

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 182**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08K 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2016 E 16194183 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3309212**

54 Título: **Material compuesto de polipropileno reforzado con fibra**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LUMMERSTORFER, THOMAS;
JERABEK, MICHAEL;
HOCHRADL, STEFAN;
PRETSCHUH, CLAUDIA;
RENNER, KAROLY;
SOBCZAK, LUKAS;
STOCKREITER, WOLFGANG;
PUKÁNSZKY, BÉLA y
MOCZO, JANOS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 713 182 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material compuesto de polipropileno reforzado con fibra

La presente invención se refiere a un nuevo material compuesto que comprende fibras de vidrio o de carbono y fibras basadas en polímeros así como a un procedimiento para la preparación del material compuesto y a los artículos moldeados producidos a partir de dicho material compuesto.

Los materiales compuestos reforzados son bien conocidos y se aplican con frecuencia en la industria del automóvil (por ejemplo, EP2754691A1). Un ejemplo particular de polipropilenos reforzados son los polipropilenos reforzados con fibra de vidrio o los polipropilenos reforzados con fibra de carbono. Tales materiales permiten una adaptación de las propiedades de la composición seleccionando el tipo de polipropileno, la cantidad de fibra de vidrio o de carbono y, a veces, seleccionado el tipo de agente de acoplamiento usado. De acuerdo con esto, hoy en día el polipropileno reforzado con fibra es un material bien establecido para aplicaciones que requieren una tenacidad y una resistencia elevadas. Sin embargo, un inconveniente de los materiales reforzados con fibra disponibles en el mercado es su resistencia al impacto que es de moderada a baja y, principalmente, su mecanismo de rotura frágil. La vía tradicional para mejorar la resistencia al impacto de los materiales compuestos reforzados con fibra es la adición de cantidades sustanciales de elastómeros si bien la tenacidad y la resistencia se deterioran al mismo tiempo.

Así pues, sigue existiendo en la técnica la necesidad de materiales compuestos que sean ligeros, fáciles de procesar y que tengan un perfil de propiedades mecánicas favorable, preferentemente un equilibrio mejorado entre la resistencia y la tenacidad, especialmente en comparación con los materiales compuestos que comprenden fibras de vidrio o fibras de carbono como material de fibra de refuerzo solamente.

El descubrimiento de la presente invención es la provisión de un material compuesto que comprende de un 25 a un 92,5 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material de base de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min, en el que el material de base de polipropileno es i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (PP) (semicristalino) como matriz en la que está disperso un copolímero de propileno elastomérico (EC); o ii) un homopolímero de propileno (hPP); y de un 5 a un 50 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF); y de un 2,5 a un 25 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra basada en polímeros (PF).

De acuerdo con esto, la presente invención se dirige especialmente a un material compuesto que comprende

a) de un 25 a un 92,5 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material de base de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min, en el que el material de base de polipropileno es

- i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (PP) (semicristalino) como matriz en la que está disperso un copolímero de propileno elastomérico (EC); o
- ii) un homopolímero de propileno (hPP); y

b) de un 5 a un 50 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF); y

c) de un 2,5 a un 25 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra basada en polímeros (PF) que tiene una temperatura de fusión ≥ 210 °C,

en el que la cantidad de fibra basada en polímeros (PF) es menor que la cantidad de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF).

En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, y/o b) una fracción de solubles en xileno en frío (25 °C) de un 15,0 a un 50,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), y/o c) un contenido de monómeros $\leq 30,0$ % en moles, basado en el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

En otra realización, la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene a) un contenido de comonómeros en el intervalo de un 30,0 a un 60,0 % en moles, basado en la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), y/o b) una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,8 a 4,0 dl/g.

En otra realización adicional, el homopolímero de propileno (hPP) tiene a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, y/o b) una temperatura de fusión medida de acuerdo con la norma ISO 11357-3 de al menos 150 °C, y/o c) un contenido de solubles en xileno en frío (XCS), es decir inferior al 4,5% en peso, basado en el peso total del homopolímero de propileno (hPP).

En una realización, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) tienen un diámetro promedio de fibra en el intervalo de 5 a 30 μm y/o una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm.

En otra realización, la fibra de vidrio (GF) comprende un agente de encolado, preferentemente un agente de encolado de silano.

- 5 En otra realización adicional, la fibra basada en polímeros (PF) se selecciona entre una fibra de poli(alcohol vinílico) (PVA), una fibra de poli(tereftalato de etileno) (PET), una fibra de poliamida (PA) y mezclas de las mismas, preferentemente una fibra de poli(tereftalato de etileno) (PET), y/o tiene una temperatura de fusión T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 que es ≥ 42 °C, preferentemente de 42 a 200 °C, por encima de la temperatura de fusión T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 del material de base de polipropileno.

- 10 En una realización en la que la fibra basada en polímeros (PF) tiene una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm y/o un diámetro promedio de fibra en el intervalo de 5 a 30 μm , y/o una tenacidad de 3,0 cN/dtex a 17 cN/dtex.

En otra realización, la proporción en peso de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) con respecto a la fibra basada en polímeros (PF) [(GF) o (CF)/(PF)] es de al menos 2:1, preferentemente está en el intervalo de 2,0 a 30,0, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 20,0 y siendo lo más preferente en el intervalo de 2,0 a 10,0.

- 15 En otra realización adicional, el material compuesto comprende un promotor de adhesión (AP), preferentemente en una cantidad de un 0,1 a un 6,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto.

En una realización, el material compuesto es obtenible mediante un procedimiento tal como se define en el presente documento.

- 20 La presente invención, por tanto, se refiere adicionalmente a un procedimiento para la preparación de un material compuesto tal como se define en el presente documento, que comprende las etapas de:

- a) proporcionar un material de base de polipropileno tal como se define en el presente documento,
b) proporcionar una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF) tal como se definen en el presente documento,
c) proporcionar una fibra basada en polímeros (PF) tal como se define en el presente documento,
25 d) mezclar en estado fundido la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) de la etapa b) con el material de base de polipropileno de la etapa a) a fin de obtener un material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono),
e) impregnar la fibra basada en polímeros (PF) de la etapa c) con el material de base de polipropileno de la etapa a) a fin de obtener un material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros,
30 f) mezclar el material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono) obtenido en la etapa d) y el material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros obtenido en la etapa e), y
g) moldear por inyección la mezcla obtenida en la etapa f),

en el que la etapa e) se lleva a cabo mediante pultrusión.

- 35 De acuerdo con una realización del presente procedimiento, la etapa d) del procedimiento se lleva a cabo mediante extrusión, preferentemente en una extrusora de doble tornillo, y/o la fibra basada en polímeros (PF) de la etapa c) es una fibra continua.

- 40 De acuerdo con otra realización del presente procedimiento, la etapa e) del procedimiento comprende impregnar y recubrir la fibra basada en polímeros (PF) de la etapa c) con el material de base de polipropileno (PBM) de la etapa a), en la que la impregnación y el recubrimiento se llevan a cabo con el mismo o con otro material de base de polipropileno (PBM).

La presente invención se refiere también a un artículo moldeado que comprende un material compuesto tal como se define en la presente invención. El artículo moldeado es preferentemente un artículo de automóvil.

La invención se define ahora con más detalle.

El material compuesto

- 45 Tal como se ha mencionado anteriormente, el material compuesto debe comprender un material de base de polipropileno (PBM), fibra de vidrio (GF) o fibra de carbono (CF), y una fibra basada en polímeros (PF).

Además, el material compuesto puede comprender un promotor de adhesión (AP), agentes de alfa nucleación (NU)

ES 2 713 182 T3

5 y/o aditivos (A). En una realización, el material compuesto comprende un promotor de adhesión (AP). En esta realización, es preferente que el material de base de polipropileno, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF), la fibra basada en polímeros (PF) y el promotor de adhesión (AP) conjuntamente constituyan al menos el 80 % en peso, más preferentemente al menos el 85 % en peso, aún más preferentemente al menos el 90 % en peso, tal como al menos el 95 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, del material compuesto.

De acuerdo con esto, en una realización específica, el material compuesto consiste en el material de base de polipropileno (PBM), la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF), y la fibra basada en polímeros (PF), el promotor de adhesión (AP) y los agentes de alfa nucleación (NU) y/o aditivos (A) opcionales.

10 Se entiende que el material compuesto comprende la fibra basada en polímeros (PF) en cantidades que son menores que la cantidad de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF). Es preferente, por tanto, que la proporción en peso de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) con respecto a la fibra basada en polímeros (PF) $[(GF) \text{ o } (CF)]/(PF)$ sea de al menos 2,0:1. En una realización preferente, la proporción en peso de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) y la fibra basada en polímeros (PF) $[(GF) \text{ o } (CF)]/(PF)$ está en el intervalo de 2,0 a 30,0, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 20,0 y siendo lo más preferente en el intervalo de 2,0 a 10,0.

De forma alternativa o adicional al párrafo previo, es preferente que la proporción en peso del material de base de polipropileno (PBM) con respecto a la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) $[(PBM)]/[(GF) \text{ o } (CF)]$ esté en el intervalo de 0,25 a 30,0, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 20,0, aún más preferentemente en el intervalo de 1,25 a 10,0, tal como en el intervalo de 2,0 a 6,0.

20 De forma alternativa o adicional a los párrafos previos, es preferente que la proporción en peso del material de base de polipropileno (PBM) con respecto a la fibra basada en polímeros (PF) $[(PBM)]/(PF)$ esté en el intervalo de 1,0 a 75,0, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 50,0, aún más preferentemente en el intervalo de 3,0 a 30,0, tal como en el intervalo de 4,0 a 25,0.

25 En una realización preferente, el peso total de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) y la fibra basada en polímeros (PF) está en el intervalo del 6,0 al 50,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, preferentemente en el intervalo del 8,0 al 49,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 12,0 al 47,0 % en peso y, más preferentemente, en el intervalo del 15,0 al 45,0 % en peso.

30 Así pues, la proporción en peso del material de base de polipropileno (PBM) con respecto a la suma de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) y la fibra basada en polímeros (PF) $[(PBM)]/[(GF) \text{ o } (CF) + PF]$ está preferentemente en el intervalo de 1,0 a 15,7, más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 11,5, aún más preferentemente en el intervalo de 1,1 a 7,0.

Si está presente, la proporción en peso de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) con respecto al promotor de adhesión (AP) $[(GF) \text{ o } (CF)]/(AP)$ está en el intervalo de 0,8 a 300,0, más preferentemente en el intervalo de 4,0 a 50,0, aún más preferentemente en el intervalo de 4,0 a 20,0.

35 De forma alternativa o adicional al párrafo previo, es preferente que la proporción en peso de la fibra basada en polímeros (PF) y el promotor de adhesión (AP) $[(PF)]/(AP)$ esté en el intervalo de 0,1 a 250,0, más preferentemente en el intervalo de 0,8 a 20,0, aún más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 12,0.

Es especialmente preferente que el material compuesto comprenda

40 a) de un 25,0 a un 92,5 % en peso, más preferentemente de un 50,0 a un 91,0 % en peso, aún más preferentemente de un 55,0 a un 90,0 % en peso, aún más preferentemente de un 58,0 a un 89,0 % en peso y siendo lo más preferente de un 60,0 a un 88,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material de base de polipropileno (PBM) que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min, en el que el material de base de polipropileno (PBM) es

45 i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (PP) (semicristalino) como matriz en la que está disperso un copolímero de propileno elastomérico (EC); o
ii) un homopolímero de propileno (hPP); y

50 b) de un 5,0 a un 50,0 % en peso, más preferentemente de un 8,6 a un 45,0 % en peso, aún más preferentemente de un 10,0 a un 40,0 % en peso, aún más preferentemente de un 12,5 a un 35,0 % en peso y siendo lo más preferente de un 13,0 a un 30,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF); y

c) de un 2,5 a un 25,0 % en peso, más preferentemente de un 1,4 a un 22,0 % en peso, aún más preferentemente

ES 2 713 182 T3

de un 2,0 a un 19,0 % en peso, aún más preferentemente de un 2,5 a un 18,0 % en peso y siendo lo más preferente de un 3,0 a un 15,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra basada en polímeros (PF) que tiene una temperatura de fusión ≥ 210 °C,

5 en el que la cantidad de fibra basada en polímeros (PF) es menor que la cantidad de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF).

En una realización, el material compuesto comprende un promotor de adhesión (AP).

Por tanto, es especialmente preferente que el material compuesto comprenda, preferentemente que consista en,

10 a) de un 25,0 a un 92,5 % en peso, más preferentemente de un 50,0 a un 91,0 % en peso, aún más preferentemente de un 55,0 a un 90,0 % en peso, aún más preferentemente de un 58,0 a un 89,0 % en peso y siendo lo más preferente de un 60,0 a un 88,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material de base de polipropileno (PBM) que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min, en el que el material de base de polipropileno (PBM) es

15 i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (PP) (semicristalino) como matriz en la que está disperso un copolímero de propileno elastomérico (EC); o
ii) un homopolímero de propileno (hPP); y

20 b) de un 5,0 a un 50,0 en peso, más preferentemente de un 8,6 a un 45,0 % en peso, aún más preferentemente de un 10,0 a un 40,0 % en peso, aún más preferentemente de un 12,5 a un 35,0 % en peso y siendo lo más preferente de un 13,0 a un 30,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF); y

c) de un 2,5 a un 25,0 % en peso, más preferentemente de un 1,4 a un 20,0 % en peso, aún más preferentemente de un 2,0 a un 16,0 % en peso, aún más preferentemente de un 2,5 a un 16,0 % en peso y siendo lo más preferente de un 3,0 a un 15,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra basada en polímeros (PF) que tiene una temperatura de fusión ≥ 210 °C, y

25 d) opcionalmente hasta un 7,0 % en peso, más preferentemente de un 0,1 a un 7,0 % en peso, aún más preferentemente de un 0,1 a un 6,5 % en peso, aún más preferentemente de un 0,2 a un 6,5 % en peso y siendo lo más preferente de un 0,2 a un 6,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un promotor de adhesión (AP),

30 en el que la cantidad de fibra basada en polímeros (PF) es menor que la cantidad de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF).

El material compuesto puede comprender además agentes de alfa nucleación (NU) y/o aditivos (A). De acuerdo con la presente invención, el agente de alfa nucleación (NU) no es un aditivo (A). De acuerdo con ello, es preferente que el material compuesto contenga hasta un 5,0 % en peso, preferentemente de un $1,0 \times 10^{-5}$ a un 4,0 % en peso, más preferentemente de un $2,0 \times 10^{-5}$ a un 2,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de agentes de alfa nucleación (NU) y/o hasta un 8,0 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 6,0 % en peso, más preferentemente de un 0,5 a un 4,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de aditivos (A).

