

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 267**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08K 7/14 (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 16194175 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018** **EP 3309211**

54 Título: **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 2 713 267 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

Compuesto de polipropileno reforzado con fibra

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

10 Los materiales compuestos reforzados son bien conocidos y se aplican a menudo en la industria automotriz (por ejemplo, el documento EP2754691A1). Un ejemplo particular de polipropilenos reforzados son polipropilenos reforzados con fibra de vidrio o 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, seleccionando el tipo de agente de acoplamiento utilizado. En consecuencia, hoy en día el polipropileno reforzado con fibra es un material bien establecido para aplicaciones que requieren una alta rigidez. Sin embargo, un inconveniente de los materiales reforzados con fibra disponibles en el mercado es su resistencia al impacto entre moderada a pobre y principalmente el mecanismo de fractura por fragilidad. La ruta tradicional para mejorar la resistencia al impacto de los compuestos reforzados con fibra es la adición de cantidades sustanciales de elastómeros, pero la rigidez y la resistencia se deterioran al mismo tiempo.

15 Por lo tanto, todavía existe la necesidad en la técnica de que los materiales compuestos sean ligeros, fáciles de procesar y que tengan un perfil de propiedades mecánicas favorables, preferiblemente mejor resistencia al impacto, especialmente en comparación con los materiales compuestos que comprenden solamente fibras de vidrio o fibras de carbono como material de fibra de refuerzo.

20 El hallazgo de la presente invención es proporcionar un compuesto que comprende 25 a 92,5% en peso, con base en el peso total del compuesto, de un material a base de polipropileno que tiene un índice de fluidez en estado fundido 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 a base de polipropileno es i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (PP) (semicristalino) como una matriz en la cual un copolímero de propileno elastomérico (EC) se dispersa; o ii) un homopolímero de propileno (hPP); y 5 a 50% en peso, con base en el peso total del compuesto, de una fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF); y 2,5 a 25% en peso, con base en el peso total del compuesto, de una fibra a base de polímero (PF).

Por consiguiente, la presente invención se dirige especialmente a un compuesto que comprende

30 a) 25 a 92,5% en peso, con base en el peso total del compuesto, de un material a base de polipropileno que tiene un índice de fluidez en estado fundido 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 a base de polipropileno es

i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (PP) (semicristalino) como una matriz en la que se dispersa un copolímero de propileno elastomérico (EC); o

ii) un homopolímero de propileno (hPP); y

35 b) 5 a 50% en peso, con base en el peso total del compuesto, de una fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF); y

c) 2,5 a 25% en peso, con base en el peso total del compuesto, de una fibra a base de polímero (PF) que tiene una temperatura de fusión de $\geq 210^{\circ}\text{C}$,

en el que la relación en peso de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) con respecto a la fibra a base de polímero (PF) [(GF) o (CF)/(PF)] es al menos de 2:1.

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

45 En otra realización, la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene a) un contenido de comonomero en el intervalo de 30,0 a 60,0% en moles, con base 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 más, el homopolímero de propileno (hPP) tiene a) un índice de fluidez en estado fundido 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

ES 2 713 267 T3

norma ISO 11357-3 de al menos 150°C, y/o c) un contenido soluble en xileno frío (XCS), es decir, por debajo del 4,5% en peso, con base en el peso total del homopolímero de propileno (hPP).

En una realización, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) tiene 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.

5 En otra realización, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) comprende un agente de encolado.

En otra realización más, la fibra a base de polímero (PF) se selecciona de una fibra de alcohol polivinílico (PVA), una fibra de tereftalato de polietileno (PET), una fibra de poliamida (PA) y mezclas de las mismas, preferiblemente una fibra de tereftalato de polietileno (PET).

10 En una realización, la fibra a base de polímero (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 temperatura de fusión T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 de la fibra a base de polímero (PF) es $\geq 40^\circ\text{C}$, preferiblemente de 40 a 200°C , por encima de la temperatura de fusión T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 del material a base de polipropileno.

15 En otra realización más, el compuesto comprende un promotor de adhesión (AP), preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 7,0% en peso, con base en el peso total del compuesto.

En una realización, el promotor de adhesión (AP) se selecciona del grupo que consiste en una poliolefina modificada con ácido, una poliolefina modificada con anhídrido y un copolímero de bloques de estireno modificado, preferiblemente un polipropileno que contiene el grupo funcional anhídrido maleico.

En otra realización, el compuesto se puede obtener mediante un proceso como se define en el presente documento.

20 La presente invención se refiere además a un proceso para la preparación de un compuesto como se define en el presente documento, que comprende las etapas de:

a) proporcionar un material a base de polipropileno como se define en el presente documento,

b) proporcionar una fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) como se define en el presente documento en forma de una fibra continua,

25 c) proporcionar una fibra a base de polímero (PF) como se define en el presente documento en forma de una fibra continua,

d) impregnar y recubrir la fibra de la etapa b) con el material a base de polipropileno de la etapa a) para obtener un material a base de polipropileno reforzado con fibra,

30 e) impregnar y recubrir la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) con el material a base de polipropileno de la etapa a) para obtener un material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero, y

f) opcionalmente, moldear por inyección la composición obtenida mezclando el material a base de polipropileno reforzado con fibra de la etapa d) y el material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero obtenido de la etapa e),

en el que las etapas d) y e) del proceso se llevan a cabo de manera simultánea o por separado en cualquier orden.

35 De acuerdo con una realización del presente proceso, las etapas d) y e) del proceso se llevan a cabo mediante pultrusión.

40 De acuerdo con otra realización del presente proceso, las etapas d) y e) del proceso se llevan a cabo por separado y la mezcla del material a base de polipropileno reforzado con fibra de la etapa d) y el material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero de la etapa e) se lleva a cabo mediante mezcla en seco antes de la etapa f), si está presente.

La presente invención también se refiere a un artículo moldeado que comprende un compuesto como se define en la presente invención. El artículo moldeado es preferiblemente un artículo automotriz.

La invención se define ahora con más detalle.

ES 2 713 267 T3

El compuesto

Como se mencionó anteriormente, el compuesto debe comprender un material a base de polipropileno (PBM), fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF), y una fibra a base de polímero (PF).

5 Además, el compuesto puede comprender un promotor de adhesión (AP), agentes de nucleación alfa (NU) y/o aditivos (A). En una realización, el compuesto comprende un promotor de adhesión (AP). En esta realización, se prefiere que el material a base de polipropileno, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF), la fibra a base de polímero (PF) y el promotor de adhesión (AP) formen juntos al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 85% en peso, y aún más preferiblemente al menos 90% en peso, tal como al menos 95% en peso, con base en el peso total del compuesto, del compuesto.

10 Por consiguiente, en una realización específica, el compuesto consiste en el material a base de polipropileno (PBM), la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF), y la fibra a base de polímero (PF), el promotor de adhesión (AP) y los agentes de nucleación alfa (NU) opcionales y/o aditivos (A).

15 Se aprecia que el compuesto comprende la fibra a base de polímero (PF) en cantidades que están por debajo de la cantidad de fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF). Por lo tanto, se requiere específicamente que la relación en peso de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) con respecto a la fibra a base de polímero (PF) [(GF) o (CF)/(PF)] sea al menos de 2:1. En una realización preferida, la relación en peso de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) y la fibra a base de polímero (PF) [(GF) o (CF)/(PF)] está en el intervalo de 2,0 a 30,0, más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 20,0, y más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 10,0.

20 Como alternativa o adicionalmente al párrafo anterior, se prefiere que la relación en peso del material a base de polipropileno (PBM) con respecto a la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) [(PBM)/(GF) o (CF)] esté en el intervalo de 0,25 a 30,0, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 20,0, y aún más preferiblemente en el intervalo de 1,25 a 10,0, tal como en el intervalo de 2,0 a 6,0.

25 Como alternativa o adicionalmente a los párrafos anteriores, se prefiere que la relación en peso del material a base de polipropileno (PBM) con respecto a la fibra a base de polímero (PF) [(PBM)/(PF)] esté en el intervalo de 1,0 a 75,0, más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 50,0, y aún más preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 30,0, tal como en el intervalo de 4,0 a 25,0.

30 En una realización preferida, el peso total de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) y la fibra a base de polímero (PF) está en el intervalo de 6,0 a 50,0% en peso, con base en el total peso del compuesto, preferiblemente en el intervalo de 8,0 a 49,0% en peso, más preferible en el intervalo de 12,0 a 47,0% en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 15,0 a 45,0% en peso.

35 Por lo tanto, la relación en peso del material a base de polipropileno (PBM) con respecto a la suma de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) y la fibra a base de polímero (PF) [(PBM)/((GF o CF) + PF)] está preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 15,7, más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 11,5, y aún más preferiblemente en el intervalo de 1,1 a 7,0.

40 Si está presente, la relación en peso de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) con respecto al promotor de adhesión (AP) [(GF) o (CF)/(AP)] está en el intervalo de 0,8 a 300,0, más preferiblemente en el intervalo de 4,0 a 50,0, y aún más preferiblemente en el intervalo de 4,0 a 20,0.

45 Como alternativa o adicionalmente al párrafo anterior, se prefiere que la relación en peso de la fibra a base de polímero (PF) y el promotor de adhesión (AP) [(PF)/(AP)] esté en el intervalo de 0,1 a 250,0, más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 20,0, y aún más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 12,0.

Se prefiere especialmente que el compuesto comprenda

45 a) 25,0 a 92,5% en peso, más preferiblemente 50,0 a 91,0% en peso, aún más preferiblemente 55,0 a 90,0% en peso, aún más preferiblemente 58,0 a 89,0% en peso y lo más preferiblemente 60,0 a 88,0% en peso, con base en el peso total del compuesto, de un material a base de polipropileno (PBM) que tiene un índice de fluidez en estado fundido 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 a base de polipropileno (PBM) es

i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (PP) (semicristalino) como una matriz en la que se dispersa un copolímero de propileno elastomérico (EC); o

ii) un homopolímero de propileno (hPP); y

b) 5,0 a 50,0% en peso, más preferiblemente 8,6 a 45,0% en peso, aún más preferiblemente 10,0 a 40,0% en peso, aún más preferiblemente 12,5 a 35,0% en peso y lo más preferiblemente 15,0 a 30,0% en peso, con base en el peso total del compuesto, de una fibra de vidrio (GF) o fibra de carbono (CF); y

5 c) 2,5 a 25,0% en peso, más preferiblemente 1,4 a 22,0% en peso, aún más preferiblemente 2,0 a 19,0% en peso, aún más preferiblemente 2,5 a 18,0% en peso y lo más preferiblemente 3,0 a 15,0% en peso, con base en el peso total del compuesto, de una fibra a base de polímero (PF) que tiene una temperatura de fusión de $\geq 210^{\circ}\text{C}$,

en el que la relación en peso de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) con respecto a la fibra a base de polímero (PF) [(GF) o (CF)/(PF)] es al menos de 2:1.

