hasta 10 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF); y
- (c) desde 0.1 hasta 10 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como un agente de unión,
- 10 en donde el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares en una cantidad desde 1 hasta 5 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP).
2. La composición polimérica reforzada con fibra de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el polipropileno (PP) tiene
- (a) una velocidad de flujo del material fundido MFR₂ (230 °C, 2.16 kg) medida de acuerdo con ISO 1133 de no más de 100 g/10min; y/o
- 15 (b) una temperatura de fusión T_m de al menos 130 °C.
3. La composición polimérica reforzada con fibra de conformidad con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el polipropileno (PP) es un homopolímero de propileno (H-PP1) y/o un copolímero de propileno (C-PP1).
4. La composición polimérica reforzada con fibra de conformidad con la reivindicación 3, caracterizada porque el copolímero de propileno (C-PP1) es un copolímero de propileno heterofásico (HECO).
- 20 5. La composición polimérica reforzada con fibra de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque las fibras de carbono (CF) están en la forma de una tela no tejida.
6. La composición polimérica reforzada con fibra de conformidad con la reivindicación 5, caracterizada porque la tela no tejida comprende al menos 50% en peso de fibras de carbono (CF), con base en el peso total de la tela no tejida.
- 25 7. La composición polimérica reforzada con fibra de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque las fibras de carbono (CF) comprenden un agente de encolado.
8. La composición polimérica reforzada con fibra de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la composición polimérica reforzada con fibra está libre de las fibras (F) que se seleccionan del grupo que comprende fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras minerales, fibras cerámicas y mezclas de las mismas.
- 30 9. La composición polimérica reforzada con fibra de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares seleccionados del grupo que consiste de anhídridos de ácido, ácidos carboxílicos, derivados de ácido carboxílico, aminas primarias y secundarias, compuestos de hidroxilo, oxazolona y epóxidos, y también compuestos iónicos.
- 35 10. La composición polimérica reforzada con fibra de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el polipropileno modificado polar (PMP) es un polímero de propileno injertado con anhídrido maleico.
11. La composición polimérica reforzada con fibra de conformidad con la reivindicación 10, caracterizada porque el polipropileno modificado polar (PMP) es un copolímero de propileno injertado con anhídrido maleico, preferiblemente el copolímero de propileno injertado con anhídrido maleico comprende etileno como unidades de comonomero.
- 40 12. La composición polimérica reforzada con fibra de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque la composición polimérica reforzada con fibra comprende además al menos un aditivo en una cantidad de hasta 20 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra.
- 45 13. La composición polimérica reforzada con fibra de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque la composición polimérica reforzada con fibra tiene
- (a) una densidad igual o menor que 0.985 g/cm³; y/o

(b) un módulo de tracción de acuerdo con ISO 527-2 de al menos 2500 MPa; y/o

(c) una resistencia a la tracción de acuerdo con ISO 527-2 al menos de 20 MPa.

14. Un artículo que comprende una composición polimérica reforzada con fibra de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 13.

5 15. El artículo de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque es un artículo moldeado, preferiblemente un artículo moldeado por inyección o un artículo espumoso.

16. El artículo de conformidad con las reivindicaciones 14 o 15, caracterizado porque es una parte de lavadoras o lavavajillas o artículos de automóviles, especialmente de interiores y exteriores de automóviles, como portadores de instrumentos, cubiertas, portadores estructurales, parachoques, guarniciones laterales, accesorios de escalones, paneles de carrocería, alerones, tableros de instrumentos, guarniciones interiores y similares.