Se entiende que la suma del material de base de polipropileno (PBM), la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF), la fibra basada en polímeros (PF) y el promotor de adhesión (AP), los agentes de alfa nucleación (NU) y los aditivos (A) opcionales es del 100,0 % en peso basado en el peso total del material compuesto.

40 En una realización, el material compuesto carece de polietileno (PE). En particular, es preferente que el material compuesto carezca de polietileno (PE) que tiene una densidad en el intervalo de 935 a 970 kg/m³. De acuerdo con ello, es preferente que el material compuesto carezca de polietileno de alta densidad (HDPE).

45 Preferentemente, el material compuesto tiene una densidad en el intervalo de 900 a 1300 kg/cm³, más preferentemente en el intervalo de 950 a 1280 kg/cm³, aún más preferentemente en el intervalo de 980 a 1250 kg/cm³.

Es especialmente preferente que el material compuesto tenga un índice de fluidez MFR₂ (190 °C, 5 kg) en el intervalo de 0,5, a 45,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 0,8, a 42,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 41,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 1,2 a 40,0 g/10 min.

50 Se entiende que el material compuesto preferentemente tiene un alargamiento a la rotura medido de acuerdo con la norma ISO 527-4 en el intervalo de un 0,5 a un 6 %, preferentemente en el intervalo de un 0,8 a un 6 %.

El descubrimiento de la presente invención es que el material compuesto tiene específicamente una tenacidad elevada. El material compuesto preferentemente tiene un módulo de tracción de al menos 2000 MPa, preferentemente en el intervalo de 2000 a 20 000 MPa, más preferentemente en el intervalo de 2500 a 19 000 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 3000 a 17 000 MPa, por ejemplo, de 4000 a 15 000 MPa.

- 5 El descubrimiento de la presente invención es que el material compuesto tiene específicamente una resistencia al impacto elevada. Preferentemente, el material compuesto tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla (23 °C) de al menos 5 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 5 a 160,0 kJ/m², incluso más preferentemente en el intervalo de 10 a 120,0 kJ/m², y siendo lo más preferente en el intervalo de 12 a 100,0 kJ/m². Es preferente que la resistencia al impacto Charpy con entalla (23 °C) del material compuesto de la presente invención sea mayor en comparación con el mismo material compuesto que comprende fibra de vidrio (GF) o fibra de carbono (CF) como único material de fibra reforzante, es decir, que carece de fibra basada en polímeros (PF), por ejemplo, al menos un 20 % mayor, preferentemente en el intervalo de un 20 a un 20 000 % mayor, más preferentemente en el intervalo de un 30 a un 10 000 % mayor, tal como en el intervalo de un 50 a un 8 000 % mayor.

- 15 Por ejemplo, si el material de base de polipropileno del material compuesto es un homopolímero de propileno (hPP), el material compuesto preferentemente tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla (23 °C) de al menos 5 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 5 a 160,0 kJ/m², incluso más preferentemente en el intervalo de 10 a 120,0 kJ/m², y siendo lo más preferente en el intervalo de 12 a 100,0 kJ/m². En esta realización, la resistencia al impacto Charpy con entalla (23 °C) del material compuesto de la presente invención es mayor en comparación con el mismo material compuesto que comprende fibra de vidrio (GF) o fibra de carbono (CF) como único material de fibra reforzante, es decir, que carece de fibra basada en polímeros (PF), por ejemplo, al menos un 50 % mayor, preferentemente en el intervalo de un 50 a un 20 000 % mayor, más preferentemente en el intervalo de un 100 a un 10 000 % mayor, tal como en el intervalo de un 120 a un 8000 % mayor.

- 25 Si el material de base de polipropileno del material compuesto es un copolímero de propileno heterofásico (HECO), el material compuesto preferentemente tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla (23 °C) de al menos 5 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 5 a 160,0 kJ/m², incluso más preferentemente en el intervalo de 10 a 120,0 kJ/m², y siendo lo más preferente en el intervalo de 12 a 100,0 kJ/m². En esta realización, la resistencia al impacto Charpy con entalla (23 °C) del material compuesto de la presente invención es mayor en comparación con el mismo material compuesto que comprende fibra de vidrio (GF) o fibra de carbono (CF) como único material de fibra reforzante, es decir, que carece de fibra basada en polímeros (PF), por ejemplo, al menos un 20 % mayor, preferentemente en el intervalo de un 20 a un 10 000 % mayor, más preferentemente en el intervalo de un 30 a un 5000 % mayor, tal como en el intervalo de un 50 a un 1000 % mayor.

- 35 De forma alternativa o adicional, el material compuesto tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla (-20 °C) de al menos 5 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 5 a 160,0 kJ/m², incluso más preferentemente en el intervalo de 7 a 120,0 kJ/m². Es preferente que la resistencia al impacto Charpy con entalla (-20 °C) del material compuesto de la presente invención sea mayor en comparación con el mismo material compuesto que comprende fibra de vidrio (GF) o fibra de carbono (CF) como único material de fibra reforzante, es decir, que carece de fibra basada en polímeros (PF), por ejemplo, al menos un 20 % mayor, preferentemente en el intervalo de un 20 a un 20 000 % mayor, más preferentemente en el intervalo de un 30 a un 10 000 % mayor, tal como en el intervalo de un 50 a un 8 000 % mayor.

- 40 Por ejemplo, si el material de base de polipropileno del material compuesto es un homopolímero de propileno (hPP), el material compuesto preferentemente tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla (-20 °C) de al menos 5 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 5 a 140,0 kJ/m² y siendo lo más preferente en el intervalo de 7 a 100,0 kJ/m². En esta realización, la resistencia al impacto Charpy con entalla (-20 °C) del material compuesto de la presente invención es mayor en comparación con el mismo material compuesto que comprende fibra de vidrio (GF) o fibra de carbono (CF) como único material de fibra reforzante, es decir, que carece de fibra basada en polímeros (PF), por ejemplo, al menos un 50 % mayor, preferentemente en el intervalo de un 50 a un 20 000 % mayor, más preferentemente en el intervalo de un 100 a un 10 000 % mayor, tal como en el intervalo de un 120 a un 8000 % mayor.

- 50 Si el material de base de polipropileno del material compuesto es un copolímero de propileno heterofásico (HECO), el material compuesto preferentemente tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla (-20 °C) de al menos 5 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 5 a 160 kJ/m², incluso más preferentemente en el intervalo de 7 a 120 kJ/m², y siendo lo más preferente en el intervalo de 7 a 100 kJ/m². En esta realización, la resistencia al impacto Charpy con entalla (-20 °C) del material compuesto de la presente invención es mayor en comparación con el mismo material compuesto que comprende fibra de vidrio (GF) o fibra de carbono (CF) como único material de fibra reforzante, es decir, que carece de fibra basada en polímeros (PF), por ejemplo, al menos un 20 % mayor, preferentemente en el intervalo de un 20 a un 10 000 % mayor, más preferentemente en el intervalo de un 30 a un 5000 % mayor, tal como en el intervalo de un 50 a un 1000 % mayor.

Preferentemente, el material compuesto tiene una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto

Charpy con entalla (23 °C) [TM/NIS] inferior a 3000, más preferentemente en el intervalo de 50 a 3000, incluso más preferentemente en el intervalo de 80 a 2500, y siendo lo más preferente en el intervalo de 90 a 700. Por ejemplo, el material compuesto tiene una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto Charpy con entalla (23 °C) [TM/NIS] en el intervalo de 100 a 800.

- 5 Por ejemplo, si el material de base de polipropileno del material compuesto es un homopolímero de propileno (hPP), el material compuesto tiene preferentemente una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto Charpy con entalla (23 °C) [TM/UNIS] inferior a 1000, más preferentemente en el intervalo de 50 a 1000, incluso más preferentemente en el intervalo de 80 a 900, y siendo lo más preferente en el intervalo de 90 a 850, tal como en el intervalo de 100 a 800.
- 10 Si el material de base de polipropileno del material compuesto es un copolímero de propileno heterofásico (HECO), el material compuesto tiene preferentemente una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto Charpy con entalla (23 °C) [TM/UNIS] inferior a 1000, más preferentemente en el intervalo de 50 a 1000, incluso más preferentemente en el intervalo de 80 a 800, y siendo lo más preferente en el intervalo de 90 a 700, tal como en el intervalo de 100 a 600.
- 15 Por ejemplo, si el material compuesto comprende fibras de vidrio (GF), el material compuesto tiene preferentemente una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto Charpy con entalla (23 °C) [TM/UNIS] inferior a 1000, más preferentemente en el intervalo de 50 a 1000, incluso más preferentemente en el intervalo de 80 a 400, y siendo lo más preferente en el intervalo de 90 a 350, tal como en el intervalo de 100 a 300.

- 20 De forma alterna, si el material compuesto comprende fibras de carbono (CF), el material compuesto tiene preferentemente una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto Charpy con entalla (23 °C) [TM/UNIS] inferior a 1000, más preferentemente en el intervalo de 50 a 1000, incluso más preferentemente en el intervalo de 200 a 900, y siendo lo más preferente en el intervalo de 300 a 850, tal como en el intervalo de 300 a 800.

A continuación se definen los componentes individuales del material compuesto con más detalle.

25 El material de base de polipropileno

- El material compuesto de acuerdo con la presente invención debe contener un material de base de polipropileno (PBM) que tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min. Preferentemente, el material de base de polipropileno (PBM) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0, a 120,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 5,5 a 100,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 6,0 a 80,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 7,0 a 78,0 g/10 min.

Se entiende que el material de base de polipropileno (PBM) es un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (PP) (semicristalino) como matriz en la que está disperso un copolímero de propileno elastomérico (EC); o bien un homopolímero de propileno (hPP).

- 35 Si el material de base de polipropileno (PBM) es un copolímero de propileno heterofásico (HECO), el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende un polipropileno (PP) como matriz en la que está disperso un copolímero de propileno elastomérico (EC). La expresión "copolímero de propileno heterofásico" o "heterofásico", tal como se usa en la presente invención, indica que el copolímero de propileno elastomérico (EC) está (finamente) disperso en el polipropileno (PP) (semicristalino). En otros términos, el polipropileno (PP) (semicristalino) constituye una matriz en la que el copolímero de propileno elastomérico (EC) forma inclusiones en la matriz, es decir, en el polipropileno (PP) (semicristalino). Así pues, la matriz contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no forman parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (EC). El término "inclusión", de acuerdo con la presente invención, indicará preferentemente que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico (HECO), siendo dichas inclusiones visibles, por ejemplo, mediante
- 40 microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente, en el DMTA la presencia de una estructura multifase se puede identificar mediante la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea diferentes.

- Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 3,0, a 140,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 5,0, a 120,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 5,5 a 100,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 6,0 a 80,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 7,0 a 78,0 g/10 min. En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0, a 75,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 5,0, a 50,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 5,0, a 30,0 g/10 min, y siendo lo más preferente en el intervalo de 6,0 a 25,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 7,0 a

20,0 g/10 min.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención preferentemente comprende

- 5 (a) un polipropileno (PP) (semicristalino) como matriz (M) y
(b) un copolímero de propileno elastomérico (EC).

10 Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de comonómeros, preferentemente un contenido de etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} , más preferentemente un contenido de etileno, igual o inferior al 30,0 % en moles, más preferentemente en el intervalo de un 10,0 a un 30,0 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo de un 12,0 a un 25,0 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo de un 14,0 a un 22,0 % en moles, basado en el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una fracción de solubles en xileno en frío (XCS) (25 °C), en el intervalo de un 15,0 a un 50,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de un 22,0 a un 50,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de un 25,0 a un 45,0 % en peso, y siendo lo más preferente en el intervalo de un 26,0 a un 38,0 % en peso.

15 Preferentemente, el contenido de comonómeros, preferentemente el contenido de etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} , más preferentemente el contenido de etileno, de la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de un 30,0 a un 60 % en moles, más preferentemente en el intervalo de un 35,0 a un 55,0 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo de un 38,0 a un 54,0 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo de un 40,0 a un 52,0 % en moles, basado en la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).
20

25 En una realización preferente, la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es más bien elevada. Los valores más bien elevados de viscosidad intrínseca (IV) mejoran la resistencia al impacto. De acuerdo con esto, es especialmente preferente que la viscosidad intrínseca de la fase amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea superior a 1,8 dl/g, más preferentemente de al menos 2,0 dl/g. Por otro lado, la viscosidad intrínseca (IV) no debe ser demasiado elevada, de otro modo disminuye la fluidez. Así pues, la viscosidad intrínseca de la fase amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está preferentemente en el intervalo de 1,8 a 4,0 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 3,6 dl/g e, incluso más preferentemente, en el intervalo de 2,0 a 3,2 dl/g.

30 El polipropileno (PP) (semicristalino) es preferentemente un copolímero de polipropileno aleatorio (R-PP) (semicristalino) o un homopolímero de polipropileno (H-PP) (semicristalino), siendo preferente este último.

La expresión "homopolímero de propileno" usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, en más de un 99,55 % en moles, aún más preferentemente en al menos un 99,70 % en moles, de unidades propileno. En una realización preferente, solo son detectables unidades de propileno en el homopolímero de propileno.

35 En caso de que el polipropileno (PP) (semicristalino) sea un copolímero de polipropileno aleatorio (R-PP) (semicristalino), se entiende que el copolímero de polipropileno aleatorio (R-PP) (semicristalino) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , en particular etileno y/o α -olefinas C_4 a C_8 , por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semicristalino) de acuerdo con la presente invención comprende, especialmente consiste
40 en, monómeros copolimerizables con propileno de entre el grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semicristalino) de acuerdo con la presente invención comprende, además del propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semicristalino) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

45 Adicionalmente, se entiende que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semicristalino) tiene preferentemente un contenido de comonómeros en el intervalo de más de un 0,4 a un 1,5 % en moles, más preferentemente en el intervalo de más de un 0,3 a un 1,2 % en moles, incluso más preferentemente en el intervalo de un 0,4 a un 1,0 % en moles.

50 El término "aleatorio" indica que los comonómeros de los copolímeros de propileno aleatorios (R-PP) (semicristalinos) se distribuyen de forma aleatoria dentro del copolímero de propileno. El término aleatorio se entiende de acuerdo con la IUPAC (Glosario de términos básicos en la ciencia de polímeros; recomendaciones de la IUPAC 1996).

Tal como se explicará más adelante, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se puede producir mezclando el polipropileno (PP) (semicristalino) y el copolímero de propileno elastomérico (EC). Sin embargo, es preferente que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea producido en un procedimiento de etapas secuenciales, usando reactores en una configuración en serie y operando con diferentes condiciones de reacción. Normalmente, el polipropileno (PP) (semicristalino) se produce en al menos un primer reactor y posteriormente el copolímero de propileno elastomérico (EC) en al menos un segundo reactor.