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

10 Por lo tanto, se prefiere especialmente que el compuesto comprenda, preferiblemente consista en,

a) 25,0 a 92,5% en peso, más preferiblemente 50,0 a 91,0% en peso, aún más preferiblemente 55,0 a 90,0% en peso, aún más preferiblemente 58,0 a 89,0% en peso y lo más preferiblemente 60,0 a 88,0% en peso, con base en el peso total del compuesto, de un material a base de polipropileno (PBM) que tiene un índice de fluidez en estado fundido 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 a base de polipropileno (PBM) es

15 i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (PP) (semicristalino) como una matriz en la que se dispersa un copolímero de propileno elastomérico (EC); o

ii) un homopolímero de propileno (hPP); y

20 b) 5,0 a 50,0% en peso, más preferiblemente 8,6 a 45,0% en peso, aún más preferiblemente 10,0 a 40,0% en peso, aún más preferiblemente 12,5 a 35,0% en peso y lo más preferiblemente 15,0 a 30,0% en peso, con base en el peso total del compuesto, de una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF); y

c) 2,5 a 25,0% en peso, más preferiblemente 1,4 a 20,0% en peso, aún más preferiblemente 2,0 a 16,0% en peso, aún más preferiblemente 2,5 a 16,0% en peso y lo más preferiblemente 3,0 a 15,0% en peso, con base en el peso total del compuesto, de una fibra a base de polímero (PF) que tiene una temperatura de fusión de $\geq 210^{\circ}\text{C}$, y

25 d) opcionalmente hasta el 7,0% en peso, más preferiblemente del 0,1 al 7,0% en peso, aún más preferiblemente del 0,1 al 6,5% en peso, aún más preferiblemente del 0,2 al 6,5% en peso y lo más preferiblemente del 0,2 al 6,0% en peso, con base en el peso total del compuesto, de un promotor de adhesión (AP),

en el que la relación en peso de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) con respecto a la fibra a base de polímero (PF) [(GF) o (CF)/(PF)] es al menos de 2:1.

30 El compuesto puede comprender además agentes de nucleación alfa (NU) y/o aditivos (A). De acuerdo con esta invención, el agente de nucleación alfa (NU) no es un aditivo (A). Por consiguiente, es preferible que el compuesto contenga hasta 5,0% en peso, preferiblemente $1,0 \times 10^{-5}$ a 4,0% en peso, más preferiblemente $2,0 \times 10^{-5}$ a 2,0% en peso, con base en el peso total del compuesto, de los agentes de nucleación alfa (NU) y/o hasta el 8,0% en peso, preferiblemente del 0,1 al 6,0% en peso, más preferiblemente del 0,5 al 4,0% en peso, con base en el peso total del compuesto, de aditivos (A).

35 Se aprecia que la suma del material a base de polipropileno (PBM), la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF), la fibra a base de polímero (PF) y el promotor de adhesión (AP) opcional, los agentes de nucleación alfa (NU) y los aditivos (A) el 100,0% en peso, con base en el peso total del compuesto.

40 En una realización, el compuesto está libre de un polietileno (PE). Particularmente, se prefiere que el compuesto esté libre de un polietileno (PE) que tenga una densidad en el intervalo de 935 a 970 kg/m³. Por consiguiente, se prefiere que el compuesto esté libre de un polietileno de alta densidad (HDPE).

Preferiblemente, el compuesto tiene una densidad en el intervalo de 900 a 1.300 kg/cm³, más preferiblemente en el intervalo de 925 a 1.300 kg/m³, y aún más preferiblemente en el intervalo de 930 a 1.100 kg/cm³.

45 Se prefiere especialmente que el compuesto tenga un índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (190°C, 5 kg) en el intervalo de 0,5 a 45,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 42,0 g/10 min, todavía más preferiblemente 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.

ES 2 713 267 T3

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

5 El presente compuesto tiene una tenacidad específicamente alta. El compuesto tiene preferiblemente un módulo de tracción de al menos 2.000 MPa, preferiblemente en el intervalo de 2.000 a 30.000 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 2.500 a 28.000 MPa, aún más preferiblemente en el intervalo de 3.000 a 25.000 MPa, por ejemplo de 4.000 a 22.000 MPa.

10 El hallazgo de la presente invención es que el compuesto tiene específicamente una alta resistencia al impacto. Preferiblemente, el compuesto tiene una resistencia al impacto Charpy con muesca (23°C) de al menos 5 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 5 a 160,0 kJ/m², incluso más preferiblemente en el intervalo de 10 a 120,0 kJ/m² y lo más preferiblemente en el intervalo de 15 a 100,0 kJ/m². Se prefiere que la resistencia al impacto Charpy con muesca (23°C) del compuesto de la presente invención sea mayor en comparación con el mismo compuesto que comprende fibra de vidrio (GF) o fibra de carbono (CF) como material de fibra de refuerzo solamente, es decir, está libre de la fibra a base de polímero (PF), por ejemplo en al menos un 20% más alto, preferiblemente en el intervalo de 20 a 10.000% más alto, más preferiblemente en el intervalo de 25 a 5.000% más alto, tal como en el intervalo de 25 a 1.000% más alto.

20 Por ejemplo, si el material a base de polipropileno del compuesto es un homopolímero de propileno (hPP), el compuesto tiene preferiblemente una resistencia al impacto Charpy con muesca (23°C) de al menos 5 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 5 a 160,0 kJ/m², incluso más preferiblemente en el intervalo de 10 a 120,0 kJ/m² y más preferiblemente en el intervalo de 15 a 100,0 kJ/m². En esta realización, la resistencia al impacto Charpy con muesca (23°C) del compuesto de la presente invención es mayor en comparación con el mismo compuesto que comprende fibra de vidrio (GF) o fibra de carbono (CF) como material de fibra de refuerzo solamente, es decir, está libre de la fibra a base de polímero (PF), por ejemplo en al menos un 50% más alto, preferiblemente en el intervalo de 50 a 10.000% más alto, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 5.000% más alto, tal como en el intervalo de 50 a 1.000% más alto.

25 Si el material a base de polipropileno del compuesto es un copolímero de propileno heterofásico (HECO), el compuesto tiene preferiblemente una resistencia al impacto Charpy con muesca (23°C) de al menos 5 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 5 a 160,0 kJ/m², incluso más preferiblemente en el intervalo de 10 a 120,0 kJ/m² y más preferiblemente en el intervalo de 15 a 100,0 kJ/m². En esta realización, la resistencia al impacto Charpy con muesca (23°C) del compuesto de la presente invención es mayor en comparación con el mismo compuesto que comprende fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) como material de fibra de refuerzo solamente, es decir, está libre de la fibra a base de polímero (PF), por ejemplo en al menos un 20% más alto, preferiblemente en el intervalo de 20 a 5.000% más alto, más preferiblemente en el intervalo de 25 a 1.000% más alto, tal como en el intervalo de 25 a 400% más alto.

35 Preferiblemente, el compuesto tiene una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto Charpy con muesca (23°C) [TM/NIS] por debajo de 3.000, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 3.000, incluso más preferiblemente en el intervalo de 80 a 2.500 y lo más preferiblemente en el intervalo de 90 a 700. Por ejemplo, el compuesto tiene una correlación del módulo de tracción con respecto a la resistencia al impacto Charpy con muesca (23°C) [TM/NIS] en el intervalo de 100 a 800.

40 Por ejemplo, si el material a base de polipropileno del compuesto es un homopolímero de propileno (hPP), el compuesto tiene preferiblemente una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto Charpy con muesca (23°C) [TM/NIS] por debajo de 1.000, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 1.000, incluso más preferiblemente en el intervalo de 100 a 900 y lo más preferiblemente en el intervalo de 150 a 850, tal como en el intervalo de 200 a 800.

45 Si el material a base de polipropileno del compuesto es un copolímero de propileno heterofásico (HECO), el compuesto tiene preferiblemente una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto con muesca Charpy (23°C) [TM/NIS] inferior a 1.000, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 1.000, incluso más preferiblemente en el intervalo de 80 a 800 y lo más preferiblemente en el intervalo de 90 a 700, tal como en el intervalo de 100 a 600.

50 Por ejemplo, si el compuesto comprende fibras de vidrio (GF), el compuesto tiene preferiblemente una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto Charpy con muesca (23°C) [TM/NIS] por debajo de 2.000, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 2.000, incluso más preferiblemente en el intervalo de 80 a 1.000 y lo más preferiblemente en el intervalo de 90 a 500, tal como en el intervalo de 100 a 400.

55 Alternativamente, si el compuesto comprende fibras de carbono (CF), el compuesto tiene preferiblemente una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto Charpy con muesca (23°C) [TM/NIS] inferior a 3.000, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 2.000, incluso más preferiblemente en el intervalo de 80 a 1.500 y lo más preferiblemente en el intervalo de 100 a 1.000, tal como en el intervalo de 150 a 800.

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

El material a base de polipropileno

5 El compuesto de acuerdo con esta invención debe contener un material a base de polipropileno (PBM) que tiene un índice de fluidez en estado fundido MFR_2 (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. Preferiblemente, el material a base de polipropileno (PBM) tiene un índice de fluidez en estado fundido MFR_2 (230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 5,5 a 100,0 g/10 min, aún más preferiblemente 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.

10 Se aprecia que el material a base de polipropileno (PBM) es un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (PP) (semicristalino) como una matriz en la que se dispersa un copolímero de propileno elastomérico (EC); o un homopolímero de propileno (hPP).

15 Si el material a base de polipropileno (PBM) es un copolímero de propileno heterofásico (HECO), el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende un polipropileno (PP) como una matriz en la que se dispersa un copolímero de propileno elastomérico (EC). La expresión "copolímero de propileno heterofásico" o "heterofásico" como se usa en la presente invención indica que el copolímero de propileno elastomérico (EC) está dispersado (finamente) en el polipropileno (PP) (semicristalino). En otras palabras, 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). Por lo tanto, la matriz contiene inclusiones (finamente) dispersas que no forman parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (EC). El término "inclusión" de acuerdo con esta
20 invención indicará preferiblemente que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (HECO), dichas inclusiones son, por ejemplo, visibles por microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o por análisis térmico dinámico mecánico (DMTA). Específicamente, en DMTA, la presencia de una estructura multifase se puede identificar por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

25 Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez en estado fundido MFR_2 (230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 5,5 a 100,0 g/10 min, aún más preferiblemente 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 en estado fundido MFR_2 (230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 75,0 g/10 min, incluso más preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 50,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 30,0 g/10 min, y lo más preferiblemente 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.

Como se mencionó anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención comprende preferiblemente

35 (a) un polipropileno (PP) (semicristalino) como la matriz (M) y

(b) un copolímero de propileno elastomérico (EC).

40 Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de comonomero, preferiblemente un contenido de etileno y/o olefina α C₄ a C₁₂, más preferiblemente un contenido de etileno, igual o inferior a 30,0% en moles, más preferiblemente en el intervalo de 10,0 a 30,0% en moles, aún más preferiblemente en el intervalo de 12,0 a 25,0% en moles, y aún más preferiblemente en el intervalo de 14,0 a 22,0% en moles, con base en el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

45 Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) (25°C) en el intervalo de 15,0 a 50,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 22,0 a 50,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 25,0 a 45,0% en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 26,0 a 38,0% en peso.