10

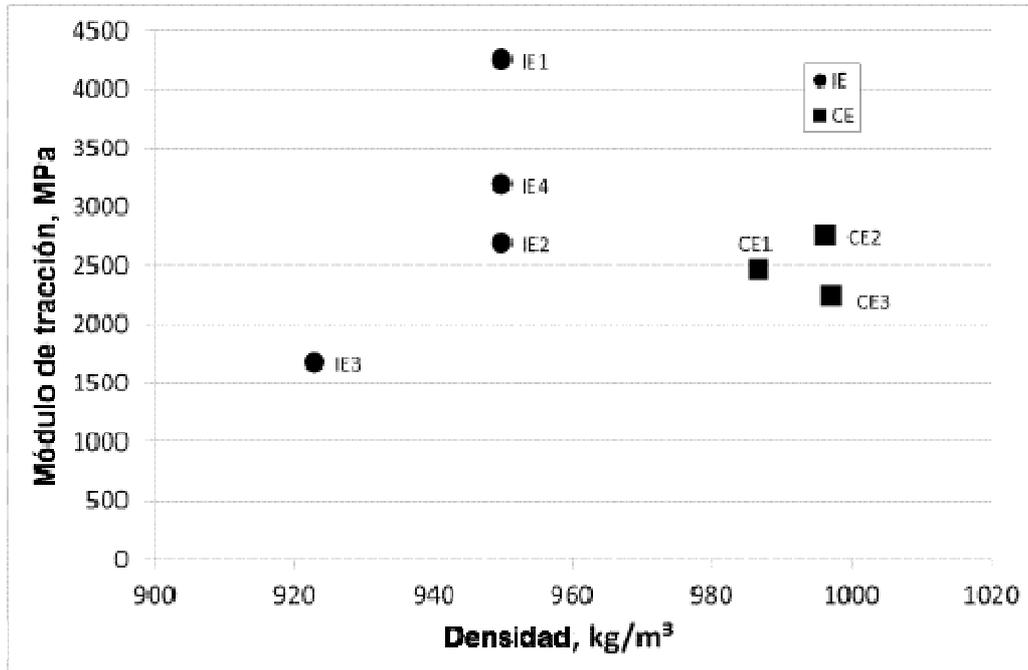


Fig. 1

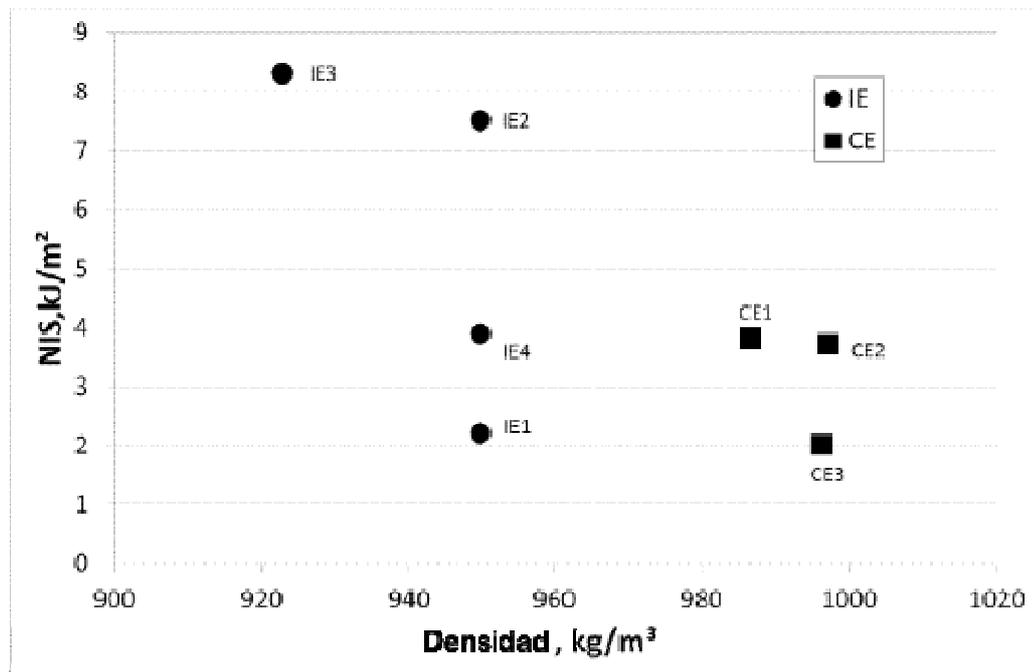


Fig. 2