Asimismo, se entiende que el polipropileno (PP) (semicristalino), tal como el homopolímero de propileno (H-PP) (semicristalino), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) moderado. Así pues, es preferente que el polipropileno (PP) (semicristalino), tal como el homopolímero de propileno (H-PP) (semicristalino), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de 3,0, a 140,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 5,0, a 120,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 5,5 a 100,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 6,0 a 80,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 7,0 a 78,0 g/10 min.

El término "semicristalino" indica que el polímero no es amorfo. De acuerdo con esto, es preferente que el polipropileno (PP) semicristalino de acuerdo con la presente invención tenga una fracción de solubles en xileno (XCS) no superior a un 10 % en peso, en el caso de un homopolímero de propileno (H-PP) (semicristalino), la fracción de solubles en xileno (XCS) es incluso menor, es decir, no superior a un 6,0 % en peso.

De acuerdo con esto, es preferente que el homopolímero de propileno (H-PP) (semicristalino) tenga una fracción de solubles en xileno (XCS) inferior a un 5,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de un 0,5 a un 4,5 % en peso, tal como en el intervalo de un 1,0 a un 3,5 % en peso.

Preferentemente, el polipropileno (PP) semicristalino de acuerdo con la presente invención tiene una temperatura de fusión T_m superior a 135 °C, más preferentemente superior a 140 °C. En el caso del homopolímero de propileno (H-PP) (semicristalino) la temperatura de fusión T_m es superior a 150 °C, tal como de al menos 156 °C. Los intervalos superiores son no superiores a 168 °C, tal como no superiores a 167 °C.

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

Preferentemente dicho copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende unidades derivadas de

- propileno y
- etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂.

El copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende, preferentemente consiste en, unidades derivables de (i) propileno y (ii) etileno y/o al menos otra α -olefina C₄ a C₁₂, tal como una α -olefina C₄ a C₁₀, más preferentemente unidades derivables de (i) propileno y (ii) etileno y/o al menos otra α -olefina seleccionada entre el grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. El copolímero de propileno elastomérico (EC) puede contener adicionalmente unidades derivadas de un dieno conjugado, tal como butadieno, o un dieno no conjugado, sin embargo es preferente que el copolímero de propileno elastomérico (EC) consista en unidades derivables de (i) propileno y (ii) etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂ solamente. Dienos no conjugados adecuados, si se usan, incluyen dienos acíclicos de cadena lineal y de cadena ramificada, tales como 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-octadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, y los isómeros mezclados de dihidromirceno y dihidro-ocimeno, y dienos alicíclicos de anillo único, tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 4-vinyl-ciclohexeno, 1-alil-4-isopropilidenciclohexano, 3-alilciclopenteno, 4-ciclohexeno y 1-isopropenil-4-(4-butenil)ciclohexano.

De acuerdo con esto, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende al menos unidades derivables de propileno y etileno y puede comprender otras unidades derivables de una α -olefina adicional tal como se define en el párrafo previo. Sin embargo, en particular es preferente que el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprenda unidades solamente derivables de propileno y etileno y, opcionalmente, un dieno conjugado, tal como butadieno, o un dieno no conjugado tal como se define en el párrafo previo, como 1,4-hexadieno. Así pues, es especialmente preferente un polímero de monómeros diénicos no conjugados de etileno-propileno (EPDM) y/o un caucho de etileno-propileno (EPR) como copolímero de propileno elastomérico (EC), siendo preferente este último.

En la presente invención, el contenido de unidades derivables de propileno en el copolímero de propileno elastomérico (EP) equivale en gran parte al contenido de propileno detectable en la fracción de solubles en xileno en frío (XCS). De acuerdo con ello, el contenido de comonómeros, tal como el contenido de etileno, del copolímero de propileno elastomérico (EC) está en el intervalo de un 30,0 a un 60 % en moles, más preferentemente en el intervalo de un 35,0 a un 55,0 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo de un 38,0 a un 54,0 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo de un 40,0 a un 52,0 % en moles, basado en el copolímero de propileno

elastomérico (EC).

Tal como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se puede producir mezclando el polipropileno (PP) (semicristalino) y el copolímero de propileno elastomérico (EC). Sin embargo, es preferente que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea producido en un procedimiento de etapas
5 secuenciales, usando reactores en una configuración en serie y operando con diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico puede tener su propia distribución de pesos moleculares y/o distribución del contenido de comonomeros.

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención se produce preferentemente en un procedimiento de polimerización secuencial, es decir, en un procedimiento multietapa, conocido en la técnica,
10 en el que el polipropileno (PP) (semicristalino) se produce en al menos un reactor de suspensión, preferentemente en un reactor de suspensión, y, opcionalmente, en un reactor de fase gaseosa posterior, y seguidamente el copolímero de propileno elastomérico (EC) se produce en al menos uno, es decir, uno o dos, reactor o reactores de fase gaseosa.

De acuerdo con esto, es preferente que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea producido en un
15 procedimiento de polimerización secuencial que comprende las etapas de

(a) polimerizar el propileno y, opcionalmente, al menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} en un primer reactor (R1) obteniendo la primera fracción de polipropileno del polipropileno (PP) (semicristalino), siendo preferentemente dicha primera fracción de polipropileno un homopolímero de propileno,

(b) transferir la primera fracción de polipropileno a un segundo reactor (R2),

(c) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicha primera fracción de polipropileno y, opcionalmente, al menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo de este modo la segunda fracción de polipropileno, siendo preferentemente dicha segunda fracción de polipropileno un segundo homopolímero de propileno, dicha primera fracción de polipropileno y dicha segunda fracción de polipropileno formando el polipropileno (PP) (semicristalino), es decir, la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO),

(d) transferir el polipropileno (PP) (semicristalino) de la etapa (c) a un tercer reactor (R3),

(e) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia del polipropileno (PP) (semicristalino) obtenido en la etapa (c) propileno al menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo de este modo una primera fracción de copolímero de propileno elastomérico, estando la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico dispersa en el polipropileno (PP) (semicristalino),

(f) transferir el polipropileno (PP) (semicristalino) en el que está dispersa la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico a un cuarto reactor (R4), y

(g) polimerizar en el cuarto reactor (R4) y en presencia de la mezcla obtenida en la etapa (e) propileno y al menos un etileno y/o α -olefina C_4 a C_{12} , obteniendo de este modo la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico, la primera y la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico formando conjuntamente el copolímero de propileno elastomérico (EC);

el polipropileno (PP) (semicristalino) y el copolímero de propileno elastomérico (EC) forman el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Por supuesto, en el primer reactor (R1) se puede producir la segunda fracción de polipropileno y en el segundo reactor (R2) se puede obtener la primera fracción de polipropileno. Esto es válido también para la fase de copolímero de propileno elastomérico. De acuerdo con ello, en el tercer reactor (R3) se puede producir la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico mientras que en el cuarto reactor (R4) se prepara la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico.

Preferentemente, entre el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) y, opcionalmente, entre el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) los monómeros son purgados.

El término "procedimiento de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en al menos dos, tal como tres o cuatro, reactores conectados en serie. De acuerdo con esto, el presente procedimiento comprende al menos un primer reactor (R1) y un segundo reactor (R2), más preferentemente un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), un tercer reactor (R3) y un cuarto reactor (R4). La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en el caso de que el procedimiento consista en cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el procedimiento global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" es solamente una formulación cerrada con respecto a los reactores de la polimerización principal.

El primer reactor (R1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque continuo o discontinuo simple agitado o un reactor de bucle que opera en masa o suspensión. "En masa" significa

una polimerización en un medio de reacción que está compuesto por al menos un 60 % (p/p) de monómeros. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (LR) (en masa).

5 El segundo reactor (R2) puede ser un reactor de suspensión, tal como un reactor de bucle, al igual que el primer reactor o, de forma alternativa, un reactor de fase gaseosa (GPR).

El tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR).

10 Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor mezclado mecánicamente o de lecho fluido. Preferentemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por tanto, se entiende que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo lecho fluidizado, preferentemente con un agitador mecánico.

15 Así, en una realización preferente, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR). De acuerdo con esto, para el presente procedimiento se usan al menos cuatro, preferentemente cuatro, reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y un tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3) conectados en serie. Si fuera necesario, antes del primer reactor de suspensión (SR) se dispone un reactor de prepolimerización.

20 En otra realización preferente, el primer reactor (R1) y el segundo reactor (R2) son reactores de suspensión (SR), tal como reactores de bucle (LR), mientras que el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR). De acuerdo con esto, para el presente procedimiento se usan al menos cuatro, preferentemente cuatro, reactores de polimerización, a saber, dos reactores de suspensión (SR), tal como reactores de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) conectados en serie. Si fuera necesario, antes del primer reactor de suspensión (SR) se dispone un reactor de prepolimerización.

25 Un procedimiento multietapa preferente es un procedimiento de "bucle-fase gaseosa, tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o WO 00/68315.

Otro procedimiento adecuado de suspensión-fase gaseosa es el procedimiento Spheripol® de Basell.

30 Preferentemente, en el presente procedimiento para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tal como se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), de la etapa (a) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está en el intervalo de 50 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, más preferentemente entre 68 y 95 °C,
- la presión está en el intervalo de 2 MPa a 8 MPa (20 bar a 80 bar), preferentemente de 4 MPa a 7 MPa (40 bar a 70 bar),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una forma conocida *per se*.

Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, al reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la etapa (c), mediante lo cual las condiciones en la etapa (c) son preferentemente las siguientes:

- la temperatura está en el intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está en el intervalo de 0,5 MPa a 5 MPa (5 bar a 50 bar), preferentemente de 1,5 MPa a 3,5 MPa (15 bar a 35 bar),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una forma conocida *per se*.

45 La condición en el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4), preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y el tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3), es similar al segundo reactor (R2).

El tiempo de residencia puede variar en las tres zonas de reacción.

En una realización del procedimiento para producir el polipropileno, el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo, de bucle, está en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo, de 0,15 a 1,5 horas, y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, tal como de 0,5 a 4,0 horas.

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

- 5 Preferentemente, el procedimiento comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador, tal como se describe con detalle más adelante, que comprende un procatalizador Ziegler-Natta, un donador externo y, opcionalmente, un cocatalizador.

En una realización preferente, la prepolimerización se lleva a cabo como una polimerización de suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad menor de otros reactantes y, opcionalmente, componentes inertes disueltos en la misma.

- 10 La reacción de prepolimerización se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 10 a 60 °C, preferentemente de 15 a 50 °C, y más preferentemente de 20 a 45 °C.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Así, la presión puede ser de 2 MPa a 10 MPa (20 bar a 100 bar), por ejemplo de 3 MPa a 7 MPa (30 bar a 70 bar).

- 15 Los componentes del catalizador se introducen todos ellos preferentemente en la etapa de prepolimerización. No obstante, cuando el componente catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se pueden alimentar por separado, es posible introducir solamente una parte del cocatalizador en la etapa de prepolimerización y la parte restante en etapas de polimerización posteriores. Además, en tales casos es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización que se obtiene una reacción de polimerización suficiente en la misma.

- 20 También es posible añadir otros componentes en la etapa de prepolimerización. Así, se puede adicionar hidrógeno en la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero tal como es conocido en la técnica. Asimismo, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

- 25 El control preciso de las condiciones de prepolimerización y de los parámetros de reacción se sitúa dentro de la experiencia de la técnica.

De acuerdo con la invención, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se obtiene mediante un procedimiento de polimerización multietapa, tal como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprende como componente (i) un procatalizador Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

- 30 El procatalizador puede ser un procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" o un procatalizador Ziegler-Natta "ftálico". En primer lugar se describe el procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" y posteriormente el procatalizador Ziegler-Natta "ftálico".

- 35 El procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" comprende compuestos de un metal de transición del Grupo 4 al 6 de la IUPAC (TC), tal como titanio, un compuesto de un metal del Grupo 2 (MC), tal como magnesio, y un donador interno (ID) que es un compuesto no ftálico, preferentemente un éster de un ácido no ftálico, aún más preferentemente que es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos tal como se describe con detalle más adelante. Así, el procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" carece por completo de compuestos ftálicos no deseados. Además, el procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" carece de cualquier material de soporte externo, tal como sílice o MgCl₂, aunque el catalizador es autosoportado.

- 40 El procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" se puede definir adicionalmente por el modo en que se obtiene. De acuerdo con esto, el procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" se obtiene preferentemente mediante un procedimiento que comprende las etapas de

a)

- 45 a1) proporcionar una solución de al menos un compuesto alcóxido de un metal del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de un metal del Grupo 2 (MC) y un alcohol (A) que comprende, además del resto hidroxilo, al menos un resto éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;

o

- 50 a2) una solución de al menos un compuesto alcóxido de un metal del Grupo 2 (Ax') que es el producto de reacción de un compuesto de un metal del Grupo 2 (MC) y una mezcla alcohólica del alcohol (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;

o

a3) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto alcóxido de un metal del Grupo 2 (Ax) y un compuesto alcóxido de un metal del Grupo 2 (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto de un metal del Grupo 2 (MC) y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; y

- 5 b) añadir dicha solución de la etapa a) a al menos un compuesto de un metal de transición del Grupo 4 al 6 (TC)
y
c) obtener partículas del componente catalizador sólido

y añadir un donador de electrones interno (ID) no ftálico en cualquier etapa antes de la etapa c).

El donador interno (ID), o un precursor del mismo, se añade preferentemente a la solución de la etapa a).

- 10 De acuerdo con el procedimiento anterior, el procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" se puede obtener mediante un método de precipitación o mediante un método de emulsión (sistema de dos fases líquido/líquido)-solidificación dependiendo de las condiciones físicas, especialmente la temperatura usada en las etapas b) y c).

En ambos métodos (precipitación o emulsión-solidificación) la química del catalizador es la misma.

- 15 En el método de precipitación, se lleva a cabo la combinación de la solución de la etapa a) con al menos un compuesto de un metal de transición (TC) de la etapa b) y la mezcla de reacción total se mantiene a al menos 50 °C, más preferentemente en el intervalo de temperaturas de 55 a 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 70 a 100 °C, a fin de garantizar la precipitación completa del componente catalizador en forma de partículas sólidas (etapa c).

- 20 En el método de emulsión-solidificación en la etapa b) la solución de la etapa a) se añade normalmente a al menos un compuesto de un metal de transición (TC) a una temperatura inferior, tal como de -10 a menos de 50 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene normalmente de -10 a menos de 40 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Gotitas de la fase dispersada de la emulsión forman la composición activa del procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico". La solidificación (etapa c) de las gotitas se lleva a cabo adecuadamente mediante calentamiento de la emulsión a una temperatura de 70 a 150 °C, preferentemente de 80 a 110 °C.