50 Preferiblemente, el contenido de comonomero, preferiblemente el contenido de etileno y/o de olefina α C₄ a C₁₂, más preferiblemente el contenido de etileno, de la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 30,0 a 60% en moles, más preferiblemente en el intervalo de 35,0 a 55,0% en moles, aún más preferiblemente en el intervalo de 38,0 a 54,0% en moles, aún más preferiblemente en el intervalo de 40,0 a 52,0% en moles, con base en la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

En una realización preferida, la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es bastante alta. Los valores bastante altos de viscosidad intrínseca (IV) mejoran la resistencia

- al impacto. Por consiguiente, se prefiere especialmente que la viscosidad intrínseca de la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea superior a 1,8 dL/g, más preferiblemente al menos 2,0 dL/g. Por otro lado, la viscosidad intrínseca (IV) no debe ser demasiado alta, de lo contrario la capacidad de flujo disminuye. Por lo tanto, la viscosidad intrínseca de la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está preferiblemente en el intervalo de 1,8 a 4,0 dL/g, más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 3,6 dL/g, e incluso más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 3,2 dL/g.
- El polipropileno (PP) (semicristalino) es preferiblemente un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semicristalino) o un homopolímero de propileno (H-PP) (semicristalino), este último especialmente preferido.
- La expresión "homopolímero de propileno" usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, más de 99,55% en moles, aún más preferiblemente de al menos 99,70% en moles, de unidades de propileno. En una realización preferida, solo son detectables unidades de propileno en el homopolímero de propileno.
- En el caso de que el polipropileno (PP) (semicristalino) sea un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semicristalino), se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semicristalino) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o olefinas α C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o olefinas α C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semicristalino) de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste en monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno.
- Más específicamente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semicristalino) de esta invención comprende, aparte de propileno, unidades que pueden derivarse de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semicristalino) comprende unidades derivadas de etileno y propileno solamente.
- Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (semicristalino) tiene preferiblemente un contenido de comonómero en el intervalo de más de 0,4 a 1,5% en moles, más preferiblemente en el intervalo de más de 0,3 a 1,2% en moles, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 1,0% en moles.
- El término "aleatorio" indica que los comonómeros de los copolímeros de propileno aleatorios (R-PP) (semicristalinos) se distribuyen al azar dentro del copolímero de propileno. El término aleatorio se entiende de acuerdo con IUPAC (Glosario de términos básicos en ciencia de polímeros; recomendaciones de IUPAC de 1996).
- 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, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produzca en un proceso de etapa secuencial, utilizando reactores en configuración en serie y operando en diferentes condiciones de reacción. Típicamente, 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.
- Además, se aprecia que el polipropileno (PP) (semicristalino), tal como homopolímero de propileno (H-PP) (semicristalino), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez en estado fundido MFR₂ moderado (230°C). Por lo tanto, se prefiere que el polipropileno (PP) (semicristalino), tal como el homopolímero de propileno (H-PP) (semicristalino), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de 3,0 a 140,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 5,5 a 100,0 g/10 min, aún más preferiblemente 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. Por consiguiente, se prefiere que el polipropileno (PP) (semicristalino) de acuerdo con esta invención tenga una fracción soluble en xileno (XCS) de no más del 10% en peso, en el caso de un homopolímero de propileno (H-PP) (semicristalino), la fracción soluble en xileno (XCS) es aún más baja, es decir, no más de 6,0% en peso.
- Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP) (semicristalino) tenga una fracción soluble en xileno (XCS) de menos de 5,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 4,5, tal como en el intervalo de 1,0 a 3,5% en peso.
- Preferiblemente, el polipropileno (PP) (semicristalino) de acuerdo con esta invención tiene una temperatura de fusión T_m por encima de 135°C, más preferiblemente por encima de 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 al menos 156°C. Los intervalos superiores no son más de 168°C, tal como no más de 167°C.

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

Preferiblemente, dicho copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende unidades derivadas de

- propileno y

5 - etileno y/o olefina α C₄ a C₁₂.

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

Por consiguiente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende al menos unidades derivables de propileno y etileno y puede comprender otras unidades derivables de una olefina α adicional como se define en el párrafo
20 anterior. Sin embargo, en particular se prefiere que el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprenda unidades derivadas solo de propileno y etileno y opcionalmente un dieno conjugado, tal como el butadieno, o un dieno no conjugado como se define en el párrafo anterior, tal como el 1,4-hexadieno. Por lo tanto, se prefiere especialmente un polímero monomérico de dieno no conjugado de etileno propileno (EPDM) y/o un caucho de etileno propileno (EPR) como copolímero de propileno elastomérico (EC), el último más preferido.

En la presente invención, el contenido de unidades que pueden ser derivadas de propileno en el copolímero de propileno elastomérico (EP) se corresponde en gran medida con el contenido de propileno detectable en la fracción soluble en xileno frío (XCS). Por consiguiente, el contenido de comonómero, al igual que el contenido de etileno, del copolímero de propileno elastomérico (EC) está en el intervalo de 30,0 a 60% en moles, más preferiblemente en el intervalo de 35,0 a 55,0% en moles, aún más preferiblemente en el intervalo de 38,0 a 54,0% en moles, y aún más
30 preferiblemente en el intervalo de 40,0 a 52,0% en moles, con base en el copolímero de propileno elastomérico (EC).

Como se mencionó anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se puede producir mezclando el polipropileno (PP) (semicristalino) y el copolímero de propileno elastomérico (EC). Sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produzca en un proceso de etapa secuencial, utilizando reactores en configuración en serie y operando en diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico puede tener su propia distribución de peso molecular y/o distribución de contenido de comonómero.
35

El copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención se produce preferiblemente en un proceso de polimerización secuencial, es decir, en un proceso de múltiples etapas, conocido en la técnica, en el que el polipropileno (PP) (semicristalino) se produce al menos en un reactor de suspensión, preferiblemente en un reactor de suspensión y opcionalmente en un reactor de fase gaseosa posterior, y posteriormente el copolímero de propileno elastomérico (EC) se produce al menos en uno, es decir, uno o dos, reactores de fase gaseosa.
40

Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produzca en un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

(a) polimerizar propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o olefina α C₄ a C₁₂ en un primer reactor (R1) obteniendo la primera fracción de polipropileno del polipropileno (PP) (semicristalino), preferiblemente dicha primera fracción de polipropileno es un homopolímero de propileno,
45

(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, propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o olefina α C₄ a C₁₂ obteniendo así la segunda fracción de polipropileno, preferiblemente dicha segunda fracción de polipropileno es un segundo homopolímero de propileno, dicha primera fracción de polipropileno y dicha segunda fracción de polipropileno forman el polipropileno (PP) (semicristalino), es decir, la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO),
50

(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 y al menos un etileno y/o olefina α C₄ a C₁₂ obteniendo así una primera fracción de copolímero de propileno elastomérico, la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico se dispersa en el polipropileno (PP) (semicristalino),

(f) transferir el polipropileno (PP) (semicristalino) en el que la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico se dispersa en 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 olefina α C₄ a C₁₂ obteniendo así la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico, la primera y la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico forman 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. Lo mismo se aplica a la fase de copolímero de propileno elastomérico. Por consiguiente, en el tercer reactor (R3) se puede producir la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico mientras que en el cuarto reactor (R4) se produce la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico.

Preferiblemente entre el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) y opcionalmente entre el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4), los monómeros se eliminan rápidamente.

El término "proceso 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. Por consiguiente, el presente proceso comprende al menos un primer reactor (R1) y un segundo reactor (R2), más preferiblemente un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), un tercer reactor (R3) y un cuarto reactor (R4). El término "reactor de polimerización" indicará que la polimerización principal tiene lugar allí. Por lo tanto, en el caso de que el proceso conste de cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" es solo una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principales.

El primer reactor (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque por lotes con agitación continua o simple o reactor de circuito cerrado que funcione a granel o en suspensión. A granel significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos 60% (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de circuito cerrado (LR) (a granel).

El segundo reactor (R2) puede ser un reactor de suspensión, tal como un reactor de circuito cerrado, tal como el primer reactor o, alternativamente, un reactor de fase gaseosa (GPR).

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

Dichos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualesquier reactores mezclados mecánicamente o de lecho fluido. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluidizado agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluidizado, preferiblemente con un agitador mecánico.

De este modo, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de circuito cerrado (LR), mientras que el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso se utilizan al menos cuatro, preferiblemente cuatro reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de circuito cerrado (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 es necesario antes del reactor de suspensión (SR), se coloca un reactor de prepolimerización.

En otra realización preferida, el primer reactor (R1) y el segundo reactor (R2) son reactores de suspensión (SR), tal como los reactores de circuito cerrado (LR), mientras que el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso se utilizan al menos cuatro, preferiblemente cuatro reactores de polimerización, a saber, dos reactores de suspensión (SR), tal como dos reactores de circuito cerrado

(LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) conectados en serie. Si es necesario antes del primer reactor de suspensión (SR), se coloca un reactor de prepolimerización.

5 Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de "fase de gas en circuito cerrado", 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 en WO 00/68315.

Un proceso adecuado adicional de fase gaseosa en suspensión es el proceso Spheripol® de Basell.

10 Preferiblemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO) como se definió anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de circuito cerrado (LR), de la etapa (a) puede ser como sigue:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, más preferiblemente entre 68 y 95°C,
- la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar y 70 bar,
- el hidrógeno se puede agregar para controlar la masa molar de una manera ya conocida.

15 Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la etapa (c), por lo que las condiciones en la etapa (c) son preferiblemente como sigue:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 130°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C,
- la presión está dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, preferiblemente entre 15 bar y 35 bar,
- el hidrógeno se puede agregar para controlar la masa molar de una manera ya conocida.

20 La condición en el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4), preferiblemente 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 del reactor.

25 En una realización del proceso para producir el polipropileno, el tiempo de residencia en un reactor a granel, por ejemplo, el circuito cerrado está en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo, 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 puede efectuarse de manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor (R1), es decir, en el reactor de suspensión (SR), tal como en el reactor de circuito cerrado (LR), y/o en modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

30 Preferiblemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema catalítico, tal como se describe en detalle a continuación, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donador externo y opcionalmente un cocatalizador.

En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como polimerización en suspensión a granel en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad menor de otros reactivos y, opcionalmente, componentes inertes disueltos allí.

35 La reacción de prepolimerización se realiza típicamente a una temperatura de 10 a 60°C, preferiblemente de 15 a 50°C, y más preferiblemente 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. Por lo tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bar, por ejemplo de 30 a 70 bar.

40 Los componentes del catalizador se introducen preferiblemente todos en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalítico sólido (i) y el cocatalizador (ii) pueden alimentarse por separado, es posible que solo una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de prepolimerización y la parte restante en las etapas de polimerización posteriores. También en tales casos es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización de modo que se obtenga una reacción de polimerización suficiente en el mismo.

Es posible agregar otros componentes también a la etapa de prepolimerización. De este modo, se puede añadir hidrógeno en la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como se conoce en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

- 5 El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción están dentro de los conocimientos de la técnica.

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

El procatalizador puede ser un procatalizador de Ziegler-Natta "no ftálico" o un procatalizador de Ziegler-Natta "ftálico". Primero se describe el procatalizador "no ftálico" de Ziegler-Natta, y posteriormente el procatalizador "ftálico" de Ziegler-Natta.

15 El procatalizador de Ziegler-Natta "no ftálico" comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 al 6 de IUPAC, tal como titanio, un compuesto metálico del Grupo 2 (MC), tal como magnesio y un donador interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferiblemente un éster de ácido no ftálico, siendo aún más preferiblemente un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos como se describe con más detalle a continuación. Por lo tanto, el procatalizador de Ziegler-Natta "no ftálico" está completamente libre de compuestos ftálicos no deseados. Además, el procatalizador de Ziegler-Natta "no ftálico" está libre de cualquier material portador externo, tal como sílice o $MgCl_2$, pero el catalizador se soporta a sí mismo.

El procatalizador de Ziegler-Natta "no ftálico" puede definirse adicionalmente por la forma en que se obtiene. Por consiguiente, el procatalizador de Ziegler-Natta "no ftálico" se obtiene preferiblemente mediante un proceso que comprende las etapas de

a)

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

o

- 30 a₂) una solución de al menos un compuesto alcoxi de metal del Grupo 2 (Ax') que es el producto de reacción de un compuesto de 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

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

b) agregar dicha solución de la etapa a) a al menos un compuesto (TC) de un metal de transición del Grupo 4 al 6 y

c) obtener las partículas sólidas del componente catalítico,

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

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

- 40 De acuerdo con el procedimiento anterior, el procatalizador de Ziegler-Natta "no ftálico" se puede obtener por medio del método de precipitación o por el método de emulsión-solidificación (sistema líquido/líquido de dos fases) que depende de las condiciones físicas, especialmente la temperatura utilizada en las etapas b) y c).