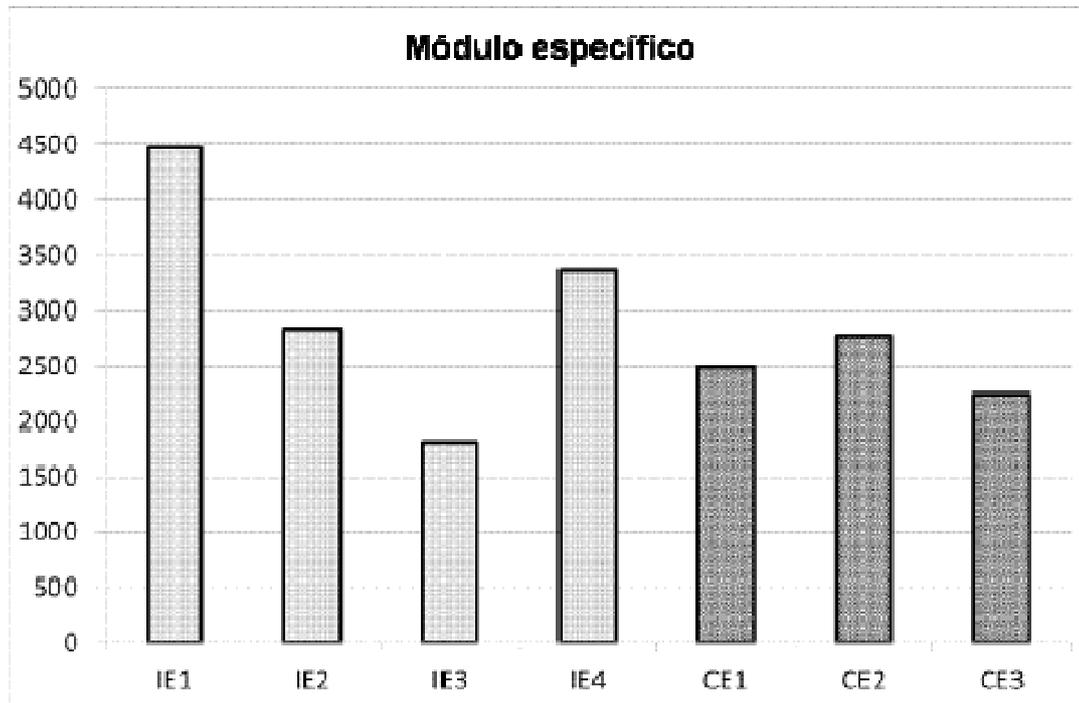


Fig. 3

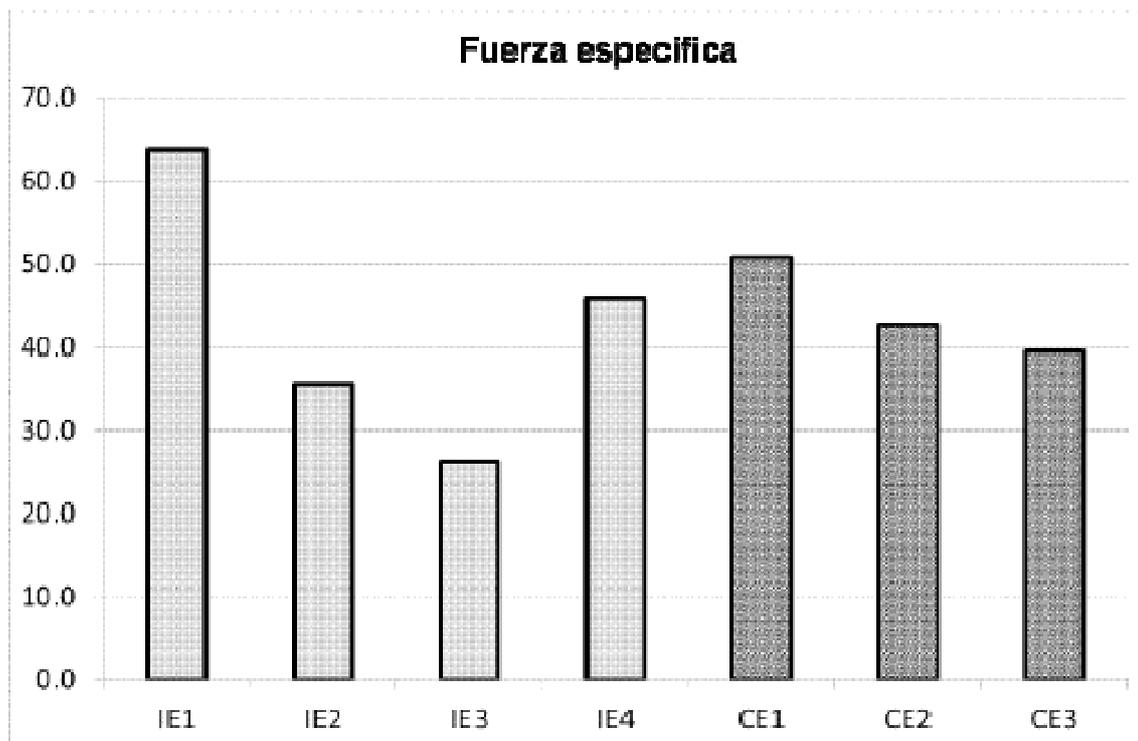


Fig. 4