En la presente invención se usa preferentemente el procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" preparado mediante un método de emulsión-solidificación.

En una realización preferente de la etapa a), se usa la solución de a2) o a3), es decir, una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

- 30 Preferentemente, el metal del Grupo 2 (MC) es magnesio.

- 35 Los compuestos alcóxido de magnesio (Ax), (Ax') y (Bx) se pueden preparar *in situ* en la primera etapa del procedimiento de preparación del catalizador, etapa a), mediante reacción del compuesto de magnesio con el alcohol o alcoholes tal como se describe anteriormente, o bien dichos compuestos alcóxido de magnesio se pueden preparar por separado o, incluso, pueden estar disponibles en el mercado en forma de compuestos alcóxido de magnesio preparados y se pueden usar como tales en el procedimiento de preparación del catalizador de la invención.

- 40 Ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son monoéteres de alcoholes dihidricos (monoéteres de glicol). Alcoholes (A) preferentes son monoéteres de glicol C₂ a C₄, en los que los restos éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos preferentes son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol, siendo particularmente preferentes el 2-(2-etilhexiloxi)etanol y el 1,3-propilenglicol monobutil éter, o 3-butoxi-2-propanol.

Alcoholes monohídricos (B) ilustrativos son los de fórmula ROH, siendo R un resto alquilo C₆-C₁₀ de cadena lineal o ramificada. El alcohol monohídrico de mayor preferencia es el 2-etil-1-hexanol o el octanol.

- 45 Preferentemente se usan una mezcla de compuestos alcóxido de magnesio (Ax) y (Bx) o una mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, y se emplean en una relación molar de Bx:Ax o B:A de 8:1 a 2:1, más preferentemente de 5:1 a 3:1.

El compuesto alcóxido de magnesio puede ser un producto de reacción de un alcohol o alcoholes tal como se define anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado entre compuestos dialquil magnesio, alcóxidos de alquil

5 magnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoxi magnesio y haluros de alquil magnesio. Los grupos alquilo pueden ser alquilo C₁-C₂₀, preferentemente C₂-C₁₀, iguales o diferentes. Compuestos alquil-alcoxi de magnesio normales, cuando se usan, son el butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octóxido de octil magnesio. Preferentemente se usan compuestos dialquil magnesio. Lo más preferente es que los compuestos dialquil magnesio sean butil octil magnesio o butil etil magnesio.

También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar, además de con el alcohol (A) y el alcohol (B), también con un alcohol polihídrico (C) de fórmula R"(OH)_m para obtener dichos compuestos alcóxido de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferentes, si se usan, son alcoholes, en los que R" es un resto hidrocarburo C₂ a C₁₀ de cadena lineal, ramificada o cíclica, y m es un número entero de 2 a 6.

10 Los compuestos alcóxido de magnesio de la etapa a), por tanto, se seleccionan entre el grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, compuestos diariloxi magnesio, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio. Además, se puede usar una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

15 Los disolventes que se han de emplear para la preparación del presente catalizador se pueden seleccionar entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos de cadena lineal, ramificada y cíclica con de 5 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 5 a 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Son particularmente preferentes los hexanos y los pentanos.

20 El compuesto de Mg se proporciona normalmente en forma de una solución al 10-50 % en peso en un disolvente tal como se indica anteriormente. Un compuesto de Mg normal disponible en el mercado, especialmente soluciones de dialquil magnesio, son soluciones al 20-40 % en peso en tolueno o heptanos.

La reacción para la preparación del compuesto alcóxido de magnesio se puede llevar a cabo a una temperatura de 40 °C a 70 °C. La temperatura más adecuada se selecciona dependiendo del compuesto de Mg y el alcohol o alcoholes usados.

25 El compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 es preferentemente un compuesto de titanio, más preferentemente un haluro de titanio tal como TiCl₄.

30 El donador interno (ID) usado en la preparación del catalizador usado en la presente invención se selecciona preferentemente entre (di)ésteres de ácido (di)carboxílicos no ftálicos, 1,3-diésteres, derivados y mezclas de los mismos. Donadores especialmente preferentes son los diésteres de ácidos dicarboxílicos mono-insaturados, en particular ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y derivados y/o mezclas de los mismos. Ejemplos preferentes son, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, siendo los más preferentes los citraconatos.

35 En un método de emulsión, el sistema de dos fases líquido-líquido, se puede formar mediante simple agitación y opcionalmente añadiendo (más) disolvente o disolventes y aditivos, tales como el agente minimizador de turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizadores de emulsión, tales como tensioactivos, de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o para estabilizar la emulsión. Preferentemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Particularmente preferentes son los (met)acrilatos C₁₂ a C₂₀ tales como poli(metacrilato de hexadecilo) y poli(metacrilato de octadecilo) y mezclas de los mismos. El agente minimizador de turbulencia (TMA), si se usa, se selecciona preferentemente entre polímeros de α-olefina de monómeros α-olefina
40 con de 6 a 20 átomos de carbono, tales como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dolidodeceno, o mezclas de los mismos. El más preferente es el polideceno.

45 El producto en partículas sólido obtenido mediante el método de precipitación o emulsión-solidificación se puede lavar al menos una vez, preferentemente al menos dos veces, siendo lo más preferente al menos tres veces, con hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, preferentemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador posteriormente se puede secar, tal como mediante evaporación o purga con nitrógeno, o se puede suspender en un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

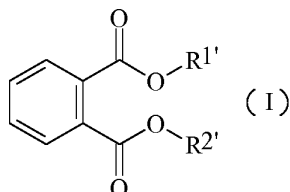
50 El procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" finalmente obtenido está preferentemente en forma de partículas que tienen por lo general un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 5 a 200 μm, preferentemente de 10 a 100. Las partículas están compactadas con una baja porosidad y tienen un área superficial inferior a 20 g/m², preferentemente inferior a 10 g/m². Normalmente, la cantidad de Ti es de un 1 a un 6 % en peso, de Mg de un 10 a un 20 % en peso y de donador de un 10 a un 40 % en peso de la composición de catalizador.

Una descripción detallada de la preparación de los catalizadores se divulga en los documentos WO 2012/007430, EP2610271, EP 261027 y EP2610272, que se incorporan por referencia en el presente documento.

El procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" se prepara mediante

- a) reacción de un aducto de $MgCl_2$ cristalizado mediante pulverización o solidificado mediante emulsión y un alcohol C_1-C_2 con $TiCl_4$
- b) reacción del producto de la etapa a) con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)

5



en la que $R^{1'}$ y $R^{2'}$ son independientemente al menos un alquilo C_5 en condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol C_1 a C_2 y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el donador interno

10

- c) lavado del producto de la etapa b) o
- d) reacción opcional del producto de la etapa c) con $TiCl_4$ adicional.

El procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" se produce tal como se define, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566. El contenido de estos documentos se incluye por referencia en el presente documento.

15

En primer lugar se forma un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol C_1-C_2 de fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6. El etanol se usa preferentemente como alcohol.

El aducto, que se funde en primer lugar y después se cristaliza mediante pulverización o se solidifica mediante emulsión, se usa como portador del catalizador.

En la siguiente etapa, el aducto cristalizado mediante pulverización o solidificado mediante emulsión de fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es metilo o etilo, preferentemente etilo, y n es de 1 a 6, se pone en contacto con $TiCl_4$ para formar un portador titanizado, seguido de las etapas de

20

- añadir a dicho portador titanizado

(i) un ftalato de dialquilo de fórmula (I), siendo $R^{1'}$ y $R^{2'}$ independientemente al menos un alquilo C_5 , tal como al menos un alquilo C_8 , o preferentemente

25

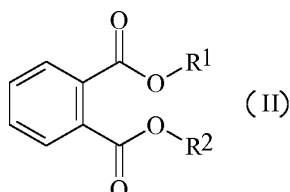
(ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I), siendo $R^{1'}$ y $R^{2'}$ iguales y siendo al menos un alquilo C_5 , tal como al menos un alquilo C_8 , o más preferentemente

30

(iii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado entre el grupo que consiste en ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de di-isodecilo (DIDP) y ftalato de ditridecilo (DTDP), aún más preferentemente, el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es un ftalato de dioctilo (DOP), tal como ftalato de diisooctilo o ftalato de dietilhexilo, en particular ftalato de dietilhexilo, para formar un primer producto,

- someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, a una temperatura superior a $100\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente entre 100 y $150\text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente entre 130 y $150\text{ }^\circ\text{C}$, de forma que dicho metanol o etanol se transesterifique con dichos grupos éster de dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar preferentemente al menos un 80 % en moles, más preferentemente un 90 % en moles, siendo lo más preferente un 95 % en moles, de un ftalato de dialquilo de fórmula (II)

35



40

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

- recuperar dicho producto de transesterificación como la composición de procatalizador (componente (i)).

El aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, en una realización preferente se funde y posteriormente la masa fundida se inyecta preferentemente mediante un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, de modo que el aducto cristalice en una forma morfológicamente ventajosa, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 87/07620.

- 5 Este aducto cristalizado preferentemente se usa como soporte del catalizador y se hace reaccionar con el procatalizador útil en la presente invención tal como se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

Dado que el residuo del catalizador se elimina mediante extracción, se obtiene un aducto del portador titanizado y el donador interno, en el que ha cambiado el grupo procedente del alcohol de éster.

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

- 10 En caso contrario, la titanización se repite después del tratamiento anterior a fin de garantizar una concentración suficiente de titanio y, de este modo, su actividad.

Preferentemente, el procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" usado de acuerdo con la invención contiene un 2,5 % en peso de titanio como máximo, preferentemente un 2,2 % en peso como máximo y, más preferentemente, un 2,0 % en peso como máximo. Su contenido de donador está, preferentemente, entre el 4 y el 12 % en peso y, más preferentemente, entre el 6 y el 10 % en peso.

- 15

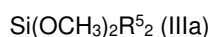
Más preferentemente, el procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" usado de acuerdo con la invención se ha producido usando etanol como alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto donador interno.

- 20 Aún más preferentemente, el procatalizador Ziegler-Natta "no ftálico" usado de acuerdo con la invención, es el catalizador descrito en la sección de los ejemplos; especialmente con el uso de ftalato de dioctilo como ftalato de dialquilo de fórmula (I).

Para la producción del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención, el sistema catalizador usado preferentemente comprende, además del procatalizador Ziegler-Natta especial ("no ftálico" o "ftálico"), un cocatalizador organometálico como componente (ii).

- 25 De acuerdo con esto, es preferente seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste en trialkilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro del alquilaluminio.

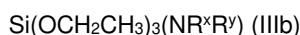
El componente (iii) del sistema catalizador usado es un donador externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb). La fórmula (IIIa) se define por



- 30 en la que R^5 representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferentemente, un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

Es particularmente preferente que R^5 se seleccione del grupo que consiste en isopropilo, isobutilo, isopentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

- 35 La fórmula (IIIb) se define por



en la que R^x y R^y pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

- 40 R^x y R^y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Es particularmente preferente que R^x y R^y se seleccionen independientemente entre el grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

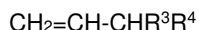
- 45 Más preferentemente, tanto R^x como R^y son iguales, aún más preferentemente, tanto R^x como R^y son un grupo

etilo.

Más preferentemente, el donador externo tiene la fórmula (IIIa), tal como el dicitopentil dimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentilo})_2]$ o el diisopropil dimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$.

Más preferentemente, el donador externo es el dicitopentil dimetoxisilano $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentilo})_2]$.

- 5 En una realización adicional, el procatalizador Ziegler-Natta se puede modificar mediante polimerización de un compuesto vinílico en presencia del sistema catalizador que comprende el procatalizador Ziegler-Natta especial (componente (i)), un donador externo (componente (iii) y, opcionalmente, un cocatalizador (componente (iii)), teniendo el compuesto vinílico la fórmula:



- 10 en la R^3 y R^4 forman conjuntamente un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se usa para la preparación del copolímero de propileno heterofásico [HECO] de acuerdo con la presente invención. El compuesto vinílico polimerizado puede actuar como agente de α -nucleación.

- 15 Con respecto a la modificación del catalizador se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y particularmente WO 00/68315, que se incorporan por referencia en el presente documento con respecto a las condiciones de reacción relativas a la modificación del catalizador así como con respecto a la reacción de polimerización.

De forma alternativa, el material de base de polipropileno (PBM) es un homopolímero de propileno (hPP).

- 20 Si el material de base de polipropileno (PBM) es un homopolímero de propileno (hPP), el homopolímero de propileno (hPP) se entiende de forma amplia y, por tanto, cubre también realizaciones en las que se mezclan diferentes homopolímeros. Más exactamente, la expresión "homopolímero de propileno (hPP)" puede cubrir también realizaciones en las que se mezclan dos o más, tal como tres, homopolímeros de propileno que se diferencian en cuanto a su índice de fluidez. De acuerdo con esto, en una realización la expresión "homopolímero de propileno (hPP)" cubre solo un homopolímero de propileno con un índice de fluidez específico, preferentemente en el intervalo
25 definido más adelante. En otra realización, la expresión "homopolímero de propileno (hPP)" significa una mezcla de dos o tres, preferentemente dos, homopolímeros de propileno, que se diferencian en su índice de fluidez. Preferentemente, los dos o tres homopolímeros de propileno tienen un índice de fluidez tal como en el intervalo definido más adelante. De acuerdo con la presente invención, los índices de fluidez se diferencian entre sí si la diferencia entre los índices de fluidez MFR_2 (230 °C) de dos homopolímeros de propileno es de al menos 5 g/10 min,
30 preferentemente de al menos 10 g/10 min, tal como al menos 15 g/10 min.

La expresión "homopolímero de propileno (hPP)", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un polipropileno que consiste esencialmente, es decir, que consiste en más de un 99,5 % en peso, aún más preferentemente en al menos un 99,7 % en peso, tal como al menos un 99,8 % en peso, de unidades de propileno. En una realización preferente, solo son detectables unidades de propileno en el homopolímero de propileno.

- 35 El homopolímero de propileno (hPP) de acuerdo con la presente invención debe tener un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min. Preferentemente, el homopolímero de propileno (hPP) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0, a 120,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 5,5 a 100,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 6,0 a 80,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 7,0 a 78,0 g/10 min.

- 40 El homopolímero de propileno (hPP) es preferentemente un homopolímero de propileno isotáctico. De acuerdo con esto, se entiende que el homopolímero de propileno (hPP) tiene una concentración de pentadas más bien elevada, es decir, superior al 90 % en moles, más preferentemente superior al 92 % en moles, aún más preferentemente superior al 93 % en moles, y aún más preferentemente superior al 95 % en moles, tal como superior al 99 % en moles.