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

- 45 En el método de precipitación, se lleva a cabo la combinación de la solución de la etapa a) con al menos un compuesto de metal de transición (TC) en la etapa b) y toda la mezcla de reacción se mantiene al menos a 50°C, más

preferiblemente en el intervalo de temperatura de 55 a 110°C, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 100°C, para asegurar la precipitación completa del componente catalítico en forma de partículas sólidas (etapa c).

5 En el método de emulsión-solidificación en la etapa b), la solución de la etapa a) se agrega típicamente a al menos un compuesto de metal de transición (TC) a una temperatura más baja, tal como desde -10 hasta menos de 50°C, preferiblemente desde -5 hasta 30°C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene típicamente entre -10 y por debajo de 40°C, preferiblemente entre -5 y 30°C. Las gotitas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición activa del procatalizador de Ziegler-Natta "no ftálico". La solidificación (etapa c) de las gotitas se lleva a cabo adecuadamente calentando la emulsión a una temperatura de 70 a 150°C, preferiblemente a 80 a 110°C.

10 El procatalizador de Ziegler-Natta "no ftálico" preparado por el método de emulsión-solidificación se usa preferiblemente en la presente invención.

En una realización preferida en 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).

Preferiblemente, el metal del Grupo 2 (MC) es magnesio.

15 Los compuestos alcoxi de magnesio (Ax), (Ax') y (Bx) pueden prepararse *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador, etapa a), haciendo reaccionar el compuesto de magnesio con el alcohol o alcoholes como se describió anteriormente, o dichos compuestos alcoxi de magnesio pueden prepararse por separado compuestos de alcoxi de magnesio o pueden incluso estar disponibles comercialmente como compuestos alcoxi de magnesio listos y usarse como tales en el proceso de preparación de catalizador de la invención.

20 Los ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son monoéteres de alcoholes dihidricos (monoéteres de glicol). Los alcoholes (A) preferidos son monoéteres de glicol C₂ a C₄, en los que las fracciones éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol, siendo particularmente preferidos 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 1,3-propilenglicol-monobutil éter y 3-butoxi-2-propanol.

25 Los alcoholes monohídricos (B) ilustrativos son de fórmula ROH, siendo R un residuo alquilo C₆-C₁₀ de cadena lineal o ramificada. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

Preferiblemente, una mezcla de compuestos alcoxi de Mg (Ax) y (Bx) o una mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, se utilizan y emplean en una relación molar de Bx:Ax o B:A de 8:1 a 2:1, más preferiblemente de 5:1 a 3:1.

30 El compuesto alcoxi de magnesio puede ser un producto de reacción de alcohol o alcoholes, tal como se definió anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado de dialquil magnesios, alcóxidos de alquilmagnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoxi-magnesio y haluros de alquil-magnesio. Los grupos alquilo pueden ser un alquilo C₁-C₂₀ similar o diferente, preferiblemente alquilo C₂-C₁₀. Los compuestos alquil-alcoxi-magnesio típicos, cuando se usan, son butóxido de etilmagnesio, pentóxido de butilmagnesio, butóxido de octil magnesio y octoóxido de octil magnesio. Preferiblemente se usan los dialquil magnesios. Los dialquil magnesios más preferidos son butil octil magnesio o butil etil magnesio.

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

40 Los compuestos alcoxi de magnesio de la etapa a) se seleccionan por lo tanto del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloxi magnesios, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio. Además, se puede usar una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

45 Los disolventes a emplear para la preparación del presente catalizador pueden seleccionarse entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos de cadena lineal, ramificados y cíclicos con 5 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 5 a 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Hexanos y pentanos son particularmente preferidos.

50 El compuesto de Mg se proporciona típicamente como una solución del 10 a 50% en peso en un disolvente como se indicó anteriormente. El compuesto típico de Mg disponible comercialmente, especialmente las soluciones de dialquil magnesio son soluciones del 20 a 40% en peso en tolueno o heptanos.

La reacción para la preparación del compuesto alcoxi de magnesio se puede llevar a cabo a una temperatura de 40° a 70°C. La temperatura más adecuada se selecciona de acuerdo con el compuesto de Mg y el alcohol o los alcoholes utilizados.

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

10 El donador interno (ID) utilizado en la preparación del catalizador utilizado en la presente invención se selecciona preferiblemente entre (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos. Los donadores especialmente preferidos son diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualquier derivado y/o mezclas de los mismos. Los ejemplos preferidos son, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, lo más preferiblemente citraconatos.

15 En el método de emulsión, el sistema líquido-líquido de dos fases puede formarse mediante simple agitación y opcionalmente agregando (adicionalmente) disolvente o disolventes y aditivos, tales como el agente de minimización de la turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizantes de emulsión, tal como tensioactivos, que se usan de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilización de la emulsión. Preferiblemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Particularmente preferidos son (met)acrilatos C₁₂ a C₂₀ no ramificados tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato y mezclas de los mismos. El agente de minimización de la turbulencia (TMA), si se usa, se selecciona preferiblemente de polímeros de olefina α de monómeros de olefina α con 6 a 20 átomos de carbono, tales como poliocteno, polinoneno, polideceno, polideceno o dodeceno o mezclas de los mismos. Lo más preferible es el polideceno.

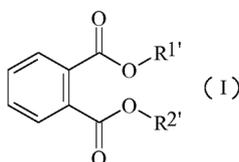
20 El producto de partículas sólidas obtenido por el método de precipitación o emulsión-solidificación se puede lavar al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, lo más preferiblemente al menos tres veces con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador se puede secar adicionalmente, tal como por evaporación o lavado con nitrógeno, o se puede suspender en un líquido aceitoso sin ninguna etapa de secado.

25 El procatalizador de Ziegler-Natta "no ftálico" obtenido finalmente está deseablemente en forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaño de partícula promedio de 5 a 200 μm, preferiblemente de 10 a 100, Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área superficial por debajo de 20 g/m², más preferiblemente por debajo de 10 g/m². Típicamente, la cantidad de Ti es de 1 a 6% en peso, Mg de 10 a 20% en peso y donador de 10 a 40% en peso de la composición del catalizador.

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

El procatalizador de Ziegler-Natta "ftálico" se prepara mediante

- 35 a) reacción de un aducto de MgCl₂ cristalizado por atomización o solidificado por emulsión y un alcohol C₁-C₂ con TiCl₄
 b) reacción del producto de la etapa a) con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



en la que R^{1'} y R^{2'} son independientemente al menos un alquilo C₅ en condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol C₁ a C₂ y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el donador interno

- 40 c) lavado del producto de la etapa b) u
 d) opcionalmente reacción del producto de la etapa c) con TiCl₄ adicional.

El procatalizador de Ziegler-Natta "ftálico" se produce como se define, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y el documento EP 0 491 566. El contenido de estos documentos se incluye aquí por referencia.

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 1 a 6. El etanol se usa preferiblemente como alcohol.

El aducto, que se funde primero y luego se cristaliza por atomización o se solidifica en emulsión, se utiliza como portador catalizador.

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

- añadir a dicho portador titanizado

10 (i) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) con R^1 y R^2 siendo independientemente al menos un alquilo C_5 , tal como al menos un alquilo C_8 ,

o preferiblemente

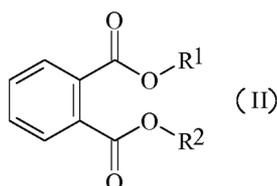
(ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) con R^1 y R^2 siendo iguales y siendo al menos un alquilo C_5 , tal como al menos un alquilo C_8 ,

o más preferiblemente

15 (iii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste en ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de di-iso-decilo (DIDP) y ftalato de ditridecilo (DTDP), aún más preferiblemente el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es un ftalato de dioctilo (DOP), tal como ftalato de di-iso-octilo o ftalato de dietilhexilo, en particular ftalato de dietilhexilo,

para formar un primer producto,

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



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

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

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

Este aducto cristalizado se usa preferiblemente como vehículo catalizador y se hace reaccionar con el procatalizador útil en la presente invención como se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

35 A medida que el residuo del catalizador se elimina mediante extracción, se obtiene un aducto del vehículo titanizado y el donador interno, en el cual el grupo derivado del alcohol éster ha cambiado.

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

De lo contrario, la titanización se repite después del tratamiento anterior para garantizar una concentración de titanio suficiente y, por lo tanto, actividad.

Preferiblemente, el procatalizador de Ziegler-Natta "ftálico" usado de acuerdo con la invención contiene 2,5% en peso de titanio como máximo, preferiblemente 2,2% en peso como máximo y más preferiblemente 2,0% en peso como máximo. Su contenido de donador está preferiblemente entre 4 a 12% en peso y más preferiblemente entre 6 y 10% en peso.

- 5 Más preferiblemente, el procatalizador de Ziegler-Natta "ftálico" usado de acuerdo con la invención ha sido producido usando etanol como alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como el compuesto donador interno.

10 Aún más preferiblemente, el procatalizador de Ziegler-Natta "ftálico" usado de acuerdo con la invención es el catalizador como se describe en la sección de 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 invención, el sistema catalizador utilizado comprende preferiblemente además del procatalizador especial de Ziegler-Natta ("no ftálico" o "ftálico") un cocatalizador organometálico como componente (ii).

- 15 Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste en trialquilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.

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



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

En particular, se prefiere que R^5 se seleccione del grupo que consiste en isopropilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

La fórmula (IIIb) se define por

- 25 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{NR}^x\text{R}^y) \quad (\text{IIIb})$

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

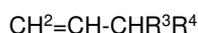
- 30 R^x y R^y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene 1 a 12 átomos de carbón. En particular, se prefiere que R^x y R^y se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, isopropilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferiblemente, tanto R^x como R^y son iguales, pero más preferiblemente tanto R^x como R^y son un grupo etilo.

- 35 Más preferiblemente, el donador externo es de fórmula (IIIa), tal como dicitopentil dimetoxi silano [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{ciclopentilo})_2$], diisopropil dimetoxi silano [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$].

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

- 40 En una realización adicional, el procatalizador de Ziegler-Natta puede modificarse polimerizando un compuesto de vinilo en presencia del sistema catalítico, que comprende el procatalizador especial de Ziegler-Natta (componente (i)), un donador externo (componente (iii)) y opcionalmente un cocatalizador (componente (iii)), cuyo compuesto de vinilo tiene la fórmula:



- 45 en la que R^3 y R^4 juntos forman un anillo aromático, saturado o insaturado 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 esta invención. El compuesto de vinilo polimerizado puede actuar como un agente de nucleación α .

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, incorporadas en el presente documento por referencia con respecto a las condiciones de reacción relativas a la modificación del catalizador así como con respecto a la reacción de polimerización.

5 Como alternativa, el material a base de polipropileno (PBM) es un homopolímero de propileno (hPP).

Si el material a base de polipropileno (PBM) es un homopolímero de propileno (hPP), el homopolímero de propileno (hPP) se entiende ampliamente y, por lo tanto, cubre también realizaciones en las que se mezclan diferentes homopolímeros. Más precisamente, el término "homopolímero de propileno (hPP)" también puede abarcar las realizaciones en las que se mezclan dos o más, tal como tres, homopolímeros de propileno que difieren en su índice de fluidez en estado fundido. Por consiguiente, en una realización, el término "homopolímero de propileno (hPP)" cubre solo un homopolímero de propileno con índice de fluidez en estado fundido específico, preferiblemente en el intervalo que se define a continuación. En otra realización, el término "homopolímero de propileno (hPP)" representa una mezcla de dos o tres, preferiblemente dos, homopolímeros de propileno, que difieren en su índice de fluidez en estado fundido. Preferiblemente, los dos o tres homopolímeros de propileno tienen un índice de fluidez en estado fundido tal como se define a continuación. De acuerdo con esta invención, el flujo en estado fundido difiere de los otros si la diferencia entre los índices de fluidez en estado fundido MFR_2 (230°C) de dos homopolímeros de propileno es de al menos 5 g/10 min, preferiblemente al menos 10 g/10 min, tal como al menos 15 g/10 minutos.