- 45 Preferentemente, el homopolímero de propileno (hPP) tiene una temperatura de fusión T_m medida de acuerdo con la norma ISO 11357-3 de al menos 150 °C, más preferentemente de al menos 155 °C, más preferentemente en el intervalo de 150 a 168 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 155 a 167 °C y siendo lo más preferente en el intervalo de 160 a 167 °C.

- 50 Asimismo, el homopolímero de propileno (hPP) tiene un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) más bien bajo, es decir, inferior al 4,5 % en peso, más preferentemente inferior al 4,0 % en peso, aún más preferentemente inferior al 3,7 % en peso. Así, se entiende que el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) está en el intervalo de un 0,5

a un 4,5 % en peso, más preferentemente en el intervalo de un 1,0 a un 4,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de un 1,5 a un 3,5 % en peso.

5 De forma alternativa o adicional, el homopolímero de propileno (hPP) tiene una densidad en el intervalo de 850 a 1000 kg/cm³, más preferentemente en el intervalo de 875 a 950 kg/cm³, aún más preferentemente en el intervalo de 890 a 925 kg/cm³.

En una realización, el homopolímero de propileno (hPP) tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C, ISO 179-1eA, en el intervalo de 0,5 a 10,0 kJ/m², preferentemente en el intervalo de 0,6 a 8,0 kJ/m², y siendo lo más preferente en el intervalo de 0,8 a 5,0 kJ/m².

10 El homopolímero de propileno (H-PP) adecuado en el material compuesto de la invención está disponible a partir de una amplia variedad de fuentes comerciales y se puede producir tal como se conoce en la técnica. Por ejemplo, el homopolímero de propileno (hPP) se puede producir en presencia de un catalizador de sitio único o un catalizador Ziegler-Natta, siendo preferente este último.

15 La polimerización del homopolímero de propileno (hPP) puede ser una polimerización en masa, realizada preferentemente en un reactor denominado de bucle. Como alternativa, la polimerización del homopolímero de propileno (hPP) es una polimerización en dos o más etapas realizada en una combinación de un reactor de bucle que opera en fase de suspensión y uno o más reactores en fase gaseosa, tal como la aplicada en el procedimiento de Borstar® para polipropileno.

Preferentemente, en el procedimiento para producir el homopolímero de propileno (hPP) tal como se ha definido anteriormente, las condiciones para el reactor de bucle de la etapa pueden ser las siguientes:

- 20
- la temperatura está en el intervalo de 40 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, de 70 a 90 °C,
 - la presión está en el intervalo de 2 MPa a 8 MPa (20 bar a 80 bar), preferentemente de 3 MPa a 6 MPa (30 bar a 60 bar),
 - se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una forma conocida *per se*.

25 Posteriormente, la mezcla de reacción se puede transferir del reactor de masa (en masa) al reactor de fase gaseosa, mediante lo cual las condiciones son preferentemente las siguientes:

- la temperatura está en el intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está en el intervalo de 0,5 MPa a 5 MPa (5 bar a 50 bar), preferentemente de 1,5 MPa a 3,5 MPa (15 bar a 35 bar),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una forma conocida *per se*.

30 El tiempo de residencia puede cambiar en ambas zonas de reacción. En una realización del procedimiento para producir el polímero de propileno, el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo, de bucle, está en el intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo, de 0,5 a 2 horas, y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 1 a 8 horas.

35 Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida en condiciones supercríticas en el reactor de masa, preferentemente el reactor de bucle, y/o en modo condensado en el reactor de fase gaseosa.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el homopolímero de propileno (hPP) se obtiene preferentemente usando un sistema Ziegler-Natta.

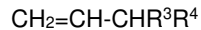
40 De acuerdo con esto, el procedimiento tal como se ha discutido anteriormente, se puede llevar a cabo usando un catalizador Ziegler-Natta, en particular un catalizador Ziegler-Natta de alto rendimiento (denominado de cuarta y quinta generación para diferenciarlo de los catalizadores Ziegler-Natta de bajo rendimiento, denominados de segunda generación). Un catalizador Ziegler-Natta adecuado que se va a emplear de acuerdo con la presente invención comprende un componente catalizador, un componente cocatalizador y al menos un donador de electrones (donador de electrones interno y/o externo, preferentemente al menos un donador externo).

45 Preferentemente, el componente catalizador es un componente catalizador basado en Ti-Mg y normalmente el cocatalizador es un compuesto basado en alquil-aluminio. Catalizadores adecuados se divulgan en particular en los documentos US 5,234,879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843.

Donadores externos preferentes son los donadores basados en silano conocidos, tales como el dicitopentil dimetoxisilano, dietilamino trietoxisilano o ciclohexil metildimetoxisilano.

Si se desea, el sistema catalizador Ziegler-Natta se modifica mediante polimerización de un compuesto vinílico en

presencia del sistema catalizador, en la que el compuesto vinílico tiene la fórmula:



5 en la R³ y R⁴ forman conjuntamente un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. El catalizador así modificado se usa, si se desea, para la preparación del homopolímero de propileno (hPP) a fin de conseguir la α-nucleación del polímero, la composición (Co) y, así, al artículo moldeado total (tecnología BNT).

10 Una realización de un procedimiento para el homopolímero de propileno (hPP), tal como se ha discutido anteriormente, es un procedimiento de fase bucle o un procedimiento de bucle-fase gaseosa, tal como el desarrollado por Borealis conocido como tecnología Borstar®, descrito, por ejemplo en los documentos EP 0 887 379 A1 y WO 92/12182.

La fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF)

El material compuesto de la presente invención debe comprender una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF). Se entiende que la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) imparten una tenacidad y una resistencia mejoradas al material compuesto de la presente invención.

15 Preferentemente, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) tienen un diámetro promedio de fibra en el intervalo de 5 a 30 μm. Más preferentemente, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) tienen un diámetro promedio de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm y, más preferentemente, en el intervalo de 5 a 20 μm.

20 Por ejemplo, la fibra de vidrio (GF) tiene un diámetro promedio de fibra en el intervalo de 5 a 30 μm. Más preferentemente, la fibra de vidrio (GF) tiene un diámetro promedio de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm y, más preferentemente, en el intervalo de 5 a 20 μm.

De forma alternativa, la fibra de carbono (CF) tiene un diámetro promedio de fibra en el intervalo de 5 a 30 μm. Más preferentemente, la fibra de carbono (CF) tiene un diámetro promedio de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm y, más preferentemente, en el intervalo de 5 a 20 μm.

25 En una realización, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) tienen una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm, siendo lo más preferente de 0,5 a 20 mm.

Por ejemplo, la fibra de vidrio (GF) tiene una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm, siendo lo más preferente de 0,5 a 20 mm. De forma alternativa, la fibra de carbono (CF) tiene una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm, siendo lo más preferente de 0,5 a 20 mm.

30 Las fibras de vidrio (GF) que son adecuadas para la presente invención preferentemente son tratadas superficialmente con un agente denominado de encolado.

35 Ejemplos de agentes de encolado adecuados para las fibras de vidrio (GF) incluyen agentes de encolado de silano, agentes de encolado de titanato, agentes de encolado de aluminio, agentes de encolado de cromo, agentes de encolado de zirconio, agentes de encolado de borano y, preferentemente, son agentes de encolado de silano o agentes de encolado de titanato y, más preferentemente, agentes de encolado de silano. La cantidad de agente de encolado con respecto a las fibras de vidrio (GF) está dentro del conocimiento común del experto en la técnica y puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0,1 a 10 partes en peso del agente de encolado con respecto a 100 partes en peso de la fibra de vidrio (GF).

En una realización, la fibra de vidrio (GF) comprende un agente de encolado. Preferentemente, el agente de encolado es un agente de encolado de silano.

40 En una realización, las fibras de carbono (CF) que son adecuadas para la presente invención comprenden un agente de encolado a fin de mejorar su humectación y acoplamiento al material de base de polipropileno (PBM). Preferentemente, las fibras de carbono (CF) comprenden agentes de encolado sobre la superficie de las fibras. Preferentemente, las fibras de carbono (CF) comprenden un agente de encolado seleccionado entre resinas epoxi, resinas epoxi modificadas con poliéter y poliuretano.

45 En una realización especialmente preferente, las fibras de carbono (CF) comprenden una resina epoxi, más preferentemente una resina epoxi modificada con poliéter, como agente de encolado. Un agente de encolado adecuado es, por ejemplo, Duroxy SEF 968w distribuido por Cytec. También pueden estar comprendidos formadores de película, lubricantes, estabilizantes y agentes antiestáticos en el agente de encolado.

Normalmente, la cantidad de tal agente de encolado es del 15 % en peso o menos, más preferentemente del 10 % en peso o menos, y siendo lo más preferente del 7,5 % en peso o menos, basado en el peso total de las fibras de carbono (CF).

- 5 El tratamiento de superficie de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) con un agente de encolado se puede realizar mediante métodos conocidos tales como, por ejemplo, la inmersión de las fibras en un tanque en el que se ha dispuesto el agente de encolado, las cuales se comprimen y se secan después en un horno de aire caliente, o con un rodillo caliente o una placa caliente. En una realización, la fibra de carbono (CF) se trata mediante oxidación y/o carbonización, preferentemente oxidación y carbonización, antes de aplicar el agente de encolado.

La fibra basada en polímeros (PF)

- 10 El material compuesto de la presente invención debe comprender una fibra basada en polímeros (PF) que tiene una temperatura de fusión ≥ 210 °C.

15 Se entiende que la fibra basada en polímeros (PF) en combinación con la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) mejora la resistencia al impacto del material compuesto de la presente invención, especialmente en comparación con un material compuesto que comprende una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF) como único material de fibra reforzante.

La expresión "fibra basada en polímeros (PF)" en el contexto de la presente solicitud se refiere a una fibra que no es una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF). Es decir, la fibra basada en polímeros (PF) es diferente de una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF). Asimismo, la expresión "fibra basada en polímeros (PF)" en el contexto de la presente solicitud se refiere a una fibra que no es un polipropileno, tal como una fibra de polipropileno.

- 20 Un requisito específico es que la fibra basada en polímeros (PF) tenga una temperatura de fusión ≥ 210 °C. Preferentemente, la fibra basada en polímeros (PF) tiene una temperatura de fusión en el intervalo de 210 a 350 °C, más preferentemente en el intervalo de 210 a 300 °C.

25 Así, la temperatura de fusión T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 de la fibra basada en polímeros (PF) es ≥ 42 °C, preferentemente de 42 a 200 °C, por encima de la temperatura de fusión T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 del material de base de polipropileno. Más preferentemente, la temperatura de fusión T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 de la fibra basada en polímeros (PF) es ≥ 50 °C, preferentemente de 50 a 200 °C, y siendo lo más preferente de 50 a 180 °C, por ejemplo de 50 a 120 °C, por encima de la temperatura de fusión T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 del material de base de polipropileno.

- 30 En una realización, la fibra basada en polímeros (PF) tiene una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm, siendo lo más preferente de 0,5 a 20 mm.

De forma alternativa o adicional, la fibra basada en polímeros (PF) tiene un diámetro promedio de 5 a 30 μm , preferentemente de 5 a 28 μm .

En una realización, la fibra basada en polímeros (PF) tiene una tenacidad de al menos 3,0 cN/dtex hasta 17 cN/dtex, y siendo lo más preferente de al menos 4,0 cN/dtex hasta 17 cN/dtex.

- 35 De forma alternativa o adicional, la fibra basada en polímeros (PF) preferentemente tiene un módulo de Young en el intervalo de 3,0 a 35 N/tex, y siendo lo más preferente en el intervalo de 3,0 a 30 N/tex (ISO 5079).

40 Por ejemplo, la fibra basada en polímeros (PF) se selecciona entre una fibra de poli(alcohol vinílico) (PVA), una fibra de poli(tereftalato de etileno) (PET), una fibra de poliamida (PA) y mezclas de las mismas. Preferentemente, la fibra basada en polímeros (PF) es una fibra de poli(tereftalato de etileno) (PET) o una fibra de poli(alcohol vinílico) (PVA). Lo más preferente es que la fibra basada en polímeros (PF) sea una fibra de poli(tereftalato de etileno) (PET).

Las fibras de PVA son bien conocidas en la técnica y se producen preferentemente mediante un procedimiento de hilado en húmedo o un procedimiento de hilado en seco.

- 45 El propio PVA se sintetiza a partir de acetileno [74-86-2] o etileno [74-85-1] mediante reacción con ácido acético (y oxígeno en el caso del etileno), en presencia de un catalizador tal como acetato de zinc, para formar acetato de vinilo [108-05-4] que se polimeriza después en metanol. El polímero obtenido se somete a metanólisis con hidróxido de sodio, mediante lo cual el PVA precipita en la solución de metanol.

El PVA usado para la fabricación de fibras generalmente tiene un grado de polimerización no inferior a 1000, preferentemente no inferior a 1200 y, más preferentemente, no inferior a 1500. Lo más preferente es que el PVA

tenga un grado de polimerización de aproximadamente 1700, por ejemplo, de 1500 a 2000. El grado de hidrólisis del acetato de vinilo es generalmente de al menos un 99 % en moles.

5 Las propiedades mecánicas de las fibras de PVA variarán dependiendo de las condiciones de fabricación de las fibras tales como las condiciones del procedimiento de hilado, del procedimiento de estirado y de acetalización, y las condiciones de fabricación de la materia prima del PVA.

Las fibras de PVA pueden estar en forma de fibras cortadas o (multi)filamentos.

10 Las fibras de PVA se caracterizan por una resistencia elevada, una elongación baja y un módulo elevado. Las fibras de PVA adecuadas preferentemente tienen una tenacidad de 3,0 cN/dtex a 17,0 cN/dtex, más preferentemente de 4,0 cN/dtex a 17,0 cN/dtex, incluso más preferentemente de 6,0 cN/dtex a 14,0 cN/dtex, y siendo lo más preferente de 7,0 cN/dtex a 13,0 cN/dtex.

Asimismo, tales fibras de PVA preferentemente tienen un módulo de Young en el intervalo de 3,0 a 35,0 N/tex, preferentemente en el intervalo de 10,0 a 30,0 N/tex, y siendo lo más preferente en el intervalo de 15,0 a 25,0 N/tex (ISO 5079).

15 Las fibras de PVA que son adecuadas para la presente invención tienen una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm, siendo lo más preferente de 0,5 a 20 mm.

El diámetro promedio de fibra de las fibras de PVA adecuadas está en el intervalo de 5 a 30 μm , preferentemente en el intervalo de 5 a 28 μm , más preferentemente en el intervalo de 5 a 24 μm , incluso más preferentemente en el intervalo de 5 a 20 μm , siendo lo más preferente en el intervalo de 5 a 18 μm .

20 En una realización, las fibras de PVA tienen una densidad en el intervalo de 1100 a 1400 kg/m^3 , preferentemente en el intervalo de 1200 a 1400 kg/m^3 .

Las fibras de PVA que son adecuadas para la presente invención posteriormente son tratadas superficialmente con un agente denominado de encolado. Esto se puede efectuar mediante métodos conocidos tal como, por ejemplo, la inmersión de las fibras en un tanque en el que se ha dispuesto el agente de encolado, las cuales se comprimen y se secan después en un horno de aire caliente, o con un rodillo caliente o una placa caliente.

25 Ejemplos de agentes de encolado incluyen resinas de poliolefina, resinas de poliuretano, resinas de poliéster, resinas acrílicas, resinas epoxi, almidón, aceite vegetal, poliolefinas modificadas. La cantidad de agente de encolado con respecto a las fibras de poli(alcohol vinílico) está dentro del conocimiento común del experto en la técnica y puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0,1 a 10 partes en peso del agente de encolado con respecto a 100 partes en peso de la fibra de poli(alcohol vinílico).

30 Se puede incorporar en el agente de encolado un agente de tratamiento de superficie para mejorar la humectación o la adhesividad entre las fibras de poli(alcohol vinílico) y la composición de polipropileno.

35 Ejemplos del agente de tratamiento de superficie incluyen agentes de acoplamiento de silano, agentes de acoplamiento de titanato, agentes de acoplamiento de aluminio, agentes de acoplamiento de cromo, agentes de acoplamiento de zirconio, agentes de acoplamiento de borano y son preferentes los agentes de acoplamiento de silano o los agentes de acoplamiento de titanato y, más preferentemente, los agentes de acoplamiento de silano.

Las fibras de PET pueden estar en forma de fibras cortadas o (multi)filamentos.

40 Las fibras de PET se caracterizan por una resistencia elevada, una elongación baja y un módulo elevado. Las fibras de PET adecuadas preferentemente tiene una tenacidad de 3,0 cN/dtex a 17,0 cN/dtex, más preferentemente de 3,0 cN/dtex a 13,0 cN/dtex, incluso más preferentemente de 4,0 cN/dtex a 11,0 cN/dtex, y siendo lo más preferente de 5,0 cN/dtex a 9,0 cN/dtex.

Asimismo, tales fibras de PET preferentemente tienen un módulo de Young en el intervalo de 3,0 a 35 N/tex, preferentemente en el intervalo de 3,0 a 17 N/tex, más preferente en el intervalo de 5,0 a 15 N/tex, y siendo lo más preferente en el intervalo de 6 a 12 N/tex (ISO 5079).

45 Las fibras de PTE que son adecuadas para la presente invención tienen una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm, siendo lo más preferente de 0,5 a 20 mm.

El diámetro promedio de fibra de las fibras de PTE adecuadas está en el intervalo de 10 a 30 μm , preferentemente en el intervalo de 12 a 28 μm , siendo lo más preferente en el intervalo de 12 a 26 μm .

En una realización, las fibras de PET tienen una densidad en el intervalo de 1100 a 1400 kg/m³, preferentemente en el intervalo de 1200 a 1400 kg/m³.

El promotor de adhesión (AP)

5 Para mejorar la compatibilidad entre el material de base de polipropileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) o el homopolímero de propileno (hPP), y la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) y la fibra basada en polímeros (PF) se puede usar un promotor de adhesión (AP).

El promotor de adhesión (AP) preferentemente comprende, más preferentemente es, un polímero modificado (funcionalizado) y, opcionalmente, un compuesto de bajo peso molecular que tiene grupos reactivos polares.

10 Los más preferentes son los polímeros de alfa-olefina modificados, en particular, homopolímeros y copolímeros de propileno, tales como copolímeros de etileno y propileno entre sí o con otras alfa-olefinas, ya que son altamente compatibles con el polímero del presente material compuesto. Se pueden usar igualmente copolímeros de bloque de polietileno modificado y de estireno modificado, tales como poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) o poli(estireno-*b*-(etileno-co-butileno)-*b*-estireno) (SEBS).

15 En términos de estructura, los polímeros modificados se seleccionan preferentemente entre copolímeros de injerto o de bloque.

En este contexto se da preferencia a polímeros modificados que contienen grupos procedentes de compuestos polares, en particular seleccionados entre el grupo que consiste en anhídridos de ácido, ácidos carboxílicos, derivados de ácidos carboxílicos, aminas primarias y secundarias, compuestos hidroxilados, oxazolininas y epóxidos, y también compuestos iónicos.

20 Ejemplos específicos de dichos compuestos polares son anhídridos cíclicos insaturados y diésteres alifáticos de los mismos, y los derivados diácido. En particular se puede usar anhídrido maleico y compuestos seleccionados entre maleatos de dialquilo C₁ a C₁₀ lineal y ramificado, fumaratos de dialquilo C₁ a C₁₀ lineal y ramificado, anhídrido itacónico, ésteres dialquilo C₁ a C₁₀ lineal y ramificado del ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y mezclas de los mismos.

25 Se da particular preferencia al polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico como promotor de adhesión (AP).

Las cantidades de grupos procedentes de grupos polares, por ejemplo, anhídrido maleico, en el polímero modificado, tal como polipropileno modificado, son preferentemente de un 0,1 a un 5,0 % en peso, más preferentemente de un 0,2 a un 5,0 % en peso, siendo lo más preferente de un 0,3 a un 4,0 % en peso, tal como de 0,4 a un 3,0 % en peso, basado en el peso total del polímero modificado polar.

30 Se da particular preferencia a un promotor de adhesión (AP) que es un copolímero de propileno modificado o un homopolímero de propileno modificado, siendo especialmente preferente este último.

35 En una realización, el promotor de adhesión (AP) es un copolímero de propileno (aleatorio) modificado que contiene grupos polares tal como se ha definido anteriormente. En una realización específica, el promotor de adhesión (AP) es un copolímero de propileno (aleatorio) injertado con anhídrido maleico. Así, en una realización preferente específica, el promotor de adhesión (AP) es un copolímero de propileno-etileno (aleatorio) injertado con anhídrido maleico, más preferentemente en el que el contenido de etileno, basado en la cantidad total del copolímero de propileno-etileno aleatorio, está en el intervalo de un 1,0 a un 8,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de un 1,5 a un 7,0 % en peso.

40 Las cantidades requeridas de grupos procedentes de grupos polares en el copolímero de propileno (aleatorio) modificado polar, o en el homopolímero de propileno modificado, son preferentemente de un 0,1 a un 5,0 % en peso, más preferentemente de un 0,2 a un 5,0 % en peso, siendo lo más preferente de un 0,3 a un 4,0 % en peso, tal como de 0,4 a un 3,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno (aleatorio) modificado polar.

45 Valores preferentes del índice de fluidez MFR₂ (190 °C; 2,1 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 para el promotor de adhesión (AP) son de 1,0 a 500,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 1,0 a 150,0 g/10 min. Por ejemplo, el índice de fluidez MFR₂ (190 °C; 2,1 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 para el promotor de adhesión (AP) es de 10,0 a 100,0 g/10 min, tal como en el intervalo de 10,0 a 50,0 g/10 min.

El polímero modificado, es decir, el promotor de adhesión (AP), se puede producir de un modo sencillo mediante extrusión reactiva del polímero, por ejemplo, con anhídrido maleico en presencia de generadores de radicales libres (tales como peróxidos orgánicos), tal como se divulga, por ejemplo, en el documento EP 0 572 028.

El promotor de adhesión (AP) es conocido en la técnica y está disponible en el mercado. Un ejemplo adecuado es SCONA TPPP 6102 GA o SCONA TPPP 8112 FA de BYK.

El agente de alfa nucleación (NU)

5 De acuerdo con la presente invención, el agente de alfa nucleación (NU) no pertenece a la clase de aditivos (A) tal como se define más adelante.

El material compuesto puede contener un agente de alfa nucleación (NU). Incluso más preferentemente, la presente invención carece de agentes de beta nucleación. De acuerdo con esto, el agente de alfa nucleación (NU) se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en

- 10 (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o terc-butylbenzoato de aluminio, y
- (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4-dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo C₁-C₈, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4-di(metilbenciliden)sorbitol) o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y
- 15 (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilen-bis(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio 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.

20 Preferentemente, el material compuesto contiene como agente de alfa nucleación un polímero de vinilcicloalcano y/o un polímero de vinilalcano. El agente de alfa nucleación (NU) se incluye tal como se ha descrito anteriormente, principalmente debido a la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

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

Los aditivos (A)

25 El material compuesto de la presente invención puede comprender aditivos (A). Aditivos normales son neutralizantes de ácidos, antioxidantes, colorantes, fotoestabilizadores, plastificantes, agentes deslizantes, agentes anti-rayado, agentes dispersantes, adyuvantes de procesamiento, lubricantes y pigmentos.

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

30 Asimismo el término "aditivos" de acuerdo con la presente invención incluye también materiales portadores, en particular materiales portadores poliméricos (PCM), tal como se define más adelante.

Preferentemente, el material compuesto no comprende (a) otro polímero o polímeros diferentes al polímero o polímeros comprendidos en el material compuesto, es decir, el material de base de polipropileno, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF), la fibra basada en polímeros (PF) y el promotor de adhesión (AP) opcional, en una cantidad superior al 10 % en peso, preferentemente superior al 5 % en peso, basado en el peso del material compuesto. Si está presente un polímero adicional, tal polímero es normalmente un material portador polimérico (PCM) para los aditivos (A).

35

Se entiende que el material compuesto comprende un material portador polimérico (PCM) en una cantidad no superior al 10,0 % en peso, preferentemente en una cantidad no superior al 5,0 % en peso, más preferentemente en una cantidad no superior al 2,5 % en peso, tal como en el intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso, preferentemente en el intervalo del 1,0 al 5,0 % en peso, incluso más preferentemente el intervalo del 1,0 al 2,5 % en peso, basado en el peso total del material compuesto.

40

El material portador polimérico (PCM) es un polímero portador para los aditivos (A) para asegurar una distribución uniforme en el material compuesto. El material portador polimérico (PCM) no está limitado a un polímero particular.

45 El material portador polimérico (PCM) puede ser un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno obtenido a partir de etileno y un comonómero de α -olefina tal como un comonómero de α -olefina C₃ a C₈, un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno obtenido a partir de propileno y un comonómero de α -olefina tal como etileno y/o un comonómero de α -olefina C₄ a C₈.

De acuerdo con una realización preferente, el material portador polimérico (PCM) es el homopolímero polipropileno.

El procedimiento

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un material compuesto tal como se define en el presente documento, que comprende las etapas de:

- 5 a) proporcionar un material de base de polipropileno,
- b) proporcionar una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF),
- c) proporcionar una fibra basada en polímeros (PF),
- d) mezclar en estado fundido la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) de la etapa b) con el material de base de polipropileno de la etapa a) a fin de obtener un material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono),
- 10 e) impregnar la fibra basada en polímeros (PF) de la etapa c) con el material de base de polipropileno de la etapa a) a fin de obtener un material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros,
- f) mezclar el material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono) obtenido en la etapa d) y el material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros obtenido en la etapa e), y
- g) moldear por inyección la mezcla obtenida en la etapa f),
- 15 en el que la etapa e) se lleva a cabo mediante pultrusión.

Con respecto a la definición del material de base de polipropileno (PBM), la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF), la fibra basada en polímeros (PF) y realizaciones preferentes de los mismos, se hace referencia adicional a las declaraciones proporcionadas anteriormente cuando se discuten los detalles técnicos del material compuesto de la presente invención.

- 20 Así, en una realización, el material compuesto comprende
 - a) de un 25 a un 92,5 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material de base de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min, en el que el material de base de polipropileno es
 - 25 i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (PP) (semicristalino) como matriz en la que está disperso un copolímero de propileno elastomérico (EC); o
 - ii) un homopolímero de propileno (hPP); y
 - b) de un 5 a un 50 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF); y
 - 30 c) de un 2,5 a un 25 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra basada en polímeros (PF) que tiene una temperatura de fusión ≥ 210 °C,

en el que la cantidad de fibra basada en polímeros (PF) es menor que la cantidad de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF);
es obtenible mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

- 35 a) proporcionar un material de base de polipropileno,
- b) proporcionar una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF),
- c) proporcionar una fibra basada en polímeros (PF),
- d) mezclar en estado fundido la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) de la etapa b) con el material de base de polipropileno de la etapa a) a fin de obtener un material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono),
- 40 e) impregnar la fibra basada en polímeros (PF) de la etapa c) con el material de base de polipropileno de la etapa a) a fin de obtener un material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros,
- f) mezclar el material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono) obtenido en la etapa d) y el material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros obtenido en la etapa e), y
- g) moldear por inyección la mezcla obtenida en la etapa f),
- 45 en el que la etapa e) se lleva a cabo mediante pultrusión.

Es preferente que la etapa d) del procedimiento se lleve a cabo mediante extrusión. En particular, cabe señalar que la etapa d) del procedimiento se puede llevar a cabo mediante cualquier método de extrusión bien conocido y comúnmente usado en la técnica de los materiales compuestos. Por ejemplo, la etapa d) del procedimiento se lleva a cabo en una extrusora de doble tornillo con un perfil de temperatura entre 170 y 210 °C.

- 50 Se entiende que la etapa e) del procedimiento se lleva a cabo mediante pultrusión. En particular, cabe señalar que la etapa e) del procedimiento se puede llevar a cabo mediante cualquier método de pultrusión bien conocido y

comúnmente usado en la técnica de los materiales compuestos. Por ejemplo, la etapa e) del procedimiento se lleva a cabo en un método de pultrusión con un perfil de temperatura entre 140 y 210 °C.

5 Preferentemente, se lleva a cabo la etapa e) del procedimiento en la que la fibra basada en polímeros (PF) se impregna con el material de base de polipropileno (PBM) en un método de pultrusión y después los hilos obtenidos se cortan en una peletizadora con longitudes específicas.

10 En una realización, la etapa e) del procedimiento comprende impregnar y recubrir la fibra basada en polímeros (PF) de la etapa c) con el material de base de polipropileno (PBM) de la etapa a). Se entiende que la impregnación y el recubrimiento se pueden llevar a cabo con el mismo o con otro material de base de polipropileno (PBM). Es decir, la impregnación y el recubrimiento de la etapa e) se pueden llevar a cabo con el mismo copolímero de propileno heterofásico (HECO) u homopolímero de propileno (hPP). De forma alternativa, la impregnación y el recubrimiento de la etapa e) se pueden llevar a cabo con un copolímero de propileno heterofásico (HECO) u homopolímero de propileno (hPP) diferente. En una realización, se llevan a cabo la impregnación y el recubrimiento de la etapa e) en la que se usa un copolímero de propileno heterofásico (HECO) como material de base de polipropileno (PBM) para la impregnación y en la que se usa un homopolímero de propileno (hPP) como material de base de polipropileno (PBM) para el recubrimiento, o viceversa.