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

El homopolímero de propileno (hPP) de acuerdo con esta invención debe tener un índice de fluidez en estado fundido MFR_2 (230°C) en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min. Preferiblemente, el homopolímero de propileno (hPP) tiene un índice de fluidez en estado fundido MFR_2 (230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 5,5 a 100,0 g/10 min, aún más preferiblemente 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 homopolímero de propileno (hPP) es preferiblemente un homopolímero de propileno isotáctico. Por consiguiente, se aprecia que el homopolímero de propileno (hPP) tiene una concentración de pentada bastante alta, es decir, más alta que 90% en moles, más preferiblemente más alta que 92% en moles, aún más preferiblemente más alta que 93% en moles y aún más preferiblemente más alta que 95% en moles, tal como más alta que 99% en moles.

Preferiblemente, 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 preferiblemente de al menos 155°C, más preferiblemente en el intervalo de 150 a 168°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 155 a 167°C y lo más preferiblemente en el intervalo de 160 a 167°C.

Además, el homopolímero de propileno (hPP) tiene un contenido soluble en xileno frío (XCS) bastante bajo, es decir, por debajo del 4,5% en peso, más preferiblemente por debajo del 4,0% en peso, aún más preferiblemente por debajo del 3,7% en peso. Por lo tanto, se aprecia que el contenido soluble en xileno frío (XCS) está en el intervalo de 0,5 a 4,5% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 4,0%, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 3,5% en peso.

Adicional o alternativamente, el homopolímero de propileno (hPP) tiene una densidad en el intervalo de 850 a 1.000 kg/cm³, más preferiblemente en el intervalo de 875 a 950 kg/m³, aún más preferiblemente en el intervalo de 890 a 925 kg/cm³.

En una realización, el homopolímero de propileno (hPP) tiene una resistencia al impacto Charpy con muesca a 23°C de acuerdo con la norma ISO 179-1eA en el intervalo de 0,5 a 10,0 kJ/m², preferiblemente de 0,6 a 8,0 kJ/m² y más preferiblemente de 0,8 a 5,0 kJ/m².

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

La polimerización del homopolímero de propileno (hPP) puede ser una polimerización a granel, preferiblemente realizada en el llamado reactor de circuito cerrado. Alternativamente, la polimerización del homopolímero de propileno (hPP) es una polimerización de dos o más etapas realizada en una combinación de un reactor de circuito cerrado que

opera en una fase de suspensión y uno o más reactores de fase gaseosa, tal como se aplica, por ejemplo, en el proceso de polipropileno Borstar®.

Preferiblemente, en el proceso para producir el homopolímero de propileno (hPP) como se definió anteriormente, las condiciones para el reactor a granel de la etapa pueden ser las siguientes:

- 5
- la temperatura está dentro del intervalo de 40°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, 70 a 90°C,
 - la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 30 bar y 60 bar,
 - el hidrógeno se puede agregar para controlar la masa molar de una manera ya conocida.

Posteriormente, la mezcla de reacción del reactor a granel (granel) se puede transferir al reactor de fase gaseosa, por lo que las condiciones son preferiblemente las siguientes:

- 10
- la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 130°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C,
 - la presión está dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, preferiblemente entre 15 bar y 35 bar,
 - el hidrógeno se puede agregar para controlar la masa molar de una manera ya conocida.

15 El tiempo de residencia puede variar en ambas zonas del reactor. En una realización del proceso para producir el polímero de propileno, el tiempo de residencia en un reactor a granel, por ejemplo, de circuito cerrado está en el intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo, 0,5 a 2 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 1 a 8 horas.

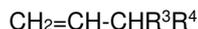
Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida en condiciones supercríticas en el reactor a granel, preferiblemente de circuito cerrado, y/o como un modo condensado en el reactor de fase gaseosa.

20 Como se mencionó anteriormente, el homopolímero de propileno (hPP) se obtiene preferiblemente usando un sistema de Ziegler-Natta.

25 Por consiguiente, el proceso descrito anteriormente se lleva a cabo utilizando un catalizador de Ziegler-Natta, en particular un catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento (el llamado del tipo de cuarta y quinta generación para diferenciarse del de bajo rendimiento, llamado catalizador de Ziegler-Natta de segunda generación). Un catalizador de Ziegler-Natta adecuado para ser empleado de acuerdo con la presente invención comprende un componente catalítico, un componente cocatalizador y al menos un donador de electrones (donador de electrones interno y/o externo, preferiblemente al menos un donador externo). Preferiblemente, el componente catalítico es un componente catalítico con base en Ti-Mg y típicamente el cocatalizador es un compuesto con base en Al-alquilo. Los catalizadores adecuados se describen en particular en los documentos US 5.234.879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843.

30 Los donadores externos preferidos son los donadores a base de silano conocidos, tales como dicitlopentil dimetoxi silano, dietilamino trietoxi silano o ciclohexilmetildimetoxi silano.

Si se desea, el sistema catalítico de Ziegler-Natta se modifica mediante la polimerización de un compuesto de vinilo en presencia del sistema catalítico, en donde el compuesto de vinilo tiene la fórmula:



35 en la que R³ y R⁴ juntos forman un anillo aromático, insaturado o saturado 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) para lograr la nucleación α del polímero, la composición (Co) y, por lo tanto, del artículo moldeado total (tecnología BNT).

40 Una realización de un proceso para el homopolímero de propileno (hPP), tal como se discutió anteriormente, es un proceso de fase de circuito cerrado o un proceso de fase de circuito cerrado-gas, 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 compuesto de la presente invención debe comprender una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF). Se aprecia que la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) imparte una resistencia al impacto mejorada al compuesto de la presente invención.

Preferiblemente, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) tiene un diámetro promedio de fibra en el intervalo de 5 a 30 μm . Más preferiblemente, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) tiene un diámetro promedio de fibra en el intervalo de 5 a 25 μm y lo más preferiblemente en el intervalo de 5 a 20 μm .

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

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

10 En una realización, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) tiene una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm y lo más preferiblemente 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 y lo más preferiblemente de 0,5 a 20 mm. Alternativamente, la fibra de carbono (CF) tiene una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm y lo más preferiblemente de 0,5 a 20 mm.

15 Las fibras de vidrio (GF) que son adecuadas para la presente invención se tratan preferiblemente en la superficie con el denominado agente de encolado.

20 Los 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 se prefieren agentes de encolado de silano o agentes de encolado de titanato, y más preferiblemente encolado de silano. La cantidad de agente de encolado relacionada con las fibras de vidrio (GF) está dentro del conocimiento común de una persona experta 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).

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

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

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

35 Normalmente, la cantidad de dicho agente de encolado es de 15% en peso o menos, más preferiblemente de 10% en peso o menos, y lo más preferiblemente de 7,5% en peso o menos, con base en el peso total de las fibras de carbono (CF).

40 El tratamiento de la superficie de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) con un agente de encolado se puede realizar con métodos conocidos, tal como por ejemplo sumergir las fibras en un tanque en el que se coloca un agente de encolado, se sujeta y luego se seca 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 por oxidación y/o carbonización, preferiblemente oxidación y carbonización, antes de aplicar el agente de encolado.

La fibra a base de polímero (PF)

45 El compuesto de la presente invención debe comprender una fibra a base de polímero (PF) que tiene una temperatura de fusión de $\geq 210^{\circ}\text{C}$.

Se aprecia que la fibra a base de polímero (PF) en combinación con la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) mejora aún más la resistencia al impacto del compuesto de la presente invención, especialmente en comparación con un compuesto que comprende una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF) como material de fibra de refuerzo solamente.

ES 2 713 267 T3

El término "fibra a base de polímero (PF)" en el sentido 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 a base de polímero (PF) difiere de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF). Además, el término "fibra a base de polímero (PF)" en el sentido de la presente solicitud se refiere a una fibra que no es un polipropileno, tal como la fibra de polipropileno.

- 5 Un requisito específico es que la fibra a base de polímero (PF) tenga una temperatura de fusión T_m de $\geq 210^\circ\text{C}$. Preferiblemente, la fibra a base de polímero (PF) tiene una temperatura de fusión T_m en el intervalo de 210 a 350°C , más preferiblemente en el intervalo de 210 a 300°C .

10 Por lo tanto, la temperatura de fusión T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 de la fibra a base de polímero (PF) es $\geq 42^\circ\text{C}$, preferiblemente de 42 a 200°C , por encima de la temperatura de fusión T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 del material a base de polipropileno. Más preferiblemente, la temperatura de fusión T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 de la fibra a base de polímero (PF) es $\geq 50^\circ\text{C}$, incluso más preferiblemente de 50 a 200°C y lo más preferiblemente 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 a base de polipropileno.

15 En una realización, la fibra a base de polímero (PF) tiene una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm y lo más preferiblemente de 0,5 a 20 mm.

Adicional o alternativamente, la fibra a base de polímero (PF) tiene un diámetro promedio de 5 a $30\ \mu\text{m}$, preferiblemente de 5 a $28\ \mu\text{m}$.

En una realización, la fibra a base de polímero (CF) tiene una tenacidad de al menos $3,0\ \text{cN/dtex}$ hasta $17\ \text{cN/dtex}$ y lo más preferiblemente de al menos $4,0\ \text{cN/dtex}$ hasta $17\ \text{cN/dtex}$.

- 20 Adicionalmente o alternativamente, la fibra a base de polímero (CF) tiene preferiblemente un módulo de Young en el intervalo de $3,0$ a $35\ \text{N/tex}$ y lo más preferiblemente en el intervalo de $3,0$ a $30\ \text{N/tex}$ (ISO 5079).

25 Por ejemplo, la fibra a base de polímero (CF) se selecciona de una fibra de alcohol polivinílico (PVA), una fibra de tereftalato de polietileno (PET), una fibra de poliamida (PA) y mezclas de las mismas. Preferiblemente, la fibra a base de polímero (CF) es una fibra de tereftalato de polietileno (PET) o una fibra de alcohol polivinílico (PVA). Más preferiblemente, la fibra a base de polímero (CF) es una fibra de tereftalato de polietileno (PET).

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

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

35 El PVA utilizado para la fabricación de fibras generalmente tiene un grado de polimerización no menor que 1.000, preferiblemente no menor que 1.200 y más preferiblemente no menor que 1.500. Más preferiblemente, el PVA tiene un grado de polimerización de alrededor de 1.700, por ejemplo, de 1.500 hasta 2.000. El grado de hidrólisis del acetato de vinilo es generalmente de al menos 99% en moles.

Las propiedades mecánicas de las fibras de PVA varían de acuerdo con las condiciones de fabricación de la fibra, tal como el proceso de hilado, el proceso de estirado y las condiciones de acetalización, y las condiciones de fabricación de la materia prima de PVA.

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

- 40 Las fibras de PVA se caracterizan por alta resistencia, bajo alargamiento y alto módulo. Las fibras de PVA adecuadas tienen preferiblemente una tenacidad de $3,0\ \text{cN/dtex}$ a $17,0\ \text{cN/dtex}$, más preferiblemente de $4,0\ \text{cN/dtex}$ a $17,0\ \text{cN/dtex}$, incluso más preferiblemente de $6,0\ \text{cN/dtex}$ a $14,0\ \text{cN/dtex}$ y lo más preferiblemente de $7,0\ \text{cN/dtex}$ a $13,0\ \text{cN/dtex}$.

45 Además, dichas fibras de PVA tienen preferiblemente un módulo de Young en el intervalo de $3,0$ a $35,0\ \text{N/tex}$, preferiblemente en el intervalo de $10,0$ a $30,0\ \text{N/tex}$ y más preferiblemente en el intervalo de $15,0$ a $25,0\ \text{N/tex}$ (ISO 5079).