20 Si la etapa e) del procedimiento comprende impregnar y recubrir la fibra basada en polímeros (PF) de la etapa c) con el material de base de polipropileno (PBM) de la etapa a), la impregnación se lleva a cabo preferentemente antes que el recubrimiento. Es preferente que la cantidad del polímero de impregnación, es decir, del material de base de polipropileno (PBM), sea inferior a la cantidad del polímero de recubrimiento, es decir, el material de base de polipropileno (PBM).

Otros detalles sobre el método de pultrusión se divulgan en el documento EP 1364760 B1, cuyo contenido, por tanto, se incorpora por referencia en la presente solicitud.

25 Así, preferentemente se lleva a cabo la etapa e) del procedimiento en la que la fibra basada en polímeros (PF) se impregna y se recubre con el material de base de polipropileno (PBM) en un método de pultrusión y después los hilos obtenidos se cortan en una peletizadora con longitudes específicas.

Por ejemplo, se entiende que la etapa d) del procedimiento se lleva a cabo mediante extrusión, preferentemente en una extrusora de doble tornillo, y la etapa e) del procedimiento se lleva a cabo mediante pultrusión.

30 La pultrusión de la etapa e) del procedimiento tiene la ventaja de que las fibras se ordenan normalmente en paralelo en las pellas obtenidas en la etapa e) del procedimiento, preferentemente todas las fibras en las pellas obtenidas en la etapa e) del procedimiento son de la misma longitud.

35 Cabe señalar que el material de base de polipropileno (PBM) usado en las etapas d) y e) del procedimiento pueden ser el mismo o diferente. Es decir, las etapas d) y e) del procedimiento se pueden llevar a cabo con el mismo copolímero de propileno heterofásico (HECO) u homopolímero de propileno (hPP). De forma alternativa, las etapas d) y e) del procedimiento se pueden llevar a cabo con un copolímero de propileno heterofásico (HECO) u homopolímero de propileno (hPP) diferente. En una realización, se llevan a cabo las etapas d) y e) del procedimiento en las que se usa un copolímero de propileno heterofásico (HECO) como material de base de polipropileno (PBM) para la etapa d) y en las que se usa un homopolímero de propileno (hPP) como material de base de polipropileno (PBM) para la etapa e) o viceversa. Por ejemplo, se llevan a cabo las etapas d) y e) del procedimiento en las que se usa un homopolímero de propileno (hPP) como material de base de polipropileno (PBM) en las etapas d) y e).

40 A fin de obtener un material compuesto que tenga una resistencia al impacto excepcionalmente buena, es preferente proporcionar la fibra basada en polímeros (PF) de la etapa c) de forma continua, por ejemplo, en forma de una hebra sin fin. A diferencia de esto, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) se proporcionan preferentemente en forma de fibra cortada con las dimensiones deseadas.

45 Preferentemente, en la etapa e) de impregnación la fibra basada en polímeros (PF) en forma continua, por ejemplo, en forma de una hebra sin fin, se impregna con el material de base de polipropileno (PBM) formando de este modo un hilo de un material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros y cortando posteriormente el hilo en pellas. Más preferentemente, en la etapa e) la fibra basada en polímeros (PF) en forma continua, por ejemplo, en forma de una hebra sin fin, se impregna y se recubre con el mismo o diferente material de base de polipropileno (PBM) formando de este modo un hilo de un material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros y cortando posteriormente el hilo en pellas.

50 Se entiende que la provisión de una fibra basada en polímeros (PF) en forma continua, por ejemplo, en forma de una hebra sin fin, en la etapa e) de impregnación tiene la ventaja de que se obtienen pellas con un contenido de fibra de un 2 a un 30 % en peso y de las que las pellas - en una vista transversal - tienen una estructura bicapa,

preferentemente una estructura de núcleo-cubierta, en la que la capa interna está constituida por la fibra basada en polímeros (PF) que está impregnada con el material de base de polipropileno (PBM).

5 En una realización, las pellas obtenidas en la etapa e) del procedimiento tienen preferentemente una longitud promedio de 2,0 a 20 mm, preferentemente de 2,5 a 20 mm, y siendo lo más preferente de 3,5 a 20 mm. Se entiende que la longitud de las pellas puede corresponderse con la longitud de la fibra basada en polímeros (PF) en las pellas obtenidas en la etapa e) del procedimiento.

10 Por ejemplo, las fibras de PVA en las pellas obtenidas en la etapa e) del procedimiento tienen una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm, preferentemente de 0,5 a 20 mm, más preferentemente de 2,0 a 20 mm, incluso más preferentemente de 2,5 a 19 mm, aún más preferentemente de 3,0 a 18 mm, y siendo lo más preferente de 3,5 a 17 mm. Las fibras de PVA en las pellas obtenidas en la etapa e) del procedimiento preferentemente tienen una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm, preferentemente de 0,5 a 20 mm, más preferentemente de 2,0 a 20 mm, incluso más preferentemente de 2,5 a 19 mm, aún más preferentemente de 3,0 a 18 mm, y siendo lo más preferente de 3,5 a 17 mm.

15 Preferentemente, las fibras basadas en polímeros (PF) en las pellas obtenidas en la etapa e) del procedimiento tienen una relación de aspecto en el intervalo de 100,0 a 2000,0.

Así pues, en la etapa d) del procedimiento se obtiene un material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono), preferentemente en forma de pellas. En la etapa e) del procedimiento se obtiene un material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros, preferentemente en forma de pellas.

20 El material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono) obtenido en la etapa d), preferentemente en forma de pellas, y el material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros obtenido en la etapa e), preferentemente en forma de pellas, se mezclan a fin de obtener una mezcla del material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono) y el material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros. En particular, cabe señalar que la etapa f) de mezcla se puede llevar a cabo mediante cualquier método de mezcla bien conocido y comúnmente usado en la técnica, por ejemplo, en una mezcladora o extrusora.

30 Por ejemplo, el material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono) obtenido en la etapa d), preferentemente en forma de pellas, y el material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros obtenido en la etapa e), preferentemente en forma de pellas, se mezclan mediante mezcla en seco. En particular, cabe señalar que la mezcla en seco se puede llevar a cabo mediante cualquier método de mezcla en seco bien conocido y comúnmente usado en la técnica, por ejemplo, en una mezcladora. Se entiende que la mezcla en seco del material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono) con el material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros se lleva a cabo antes de la etapa g) de moldeo por inyección. En esta realización, las etapas f) y g) del procedimiento, por tanto, se llevan a cabo por separado.

35 De forma alternativa, el material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono) obtenido en la etapa d), preferentemente en forma de pellas, se diluye con el material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros obtenido en la etapa e), preferentemente en forma de pellas, durante la etapa g) de moldeo por inyección. Se entiende que la mezcla del material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono) con el material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros se lleva a cabo, por tanto, durante la etapa g) de moldeo por inyección. En esta realización, las etapas f) y g) del procedimiento se llevan a cabo simultáneamente.

Así, se entiende que las etapas f) y g) del procedimiento se llevan a cabo por separado o simultáneamente.

Si las etapas f) y g) del procedimiento se llevan a cabo simultáneamente, la proporción en peso de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) con respecto a la fibra basada en polímeros (PF) se puede ajustar mediante balanzas gravimétricas.

45 En particular, cabe señalar que la etapa g) de moldeo por inyección se puede llevar a cabo mediante cualquier método de moldeo por inyección bien conocido y comúnmente usado en la técnica, por ejemplo, en una máquina de moldeo por inyección. Por ejemplo, la etapa g) del procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de entre 140 y 200 °C.

El artículo / el uso

50 El material compuesto de la presente invención se usa preferentemente para la producción de artículos moldeados, preferentemente artículos moldeados por inyección. Incluso es más preferente el uso para la producción de piezas de lavadoras o lavavajillas así como artículos de automóvil, especialmente interiores y exteriores de coche, tales

como parachoques, embellecedores laterales, estribos, paneles de carrocería, deflectores, salpicaderos, embellecedores internos y similares.

La presente invención proporciona también artículos, tales como artículos moldeados por inyección, que comprenden, que comprenden preferentemente al menos un 60 % en peso, más preferentemente al menos un 80 % en peso, aún más preferentemente al menos un 95 % en peso del material compuesto de la invención, tal como que consisten en el mismo. De acuerdo con esto, la presente invención se refiere especialmente a piezas de lavadoras o lavavajillas así como a artículos de automóvil, especialmente interiores y exteriores de coche, tales como parachoques, embellecedores laterales, estribos, paneles de carrocería, deflectores, salpicaderos, embellecedores internos y similares, que comprenden, que comprenden preferentemente al menos un 60 % en peso, más preferentemente al menos un 80 % en peso, aún más preferentemente al menos un 95 % en peso del material compuesto de la invención, tal como que consisten en el mismo.

La presente invención se describirá ahora con más detalle por medio de los ejemplos proporcionados a continuación.

Ejemplos

15 1. Definiciones/Métodos de medición

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

Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopía RMN

Se usó la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonómeros de los polímeros. Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN cuantitativa se registraron en estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizado para ^{13}C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con acetilacetato de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) para obtener como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (G. Singh, A. Kothari, V. Gupta, *Polymer Testing* 2009, 28(5), 475). Para asegurar una solución homogénea, tras la preparación inicial de la muestra en un bloque de calentamiento, se calentó adicionalmente el tubo de RMN 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 seleccionó principalmente por la alta resolución y cuantitativamente necesaria para una cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación de pulso único convencional sin NOE utilizando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclado de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6 k) transientes por espectro.

Se procesaron espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN cuantitativa, propiedades cuantitativas integradas y relevantes determinadas a partir de las integrales utilizando programas informáticos patentados. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo de metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm utilizando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió una referenciación comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno (Cheng, H.N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

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

La fracción de comonómeros se cuantificó usando el método de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) mediante la integración de señales múltiples a través de toda la región espectral en los espectros $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método fue seleccionado por su naturaleza robusta y la capacidad de explicar la presencia de regio-defectos cuando fuere necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenidos de comonómero encontrados.

Para sistemas en los que se observó solamente etileno aislado en secuencias de PPEPP, se modificó el método de Wang et al. a fin de reducir la influencia de integrales distintas de cero de sitios que se sabe que no están presentes. Este enfoque redujo la sobrestimación del contenido de etileno para tales sistemas y se logró mediante la reducción

del número de sitios utilizados para determinar el contenido absoluto de etileno a:

$$E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

Mediante el uso de este conjunto de sitios, la ecuación integral correspondiente se convierte en:

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

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

El porcentaje en moles de la incorporación de comonómero se calculó a partir de la fracción molar:

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

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

10
$$E [\% \text{ peso}] = 100 * (fE * 28,06) / (fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$$

La distribución de la secuencia de comonómeros en el nivel de la tríada se determinó usando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Este método se seleccionó por su naturaleza robusta y las regiones de integración se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos de comonómero.

- 15 **Análisis de DSC, temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c):** medidos con un instrumento TA Instrument Q2000 de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se efectuó de acuerdo con la norma ISO 11357 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperaturas de -30 a +225 °C. La temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) se determinan partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.
- 20

La **densidad** se mide de acuerdo con la norma ISO 1183-1 - método A (2004). La preparación de la muestra se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con la norma ISO 1872-2:2007.

El **MFR₂ (230 °C)** se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 (230 °C, carga de 2,16 kg).

- 25 El **MFR₂ (190 °C)** se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 (190 °C, carga de 5 kg o 2,1 kg).

Los **solubles en xileno en frío (XCS, % en peso):** el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; primera edición; 2005-07-01

El **contenido de amorfos (AM)** se mide separando la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) anterior y precipitando la fracción amorfa con acetona. El precipitado se filtró y se secó en un horno de vacío a 90 °C.

30
$$\% AM = \frac{100 * m1 * v0}{m0 * v1}$$

en la que

- "% AM" es la fracción amorfa,
 "m0" es la cantidad inicial de polímero (g)
 "m1" es el peso de precipitado (g)
 "v0" es el volumen inicial (ml)
- 35

"v1" es el volumen de la muestra analizada (ml)

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

5 La **resistencia al impacto Charpy con entalla** se determina de acuerdo con la norma ISO 179 / 1eA a 23 °C y a -20 °C usando probetas de ensayo moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm³ preparadas de acuerdo con la norma EN ISO 19069-2.

La **resistencia al impacto Charpy sin entalla** se determina de acuerdo con la norma ISO 179 / 1eU a 23 °C usando probetas de ensayo moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm³ preparadas de acuerdo con la norma EN ISO 19069-2.

10 El **módulo de tracción** se mide de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad de la cruceta = 1 mm/min; 23 °C) usando probetas moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, espesor de 4 mm).

El **alargamiento al límite elástico** se mide de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad de la cruceta = 50 mm/min; 23 °C) usando probetas moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, espesor de 4 mm).

15 La **resistencia a la tracción** se mide de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad de la cruceta = 50 mm/min; 23 °C) usando probetas moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, espesor de 4 mm).

20 El **alargamiento a la rotura** se mide de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad de la cruceta = 50 mm/min; 23 °C) usando probetas moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, espesor de 4 mm).

25 **Diámetro promedio de fibra, longitud promedio de fibra y relación de aspecto:** Se embebieron pellas obtenidas mediante pultrusión en resina Struers CaldoFix al vacío. Para determinar el diámetro promedio de fibra, se determinaron las secciones transversales pulidas de estas muestras. Se efectuó abrasión/pulido en una máquina Struers LaboPol-5, empleando medios de molienda con tamaños de partícula hasta 0,04 µm. Las muestras así preparadas se analizaron usando un microscopio óptico Olympus en modo campo luminoso. Se midieron las dimensiones de las secciones transversales de fibra de las fibras en la matriz a fin de obtener el diámetro promedio de fibra (normalmente se midieron aproximadamente 30 fibras individuales y se usó la dimensión más corta de la sección transversal de fibra para obtener el diámetro de la fibra).

30 Por el contrario, la longitud promedio de fibra se determinó mediante tomografía computarizada de rayos X (XCT). Para la generación de datos de XCT se usó un Nanotom CT sub-µm (Nanotom de rayos x Phoenix de GE 180NF, Wunstorf, Alemania). El tubo se operó a 70 kV para obtener un contraste suficiente.