Las fibras de PVA que son adecuadas para la presente invención tienen una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm y lo más preferiblemente 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 , preferiblemente en el intervalo de 5 a 28 μm , más preferiblemente en el intervalo de 5 a 26 μm , incluso más preferiblemente en el intervalo de 5 a 24 μm y lo más preferiblemente en el intervalo de 5 a 22 μm .

5 En una realización, las fibras de PVA tienen una densidad en el intervalo de 1.100 a 1.400 kg/m^3 , preferiblemente en el intervalo de 1.200 a 1.400 kg/m^3 .

Las fibras de PVA que son adecuadas para la presente invención son además tratadas en la superficie con el denominado agente de encolado. Esto se puede hacer con métodos conocidos, tales como por ejemplo sumergir las fibras en un tanque en el que se coloca un agente de encolado, se sujeta y luego se seca en un horno de aire caliente, o con un rodillo caliente o una placa caliente.

10 Los ejemplos de agentes de encolado incluyen resina de poliolefina, resina de poliuretano, resina de poliéster, resina acrílica, resina epoxi, almidón, aceite vegetal, poliolefina modificada. La cantidad de agente de encolado relacionada con las fibras de alcohol polivinílico está dentro del conocimiento común de un experto 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 alcohol polivinílico.

15 Se puede incorporar un agente de tratamiento de superficie en el agente de encolado para mejorar la humectabilidad o adhesividad entre las fibras de alcohol polivinílico y la composición de polipropileno.

20 Los 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 se prefieren agentes de acoplamiento de silano o agentes de acoplamiento de titanato, y más preferiblemente agentes de acoplamiento de silano.

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

25 Las fibras de PET se caracterizan por su alta resistencia, bajo alargamiento y alto módulo. Las fibras de PET adecuadas tienen preferiblemente una tenacidad de 3,0 cN/dtex a 17,0 cN/dtex, más preferiblemente de 3,0 cN/dtex a 13,0 cN/dtex, incluso más preferiblemente de 4,0 cN/dtex a 11,0 cN/dtex y lo más preferiblemente de 5,0 cN/dtex a 9,0 cN/dtex.

Además, dichas fibras de PET tienen preferiblemente un módulo de Young en el intervalo de 3,0 a 35 N/tex, preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 17 N/tex, más preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 15 N/tex y lo más preferible en el intervalo de 6 a 12 N/tex (ISO 5079).

30 Las fibras de PET que son adecuadas para la presente invención tienen una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm y lo más preferiblemente de 0,5 a 20 mm.

El diámetro promedio de fibra de las fibras de PET adecuadas está en el intervalo de 5 a 30 μm , preferiblemente en el intervalo de 5 a 28 μm , y lo más preferiblemente en el intervalo de 5 a 26 μm , incluso más preferiblemente en el intervalo de 5 a 24 μm y lo más preferiblemente en el intervalo de 5 a 22 μm .

35 En una realización, las fibras de PET tienen una densidad en el intervalo de 1.100 a 1.400 kg/m^3 , preferiblemente en el intervalo de 1.200 a 1.400 kg/m^3 .

El promotor de adhesión (AP)

Para mejorar la compatibilidad entre el material a 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 a base de polímero (PF) se puede usar un promotor de adhesión (AP).

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

45 Los polímeros de olefina alfa modificados, en particular homopolímeros y copolímeros de propileno, tal como copolímeros de etileno y propileno entre sí o con otras olefinas alfa, son los más preferidos, ya que son altamente compatibles con el polímero del presente compuesto. Polietileno modificado y copolímeros de bloque de estireno modificado, tal como poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) modificado o poli(estireno-b-(etileno-cobutileno)-b-estireno) (SEBS), pueden usarse también.

En términos de estructura, los polímeros modificados se seleccionan preferiblemente de copolímeros de injerto o de bloque.

5 En este contexto, se prefieren los polímeros modificados que contienen grupos derivados de compuestos polares, en particular seleccionados del grupo que consiste en anhídridos de ácido, ácidos carboxílicos, derivados de ácido carboxílico, aminas primarias y secundarias, compuestos hidroxilo, oxazolina y epóxidos y también compuestos iónicos.

10 Los ejemplos específicos de dichos compuestos polares son anhídridos cíclicos insaturados y sus diésteres alifáticos, y los derivados de diácidos. En particular, se pueden usar anhídrido maleico y compuestos seleccionados de maleatos de dialquilo lineales y ramificados C₁ a C₁₀, dialquil fumaratos lineales y ramificados C₁ a C₁₀, anhídrido itacónico, ácido itacónico lineal y ramificado C₁ a C₁₀, ácido maleico, ácido acetálico, ácido itacónico y mezclas de los mismos.

Se da preferencia particular al polipropileno con el grupo funcional anhídrido maleico como promotor de adhesión (AP).

15 Las cantidades de grupos que se derivan de grupos polares, por ejemplo, el anhídrido maleico, en el polímero modificado, tal como el polipropileno modificado, es preferiblemente de 0,1 a 5,0% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 5,0% en peso, y lo más preferiblemente de 0,3 a 4,0% en peso, tal como 0,4 a 3,0% en peso, con base en el peso total del polímero polar modificado.

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

20 En una realización, el promotor de adhesión (AP) es un copolímero de propileno modificado (aleatorio) que contiene grupos polares como se definió anteriormente. En una realización específica, el promotor de adhesión (AP) es un copolímero de propileno (aleatorio) injertado con anhídrido maleico. De este modo, en una realización preferida específica, el promotor de adhesión (AP) es un copolímero de propileno etileno (aleatorio) injertado con anhídrido maleico, más preferiblemente en el que el contenido de etileno con base en la cantidad total del copolímero de etileno propileno aleatorio está en el intervalo de 1,0 a 8,0, % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 7,0% en peso.

25 Las cantidades requeridas de grupos que se derivan de grupos polares en el copolímero de propileno modificado (aleatorio) polar o en el homopolímero de propileno modificado son preferiblemente de 0,1 a 5,0% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 5,0% en peso, y la mayoría preferiblemente de 0,3 a 4,0% en peso, tal como de 0,4 a 3,0% en peso, con base en el peso total del copolímero de propileno modificado (aleatorio) polar.

30 Los valores preferidos del índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (190°C; 2,1 kg) medidos 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 minutos. Por ejemplo, el índice de fluidez en estado fundido 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.

35 El polímero modificado, es decir, el promotor de adhesión (AP), puede producirse de manera simple mediante la extrusión reactiva del polímero, por ejemplo con anhídrido maleico en presencia de generadores de radicales libres (como los 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 comercialmente. Un ejemplo adecuado es SCONA TSPP 102013 GB o SCONA TPPP 8112 FA de BYK.

El agente de nucleación alfa (NU)

40 De acuerdo con esta invención, el agente de nucleación alfa (NU) no pertenece a la clase de aditivo (A) como se define a continuación.

El compuesto puede contener un agente de nucleación alfa (NU). Aún más preferido, la presente invención está libre de agentes de nucleación beta. Por consiguiente, el agente de nucleación alfa (NU) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en

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

(ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol alquilo C₁-C₈ sustituidos, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3

: 2,4 di(metilbencilidin)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil) metilen]-nititol, y

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

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

(v) mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el compuesto contiene como agente de nucleación alfa un polímero de vinilcicloalcano y/o un polímero de vinilalcano. Este agente de nucleación alfa (NU) se incluye como se describió anteriormente, principalmente debido a la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO).

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

Los Aditivos (A)

15 El compuesto de la presente invención puede comprender aditivos (A). Los aditivos típicos son los depuradores de ácidos, antioxidantes, colorantes, estabilizantes de la luz, plastificantes, agentes de deslizamiento, agentes antirrayones, agentes dispersantes, auxiliares de procesamiento, lubricantes y pigmentos.

Dichos aditivos están disponibles comercialmente y, se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 6ª edición 2009 de Hans Zweifel (páginas 1.141 a 1.190).

Además, el término "aditivos" de acuerdo con la presente invención también incluye materiales portadores, en particular materiales portadores poliméricos (PCM), tal como se define a continuación.

20 Preferiblemente, el compuesto no comprende (a) otro polímero o polímeros diferentes del polímero o polímeros incluidos en el compuesto, es decir, el material a base de polipropileno, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF), la fibra a base de polímero (PF) y el promotor de adhesión (AP) opcional, en una cantidad superior al 10% en peso, preferiblemente superior al 5% en peso, con base en el peso del compuesto. Si está presente un polímero adicional, dicho polímero es típicamente un material portador polimérico (PCM) para los aditivos (A).

25 Se aprecia que el compuesto comprende material portador polimérico (PCM) en una cantidad no superior al 10,0% en peso, preferiblemente en una cantidad no superior al 5,0% en peso, más preferiblemente en una cantidad no más del 2,5% en peso, tal como en el intervalo de 1,0 a 10,0% en peso, preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 5,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 2,5% en peso, basado en el peso total del compuesto.

30 El material portador polimérico (PCM) es un polímero portador para los aditivos (A) para asegurar una distribución uniforme en el compuesto. El material portador polimérico (PCM) no se limita a un polímero particular. El material portador polimérico (PCM) puede ser homopolímero de etileno, copolímero de etileno obtenido a partir de etileno y comonómero de olefina α tal como comonómero de olefina α C₃ a C₈, homopolímero de propileno y/o copolímero de propileno obtenido a partir de propileno y comonómero de olefina α tal como etileno y/o comonómero de olefina α C₄ a C₈.

35 De acuerdo con una realización preferida, el material portador polimérico (PCM) es un homopolímero de polipropileno.

El proceso

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

a) proporcionar un material a base de polipropileno como se define en el presente documento,

40 b) proporcionar una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF) como se define en el presente documento en forma de una fibra continua,

c) proporcionar una fibra a base de polímero (PF) como se define en el presente documento en forma de una fibra continua,

ES 2 713 267 T3

d) impregnar y recubrir la fibra de la etapa b) con el material a base de polipropileno de la etapa a) para obtener un material a base de polipropileno reforzado con fibra,

e) impregnar y recubrir la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) con el material a base de polipropileno de la etapa a) para obtener un material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero, y

5 f) opcionalmente, moldear por inyección la composición obtenida mezclando el material a base de polipropileno reforzado con fibra de la etapa d) y el material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero obtenido de la etapa e),

en el que las etapas d) y e) del proceso se llevan a cabo de manera simultánea o por separado en cualquier orden.

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

Por lo tanto, en una realización, el compuesto que comprende

15 a) 25 a 92,5% en peso, con base en el peso total del compuesto, de un material a base de polipropileno que tiene un índice de fluidez en estado fundido 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 donde el material a base de polipropileno es

i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (PP) (semicristalino) como una matriz en la que se dispersa un copolímero de propileno elastomérico (EC); o

ii) un homopolímero de propileno (hPP); y

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

20 c) 2,5 a 25% en peso, con base en el peso total del compuesto, de una fibra a base de polímero (PF) que tiene una temperatura de fusión de $\geq 210^{\circ}\text{C}$,

en donde la relación en peso de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) con respecto a la fibra a base de polímero (PF) [(GF) o (CF)/(PF)] es al menos de 2:1;

es obtenible por un proceso que comprende las etapas de:

25 a) proporcionar un material a base de polipropileno,

b) proporcionar una fibra de vidrio (GF) o fibra de carbono (CF) en forma de fibra continua,

c) proporcionar una fibra a base de polímero (PF) en forma de una fibra continua,

d) impregnar y recubrir la fibra de la etapa b) con el material a base de polipropileno de la etapa a) para obtener un material a base de polipropileno reforzado con fibra,

30 e) impregnar y recubrir la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) con el material a base de polipropileno de la etapa a) para obtener un material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero, y

f) opcionalmente, moldear por inyección la composición obtenida mezclando el material a base de polipropileno reforzado con fibra de la etapa d) y el material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero obtenido de la etapa e),

35 en el que las etapas d) y e) del proceso se llevan a cabo de manera simultánea o por separado en cualquier orden.

Se prefiere que las etapas d) y e) del proceso se lleven a cabo mediante pultrusión. En particular, debe observarse que las etapas d) y e) del proceso se pueden llevar a cabo mediante cualquier proceso de pultrusión bien conocido y comúnmente utilizado en la técnica de materiales compuestos. Por ejemplo, las etapas d) y e) del proceso se llevan a cabo en un proceso de pultrusión con un perfil de temperatura entre 140 y 210°C.

Preferiblemente, la etapa d) del proceso se lleva a cabo porque la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) se impregnan con el material a base de polipropileno (PBM) en un proceso de pultrusión y luego las hebras obtenidas se cortan en un granulador a longitudes específicas.

5 Preferiblemente, la etapa e) del proceso se lleva a cabo porque la fibra a base de polímero (PF) se impregna con el material a base de polipropileno (PBM) en un proceso de pultrusión y luego las hebras obtenidas se cortan en un granulador a longitudes específicas.

La pultrusión en las etapas d) y e) del proceso tiene la ventaja de que las fibras se disponen típicamente paralelas en los gránulos obtenidos en las etapas d) y e) del proceso, preferiblemente todas las fibras en los gránulos obtenidos en las etapas d) y e) del proceso son de la misma longitud.

10 Con el fin de obtener un compuesto que tenga una resistencia al impacto excepcionalmente buena, se requiere que la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) de la etapa b) se proporcione en forma continua, por ejemplo, en la forma de fibras paralelas en haces sin fin. Además, se requiere que la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) se proporcione en forma continua, por ejemplo, en la forma de fibras paralelas en haces sin fin.

15 Preferiblemente, en la etapa de impregnación d) la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) en forma continua, por ejemplo, en forma de fibras paralelas en haces sin fin, se impregna con el material a base de polipropileno (PBM) formando así una hebra de material a base de polipropileno reforzado con fibra y posteriormente cortar la hebra en gránulos.

20 Se aprecia que la provisión de fibra de vidrio (GF) o fibra de carbono (CF) en forma continua, por ejemplo, en forma de fibras paralelas en haces sin fin, en la etapa de impregnación d) tiene la ventaja de que se obtienen gránulos que tienen un contenido de fibra de 5 a 60% en peso y donde los gránulos, en una vista en sección transversal, tienen una estructura de dos capas, preferiblemente una estructura de envoltura del núcleo, donde la capa interna está compuesta de fibra de vidrio (GF) o fibra de carbono (CF) impregnada con el material a base de polipropileno (PBM).

25 Además, en la etapa de impregnación e) la fibra a base de polímero (PF) en forma continua, por ejemplo, en la forma de fibras paralelas en haces sin fin, se impregna con el material a base de polipropileno (PBM) formando así una hebra de material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero y posteriormente cortar la hebra en gránulos.

30 Se aprecia que la provisión de fibra a base de polímero (PF) en forma continua, por ejemplo, en forma de fibras paralelas en haces sin fin, en la etapa de impregnación e) tiene la ventaja de que los gránulos se obtienen con un contenido de fibra de 2,5 a 50% en peso y donde los gránulos, en una vista en sección transversal, tienen una estructura de dos capas, preferiblemente una estructura de envoltura del núcleo, en la que la capa interna está compuesta de fibra a base de polímero (PF) que está impregnada con el material a base de polipropileno (PBM).

En una realización, los gránulos obtenidos en las etapas d) y e) del proceso tienen preferiblemente una longitud promedio de 2 a 20 mm, más preferiblemente de 2,5 a 20 mm y lo más preferiblemente de 3,5 a 20 mm. Se aprecia que la longitud de los gránulos puede corresponder a la longitud de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) y fibra a base de polímero (PF) en los gránulos obtenidos en las etapas d) y e) del proceso.

35 Por ejemplo, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) en los gránulos tienen una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm, preferiblemente de 0,5 a 20 mm, más preferiblemente de 2 a 20 mm, incluso más preferiblemente de 2,5 a 20 mm y lo más preferiblemente de 3,5 a 20 mm. Además, las fibras basadas en polímeros (PF) en los gránulos tienen una longitud promedio de fibra de 0,1 a 20 mm, preferiblemente de 0,5 a 20 mm, más preferiblemente de 2 a 20 mm, incluso más preferiblemente de 2,5 a 20 mm y la mayoría preferiblemente de 3,5 a 20 mm.

40 Se aprecia que la longitud promedio de fibra de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) y de la fibra a base de polímero (PF) en el compuesto final puede diferir de la longitud promedio de fibra obtenida en las etapas d) y e) del proceso.

45 Adicional o alternativamente, las fibras de vidrio (GF) o las fibras de carbono (CF) en los gránulos obtenidos en la etapa e) del proceso tienen una relación de aspecto en el intervalo de 100,0 a 2.000,0. Además, las fibras a base de polímeros (PF) en los gránulos obtenidos en la etapa e) del proceso tienen una relación de aspecto en el intervalo de 100,0 a 2.000,0.

De este modo, en la etapa d) del proceso se obtiene un material a base de polipropileno reforzado con fibra, preferiblemente en forma de gránulos. En la etapa e) del proceso se obtiene un material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero, preferiblemente en forma de gránulos.

50 En vista de lo anterior, se aprecia que las etapas d) y e) del proceso pueden llevarse a cabo simultáneamente o por separado en cualquier orden.

En una realización, las etapas d) y e) del proceso se llevan a cabo por separado en cualquier orden.

5 Si las etapas d) y e) del proceso se llevan a cabo por separado en cualquier orden, el material a base de polipropileno reforzado con fibra obtenido en la etapa d), preferiblemente en forma de gránulos, y el material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero obtenido en la etapa e), preferiblemente en forma de gránulos, se mezclan para obtener una mezcla del material a base de polipropileno reforzado con fibra y el material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero. En particular, debe observarse que la 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.

10 Por ejemplo, el material a base de polipropileno reforzado con fibra obtenido en la etapa d), preferiblemente en forma de gránulos, y el material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero obtenido en la etapa e), preferiblemente en forma de gránulos, se mezclan mediante mezcla en seco. En particular, debe observarse 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 o extrusora. Se aprecia que la mezcla en seco del material a base de polipropileno reforzado con fibra con el material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero se lleva a cabo antes de la etapa f) de moldeo por inyección.

15 Se aprecia que si las etapas d) y e) del proceso se llevan a cabo por separado, la mezcla del material a base de polipropileno reforzado con fibra y el material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero se somete a la etapa f) del proceso.

20 Por lo tanto, en una realización, las etapas d) y e) del proceso se realizan por separado y la mezcla del material a base de polipropileno reforzado con fibra de la etapa d) y el material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero de la etapa e) se lleva a cabo mezclando en seco antes de la etapa f).

Alternativamente, las etapas d) y e) del proceso se llevan a cabo simultáneamente.

25 En esta realización, la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) en forma continua, por ejemplo, en la forma de fibras paralelas en haces sin fin, y la fibra a base de polímero (PF) en forma continua, por ejemplo, en la forma de fibras paralelas en haces sin fin, se combinan y las fibras combinadas se impregnan junto con el material a base de polipropileno (PBM), formando así una hebra de fibra y material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero y, posteriormente, cortando la hebra en gránulos. En esta realización, los gránulos obtenidos, en una vista en sección transversal, tienen una estructura de dos capas, preferiblemente una estructura de envoltura del núcleo, donde la capa interna está compuesta de fibra de vidrio (GF) o fibra de carbono (CF) y fibra a base de polímero (PF) impregnada con el material a base de polipropileno (PBM).

30 Los gránulos que comprenden las fibras combinadas se someten opcionalmente a la etapa f) de moldeo por inyección. Por ejemplo, los gránulos que comprenden las fibras combinadas se someten a la etapa f) de moldeo por inyección. Alternativamente, el proceso de la presente invención se lleva a cabo sin la etapa f) de moldeo por inyección.

35 En particular, debe observarse que la etapa f) de moldeo por inyección, si está presente, puede llevarse 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 f) del proceso se lleva a cabo a una temperatura entre 140 y 200°C, preferiblemente entre 170 y 200°C.

El artículo / el uso

40 El compuesto de la presente invención se usa preferiblemente para la producción de artículos moldeados, preferiblemente artículos moldeados por inyección. Aún más preferido es el uso para la producción de partes de lavadoras o lavavajillas, así como artículos automotrices, especialmente de interiores y exteriores de automóviles, tal como parachoques, adornos laterales, escalones, paneles de carrocería, alerones, salpicaderos, adornos interiores y similares.

45 La presente invención también proporciona artículos, tal como artículos moldeados por inyección, que comprenden, que comprenden preferiblemente al menos 60% en peso, más preferiblemente al menos 80% en peso, aún más preferiblemente al menos 95% en peso, tal como los consistentes en el compuesto de la invención. Por consiguiente, la presente invención se dirige especialmente a partes de lavadoras o lavavajillas, así como a artículos automotrices, especialmente de interiores y exteriores de automóviles, tal como parachoques, adornos laterales, escalones, paneles de carrocería, alerones, salpicaderos, adornos interiores y similares, que comprenden, que comprende preferiblemente al menos 60% en peso, más preferiblemente al menos 80% en peso, y aún más preferiblemente al menos 95% en peso, tal como los que consisten en el compuesto de la invención.

La presente invención se describirá ahora con más detalle mediante los ejemplos proporcionados a continuación.

Ejemplos

1. Definiciones/métodos de medición

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

5 Cuantificación de la microestructura por espectroscopia de RMN

Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros. Los espectros de RMN cuantitativa de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se registraron en el estado de solución utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 operando a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando una cabeza de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizada para ^{13}C a 125°C utilizando gas nitrógeno para todos los componentes 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) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polymer Testing* 28 5 (2009), 475). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque de calentamiento, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotativo durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta resolución y por ser muy cuantitativa para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó la excitación estándar de un solo pulso sin NOE, utilizando un ángulo de punta optimizado, un retardo de reciclado de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ 16 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 6.144 (6k) transitorios por espectro.

Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativos se procesaron, integraron y determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos patentados. Todos los cambios químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm utilizando el cambio químico del disolvente. Este enfoque permitió referencias comparables 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 regiodefectos observados (como se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, en Cheng, HN, *Macromolecules* 1984, 17, 1950 y en WJ. Wang y S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157) se requirió la corrección de la influencia de los regiodefectos en determinadas propiedades. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos.

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

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

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

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

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

45 utilizando 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 fueron modificadas.

La incorporación de comonomero en porcentaje en moles se calculó a partir de la fracción molar:

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

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

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

5 La distribución de la secuencia del comonomero a nivel de tríada se determinó utilizando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Este método fue elegido por su naturaleza robusta y regiones de integración ligeramente ajustadas para aumentar la aplicabilidad a una gama más amplia de contenidos de comonomeros.

10 Análisis por DSC, temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): medido con un calorímetro de barrido diferencial (DSC) TA Instrument Q2000 en muestras de 5 a 7 mg. El DSC se realiza de acuerdo con la norma ISO 11357/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de escaneo de 10°C/min en el intervalo de temperatura de -30 a + 225°C. La temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) se determinan a 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.

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.