35 El tamaño de vóxel era (2 µm)³, el volumen medido era (5 x 2 x 3 mm)³ de una muestra de una probeta moldeada por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, espesor de 4 mm). Los datos de XCT se procesaron mediante varias etapas de algoritmos para determinar la estructura tridimensional de la muestra. La distribución de longitudes de fibra se derivó de los datos de XTC y la media ponderada en peso de la distribución de longitudes de fibra se tomó como la longitud promedio de fibra. La relación de aspecto de la PF se puede calcular a partir del diámetro y la longitud promedio de fibra.

La **temperatura de deflexión por calor (HDT) A** se determinó de acuerdo con la norma ISO 75-2 a 0,45 MPa.

2. Ejemplos

40 Se prepararon materiales compuestos usando los componentes en las cantidades indicadas en la siguiente Tabla 1 y tal como se explica adicionalmente a continuación. Se prepararon pellas de Mezcla madre 1 y Mezcla madre 2 mediante impregnación y recubrimiento de fibras sin fin en un método de pultrusión. La impregnación y el recubrimiento se llevaron a cabo a una temperatura no superior a 210 °C.

Tabla 1: Ejemplos

Ejemplo		Mezcla madre 1 (PP-LPETF)	Mezcla madre 2 (PP-LPETF)
hPP	[% peso]	75,1	62,3
LPETF	[% peso]	24,9	37,7
Densidad	[kg/m ³]	990	1040
Módulo de tracción	[MPa]	2254	2470
Resistencia a la tracción	[MPa]	51,5	47,4
Alargamiento al límite elástico por tracción	[%]	24,4	22,5
Alargamiento a la rotura por tracción	[%]	25,7	23,5
NIS (23 °C)	[kJ/m ²]	70,6	94,6
NIS (-20 °C)	[kJ/m ²]	66,4	38,5

5 "hPP" es el homopolímero polipropileno comercial "HJ120UB" que contiene aditivos de nucleación y antiestáticos, proporcionado por Borealis. Este polímero es de calidad CR (reología controlada) con una estrecha distribución de pesos moleculares, una densidad de 905 kg/m³ (ISO 1183) y un MFR₂ de 75 g/10 min (230 °C; 2,16 kg; ISO 1133); un XCS del 2,2 % en peso y una temperatura de fusión de 164 °C, y una resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C de 1,0 kJ/m².

10 "LPETF" es un hilo multifilamento de PET sin fin comercial sobre bobinas PES 11000 f2000 Tipo 715, tenacidad de 74,5 cN/dtex, alargamiento a la rotura del 13 %, con un tratamiento superficial para el PP, suministrado por Durafiber Technologies, Alemania.

"NIS" es la resistencia al impacto con entalla.

15 Las mezclas madre 1 y 2 se mezclaron en seco con polipropileno reforzado con fibra de vidrio o fibra de carbono a fin de preparar los ejemplos de la invención IE1, IE2, IE3 y IE4, tal como se destaca en la tabla 2a. Los compuestos de polipropileno reforzado con fibra de vidrio o fibra de carbono son compuestos disponibles en el mercado y se prepararon mediante combinación convencional en una extrusora de doble tornillo paralela corrotante Brabender DSE20 acoplada a un granulador sumergido (UP o *underwater pelletizer*) ECON EUP50. La DSE20 tiene un diámetro de tornillo (d) de 20 mm y una longitud de 800 mm (40d).

Tabla 2a: Ejemplos

Ejemplo		IE1	IE2	IE3	IE4	CE5
Mezcla madre 1	[% peso]	--	25	--	25	--
Mezcla madre 2	[% peso]	25	--	25	--	--
PP-SGF (32 % en peso de fibra de vidrio)	[% peso]	75	75	--	--	--
PP-SCF (20 % en peso de fibra de carbono)	[% peso]	--	--	75	75	75
hPP	[% peso]	--	--	--	--	25

20 "hPP" es el homopolímero polipropileno comercial "HJ120UB" que contiene aditivos de nucleación y antiestáticos, proporcionado por Borealis. Este polímero es de calidad CR (reología controlada)

ES 2 713 182 T3

con una estrecha distribución de pesos moleculares, una densidad de 905 kg/m³ (ISO 1183) y un MFR₂ de 75 g/10 min (230 °C; 2,16 kg; ISO 1133); un XCS del 2,2 % en peso y una temperatura de fusión de 164 °C, y una resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C de 1,0 kJ/m².

5 **"PP-SGF"** es el polipropileno reforzado con fibra de vidrio comercial "GD301FE" proporcionado por Borealis y que comprende un 32 % en peso de fibras de vidrio que tienen un diámetro de 13 μm. Este compuesto tiene una densidad de 1140 kg/m³ (ISO 1183) y un MFR₂ de 4 g/10 min (230 °C; 2,16 kg; ISO 1133); una resistencia a la tracción de 110 MPa (ISO 527-2), una HDT B (0,45 MPa) de 158 °C, una resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C de 12,0 kJ/m² (ISO 179/1eA) y una resistencia al impacto Charpy con entalla a -20 °C de 10,0 kJ/m² (ISO 179/1eA). La fibra de vidrio está tratada con un agente de encolado de silano específico para vidrio.

15 **"PP-SCF"** es el polipropileno reforzado con fibra de carbono comercial "CB201SY" proporcionado por Borealis y que comprende un 20 % en peso de fibras de carbono. Este compuesto tiene una densidad de 990 kg/m³ (ISO 1183) y un MFR₂ de 7 g/10 min (230 °C; 2,16 kg; ISO 1133); una resistencia a la tracción de 100 MPa (ISO 527-2), una resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C de 6,0 kJ/m² (ISO 179/1eA) y una resistencia al impacto Charpy con entalla a -20 °C de 5,0 kJ/m² (ISO 179/1eA).

Se llevó a cabo el moldeo por inyección de los ejemplos de la invención y los comparativos en una máquina de moldeo por inyección Battenfeld HM 1300/350. La composición de los materiales compuestos de los ejemplos de la invención y los comparativos y las características de los mismos se indican en la siguiente tabla 2b.

20

Tabla 2b: Composición y características

Ejemplo		CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	CE4	CE5	IE3	IE4
PP	[% peso]	77,2	78,7	63,8	66,6	69,8	74,0	55,5	71,1	74,3
LPETF	[% peso]				9,4	6,2			9,4	6,2
SGF	[% peso]	20,0	20,0	32,0	24,0	24,0				
SCF	[% peso]						20,0	15,0	15,0	15,0
AP	[% peso]	0,8	1,0	1,5			5,0	3,75	3,75	3,75
Aditivos	[% peso]	2,0		2,7			1,0	0,75	0,75	0,75
Densidad	[kg/m ³]	1040	1040	110	1120	1100	1020	990	1030	1010
Módulo de tracción	[MPa]	4760	4710	7246	5397	5162	11330	9340	8441	8387
Resistencia a la tracción	[MPa]	72,2	72,4	89,2	63,2	68,7	68,3	62,3	52,4	54,1
Alargamiento al límite elástico por tracción	[%]	3,4	3,0	2,9	2,1	2,6	1,0	1,0	0,9	0,9
Alargamiento a la rotura por tracción	[%]	3,7	3,5	3,2	2,1	2,7	1,0	1,0	0,9	1,0
NIS (23 °C)	[kJ/m ²]	10,1	8,3	11,2	31,2	20,8	5,1	4,0	16,2	13,2
NIS (-20 °C)	[kJ/m ²]	7,1	6,9	9,3	31,8	18,1	5,4	3,7	13,2	10,4

"PP" se refiere al polipropileno o mezclas de polipropilenos obtenidos mediante la preparación de los ejemplos de la invención y los comparativos.

25 **"CE1"** es el polipropileno reforzado con fibra de vidrio comercial "GB205U" proporcionado por Borealis y que comprende un 20 % en peso de fibras de vidrio. Este compuesto tiene una densidad de 1040 kg/m³ (ISO

ES 2 713 182 T3

1183) y un MFR₂ de 2 g/10 min (230 °C; 2,16 kg; ISO 1133); una resistencia a la tracción de 80 MPa (ISO 527-2), una HDT B (0,45 MPa) de 154 °C, una resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C de 11,0 kJ/m² (ISO 179/1eA) y una resistencia al impacto Charpy con entalla a -20 °C de 8,0 kJ/m² (ISO 179/1eA). La fibra de vidrio está tratada con un agente de encolado de silano específico para vidrio.

- 5 **"CE2"** es el homopolímero polipropileno comercial "HJ325MO" que contiene aditivos de nucleación y antiestáticos, proporcionado por Borealis (N.º CAS: 9003-07-0). Este polímero es de calidad CR (reología controlada) con una estrecha distribución de pesos moleculares, una densidad de 905 kg/m³ (ISO 1183) y un MFR₂ de 50 g/10 min (230 °C; 2,16 kg; ISO 1133); un XCS del 2,2 % en peso y una temperatura de fusión de 164 °C, y una resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C de 2,0 kJ/m².
- 10
- "CE3"** es el polipropileno reforzado con fibra de vidrio comercial "GD301FE" proporcionado por Borealis y que comprende un 32 % en peso de fibras de vidrio que tienen un diámetro de 13 µm. Este compuesto tiene una densidad de 1140 kg/m³ (ISO 1183) y un MFR₂ de 4 g/10 min (230 °C; 2,16 kg; ISO 1133); una resistencia a la tracción de 110 MPa (ISO 527-2), una HDT B (0,45 MPa) de 158 °C, una resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C de 12,0 kJ/m² (ISO 179/1eA) y una resistencia al impacto Charpy con entalla a -20 °C de 10,0 kJ/m² (ISO 179/1eA). La fibra de vidrio está tratada con un agente de encolado de silano específico para vidrio.
- 15
- "CE4"** es el polipropileno reforzado con fibra de carbono comercial "CB201SY" proporcionado por Borealis y que comprende un 20 % en peso de fibras de carbono. Este compuesto tiene una densidad de 990 kg/m³ (ISO 1183) y un MFR₂ de 7 g/10 min (230 °C; 2,16 kg; ISO 1133); una resistencia a la tracción de 100 MPa (ISO 527-2), una resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C de 6,0 kJ/m² (ISO 179/1eA) y una resistencia al impacto Charpy con entalla a -20 °C de 5,0 kJ/m² (ISO 179/1eA).
- 20
- "AP"** es un copolímero de etileno polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico que tiene un MFR₂ (190 °C) superior a 80 g/10 min y un contenido de anhídrido maleico del 1,4 % en peso.
- 25
- "Aditivos"** se refiere a aditivos normales tales como aditivos de nucleación y antiestáticos y antioxidantes.

A partir de la tabla 2b, se puede deducir que los ejemplos de la invención exhiben una resistencia al impacto mejorada combinada con una tenacidad elevada.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto que comprende

a) de un 25 a un 92,5 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material de base de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min, en el que el material de base de polipropileno es

i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (PP) (semicristalino) como matriz en la que está disperso un copolímero de propileno elastomérico (EC); o
ii) un homopolímero de propileno (hPP); y

b) de un 5 a un 50 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF); y

c) de un 2,5 a un 25 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra basada en polímeros (PF) que tiene una temperatura de fusión ≥ 210 °C,

en el que la cantidad de la fibra basada en polímeros (PF) es menor que la cantidad de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF).

2. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, y/o

b) una fracción de solubles en xileno en frío (25 °C) de un 15,0 a un 50,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), y/o

c) un contenido de monómeros $\leq 30,0$ % en moles, basado en el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

3. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

a) un contenido de comonómeros en el intervalo de un 30,0 a un 60,0 % en moles, basado en la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO), y/o

b) una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,8 a 4,0 dl/g.

4. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el homopolímero de propileno (hPP) tiene

a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, y/o

b) una temperatura de fusión medida de acuerdo con la norma ISO 11357-3 de al menos 150 °C, y/o

c) un contenido de solubles en xileno en frío (XCS), es decir, inferior al 4,5 % en peso, basado en el peso total del homopolímero de propileno (hPP).

5. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) tienen un diámetro promedio de fibra en el intervalo de 5 a 30 μm y/o una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm.

6. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fibra de vidrio (GF) comprende un agente de encolado, preferentemente un agente de encolado de silano.

7. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fibra basada en polímeros (PF) se selecciona entre una fibra de poli(alcohol vinílico) (PVA), una fibra de poli(tereftalato de etileno) (PET), una fibra de poliamida (PA) y mezclas de las mismas, preferentemente una fibra de poli(tereftalato de etileno) (PET), y/o tiene una temperatura de fusión T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 que es ≥ 42 °C, preferentemente de 42 a 200 °C, por encima de la temperatura de fusión T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 del material de base de polipropileno.

8. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fibra basada en polímeros (PF) tiene

i) una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm, y/o

ii) un diámetro promedio de fibra en el intervalo de 5 a 30 μm , y/o

iii) una tenacidad de 3,0 cN/dtex a 17 cN/dtex.

9. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción en peso de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) con respecto a la fibra basada en polímeros (PF) [(GF) o (CF)/(PF)] es de al menos 1,5:1, preferentemente en el intervalo de 1,5 a 30,0, más preferentemente en el intervalo de 1,5 a 20,0 y siendo lo más preferente en el intervalo de 1,5 a 10,0.
- 5 10. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material compuesto comprende un promotor de adhesión (AP), preferentemente en una cantidad de un 0,1 a un 6,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto.
11. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material compuesto es obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.
- 10 12. Un procedimiento para la preparación de un material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas de:
- a) proporcionar un material de base de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
b) proporcionar una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF), de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 5 o 6 o 10,
15 c) proporcionar una fibra basada en polímeros (PF), de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 7 a 10,
d) mezclar en estado fundido la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) de la etapa b) con el material de base de polipropileno de la etapa a) a fin de obtener un material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono),
20 e) impregnar la fibra basada en polímeros (PF) de la etapa c) con el material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros,
f) mezclar el material de base de polipropileno reforzado con fibra (de vidrio o de carbono) obtenido en la etapa d) y el material de base de polipropileno reforzado con fibra basada en polímeros obtenido en la etapa e), y
g) moldear por inyección la mezcla obtenida en la etapa f),
- 25 en el que la etapa e) se lleva a cabo mediante pultrusión.
13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la etapa d) del procedimiento se lleva a cabo mediante extrusión, preferentemente en una extrusora de doble tornillo, y/o la fibra basada en polímeros (PF) de la etapa c) es una fibra continua.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que la etapa e) del procedimiento comprende impregnar y recubrir la fibra basada en polímeros (PF) de la etapa c) con el material de base de polipropileno (PBM) de la etapa a), en la que la impregnación y el recubrimiento se lleva a cabo con el mismo o con otro material de base de polipropileno (PBM).
- 30 15. Artículo moldeado que comprende un material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 35 16. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 15 que es un artículo de automóvil.