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

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

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

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

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

en la que

"AM%" es la fracción amorfa,

"m0" es la cantidad inicial de polímero (g)

25 "m1" es el peso del precipitado (g)

"v0" es el volumen inicial (mL)

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

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

30 La resistencia al impacto Charpy con muesca se determina de acuerdo con la norma ISO 179/1eA a 23°C y a -20°C utilizando muestras 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 muesca se determina de acuerdo con la norma ISO 179/1eU a 23°C utilizando muestras de ensayo moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm³ preparadas de acuerdo con la norma EN ISO 19069-2.

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

40 El alargamiento que no produce aumento de la tensión se mide de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad de la cruceta = 50 mm/min; 23°C) utilizando muestras moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, 4 mm de espesor).

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

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

10 Diámetro promedio de la fibra, longitud promedio de la fibra y relación de aspecto: los gránulos obtenidos de la pultrusión se embebieron en resina Struers CaldoFix al vacío. Para determinar el diámetro promedio de fibra, se determinaron las secciones transversales pulidas de estos gránulos. La abrasión/pulido se realizó en una máquina Struers LaboPol-5, empleando medios de molienda con tamaños de partículas de hasta 0,04 µm. Las muestras así preparadas se analizaron utilizando un microscopio óptico Olympus en modo de campo claro. Las dimensiones de las secciones transversales de fibra de las fibras en la matriz se midieron para obtener el diámetro promedio de la fibra (típicamente se midieron alrededor de 30 fibras individuales y se usó la dimensión más corta de la sección transversal de la fibra para obtener el diámetro de la fibra).

15 Por el contrario, la longitud promedio de la fibra se determinó mediante tomografía computarizada de rayos X (XCT).

Para la generación de los datos de XCT se usó un nanotomo CT para valores por debajo de µm (nanotomo de rayos X GE phoenix 180NF, Wunstorf, Alemania). El tubo fue operado a 70 kV para obtener suficiente contraste.

20 El tamaño del vóxel era (2 µm)³, el volumen medido fue (5 x 2 x 3 mm)³ de una muestra de un espécimen moldeado por inyección 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 algorítmicas para determinar la estructura tridimensional de la muestra. La distribución de la longitud de la fibra se derivó de los datos de XCT y el promedio ponderado de la distribución de la longitud de la fibra se tomó como la longitud promedio de la fibra.

La relación de aspecto se puede calcular a partir del diámetro y la longitud promedio de la fibra.

2. Ejemplos

25 Los compuestos se prepararon usando los componentes en las cantidades que se indican en la Tabla 1 a continuación y como se explica más adelante. Los gránulos de la mezcla madre 1, mezcla madre 2, mezcla madre 3 y mezcla madre 4 se prepararon impregnando las fibras sin fin en un proceso de pultrusión. La impregnación se llevó a cabo a una temperatura no superior a 210°C.

Tabla 1: Ejemplos

Ejemplo		Mezcla madre 1 (PP- LPETF)	Mezcla madre 2 (PP- LPETF)	Mezcla madre 3 (PP-LGF)	Mezcla madre 4 (PP-LCF)
hPP	[% en peso]	75,1	62,3	71,2	66,3
LPETF	[% en peso]	24,9	37,7	-	-
LGF	[% en peso]	-	-	27,0	-
LCF	[% en peso]	-	-	-	27,0
AP	[% en peso]	-	-	1,8	6,8
Densidad	[kg/m ³]	990	1040	1080	1040
Módulo de tracción	[MPa]	2254	2470	6367	12100
Resistencia a la tracción	[MPa]	51,5	47,4	109,2	79,6
Alargamiento que no produce aumento de la tensión por tracción	[%]	24,4	22,5	2,6	0,8
Alargamiento hasta rotura por tracción	[%]	25,7	23,5	2,6	0,8
NIS (23°C)	[kJ/m ²]	70,6	94,6	24,8	10,5

"hPP" es el homopolímero de polipropileno comercial "HJ120UB" que contiene aditivos de nucleación y antiestáticos, proporcionados por Borealis. Este polímero es un grado de CR (reología controlada) con una distribución estrecha de pesos moleculares, densidad de 905 kg/m³ (ISO1183) y un MFR₂ de 75 g/10 min (230°C; 2,16 kg; ISO 1133); XCS de 2,2% en peso y temperatura de fusión de 164°C y resistencia al impacto Charpy con muesca a 23°C de 1,0 kJ/m², "LPETF" es el hilo comercial de múltiples filamentos de PET sin fin en bobinas PES 11000 f2000 Tipo 715, tenacidad de 74,5 cN/dtex, alargamiento hasta rotura del 13%, con un tratamiento de superficie específico para PP, suministrado por Durafiber Technologies, Alemania.

"LGF" es la fibra comercial de vidrio sin fin Tufrov 4599, 1.200 tex, de PPG Industries que tiene un diámetro promedio de 17 µm y un agente de encolado de silano para vidrio.
 "LCF" es el cable continuo de fibra de carbono comercial sin fin Panex 35 de Zoltek, con un diámetro promedio de 7,2 µm, resistencia a la tracción de 4,137 MPa, módulo de tracción de 242 GPa y una densidad de 1,81 g/cm³.
 "AP" es un copolímero de etileno polipropileno con una función de anhídrido maleico que tiene un MFR₂ (190°C) de más de 80 g/10 min y un contenido de anhídrido maleico de 1,4% en peso.
 "NIS" es la resistencia al impacto con muesca.

5 Las mezclas madre 1 a 4 se mezclaron en seco para preparar los ejemplos de la invención IE1, IE2, IE4 e IE5 como se describe en la Tabla 2a. IE3, CE2 y CE3 se prepararon directamente impregnando las fibras dadas en un proceso de pultrusión. La impregnación se llevó a cabo a una temperatura de aproximadamente 210°C. Ejemplo comparativo CE1 es la muestra comercial GB215HP de Borealis que comprende 22% en peso de fibras de vidrio. El moldeo por inyección de los ejemplos de la invención y comparativos se llevó a cabo en una máquina de moldeo por inyección Battenfeld HM 1300/350. La composición de los compuestos comparativos y de la invención y sus características se indican en la Tabla 2b a continuación.

Tabla 2a: Ejemplos

Ejemplo		IE1	IE2	IE4	IE5
Mezcla madre 1	[% en peso]		25,0		25,0
Mezcla madre 2	[% en peso]	25,0		25,0	
Mezcla madre 3	[% en peso]	75,0	75,0		
Mezcla madre 4	[% en peso]			75,0	75,0

10

Tabla 2b: Composición y características

Ejemplo		CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
hPP	[% en peso]		78,0	75,0	69,0	72,2	69,0	65,3	68,5
LPETF	[% en peso]				9,43	6,23	10,0	9,43	6,23
LGF	[% en peso]		20,0		20,3	20,3	20,0		
LCF	[% en peso]			20,0				20,3	20,3
AP	[% en peso]		2,0	5,0	1,35	1,35	1,1	5,06	5,06
Densidad	[kg/m ³]	1030	1020	990	1070	1040	1080	1050	1040
Módulo de tracción	[MPa]	4330	5001	9023	5017	4689	4733	5750	6080
Resistencia a la tracción	[MPa]	73,5	93,9	73,8	83,2	82	77	50,1	52,5
Alargamiento que no produce aumento de la tensión por tracción	[%]	2,5	2,8	1,0	2,4	2,6	2,4	1,2	1,0
Alargamiento hasta rotura por tracción	[%]	2,5	2,9	1,0	2,4	2,6	2,5	1,3	1,0
NIS (23°C)	[kJ/m ²]	15,1	17,0	6,9	37,7	30,1	39,1	26,6	20,3

A partir de la Tabla 2b, se puede deducir que los ejemplos de la invención exhiben un perfil mejorado de propiedades mecánicas y, especialmente, una mayor resistencia al impacto.

15

REIVINDICACIONES

1. Compuesto que comprende
- 5 a) 25 a 92,5% en peso, con base en el peso total del compuesto, de un material a base de polipropileno que tiene un índice de fluidez en estado fundido 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 a base de polipropileno es
- i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (PP) (semicristalino) como una matriz en la que se dispersa un copolímero de propileno elastomérico (EC); o
- ii) un homopolímero de propileno (hPP); y
- b) 5 a 50% en peso, con base en el peso total del compuesto, de una fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF); y
- 10 c) 2,5 a 25% en peso, con base en el peso total del compuesto, de una fibra a base de polímero (PF) que tiene una temperatura de fusión de $\geq 210^{\circ}\text{C}$,
 en el que la relación en peso de la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) con respecto a la fibra a base de polímero (PF) [(GF) o (CF)/(PF)] es al menos de 2:1.
2. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
- 15 a) un índice de fluidez en estado fundido MFR₂ (230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, y/o
- b) una fracción soluble en xileno frío (XCS) (25°C) de 15,0 a 50,0% en peso, con base en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), y/o
- c) un contenido de comonomero de $\leq 30,0\%$ en moles, con base en el copolímero de propileno heterofásico (HECO).
3. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
- 20 a) un contenido de comonomero en el intervalo de 30,0 a 60,0% en moles, con base 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. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el homopolímero de propileno (hPP) tiene
- 25 a) un índice de fluidez en estado fundido 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 soluble en xileno frío (XCS), es decir, por debajo del 4,5% en peso, con base en el peso total del homopolímero de propileno (hPP).
- 30 5. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) tiene 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. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fibra de vidrio (GF) o la fibra de carbono (CF) comprende un agente de encolado.
- 35 7. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fibra a base de polímero (PF) se selecciona de una fibra de alcohol polivinílico (PVA), una fibra de tereftalato de polietileno (PET), una fibra de poliamida (PA) y mezclas de las mismas. Preferiblemente una fibra de tereftalato de polietileno (PET).
8. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fibra a base de polímero (PF) tiene

ES 2 713 267 T3

- 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.
- 5 9. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de fusión T_m de acuerdo con la norma ISO 11357-3 de la fibra a base de polímero (PF) es $\geq 40^\circ\text{C}$, preferiblemente de 40 a 200°C , por encima de la temperatura de fusión T_m De acuerdo con la norma ISO 11357-3 del material a base de polipropileno.
- 10, Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto comprende un promotor de adhesión (AP), preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 7,0% en peso, con base en el peso total del compuesto.
- 10 11. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el promotor de adhesión (AP) se selecciona del grupo que consiste en una poliolefina modificada con ácido, una poliolefina modificada con anhídrido y un copolímero de bloque de estireno modificado, preferiblemente un polipropileno con la función anhídrido maleico.
12. Un proceso para la preparación de un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas de:
- 15 a) proporcionar un material a base de polipropileno como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
- b) proporcionar una fibra de vidrio (GF) o una fibra de carbono (CF) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 o 5 o 6 en forma de una fibra continua,
- c) proporcionar una fibra a base de polímero (PF) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 o 7 a 9 en forma de una fibra continua,
- 20 d) impregnar y recubrir la fibra de la etapa b) con el material a base de polipropileno de la etapa a) para obtener un material a base de polipropileno reforzado con fibra,
- e) impregnar y recubrir la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) con el material a base de polipropileno de la etapa a) para obtener un material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero, y
- 25 f) opcionalmente, moldear por inyección la composición obtenida mezclando el material a base de polipropileno reforzado con fibra de la etapa d) y el material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero obtenido de la etapa e),
- en el que las etapas d) y e) del proceso se llevan a cabo de manera simultánea o por separado en cualquier orden.
13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que las etapas d) y e) del proceso se llevan a cabo mediante pultrusión.
- 30 14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que las etapas d) y e) del proceso se llevan a cabo por separado y la mezcla del material a base de polipropileno reforzado con fibra de la etapa d) y el material a base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero de la etapa e) se lleva a cabo mediante mezcla en seco antes de la etapa f), si está presente.
15. Artículo moldeado que comprende un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 35 16. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 15, que es un artículo automotriz.