

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 953**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

C08K 7/28 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2015** **E 15202256 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019** **EP 3184586**

54 Título: **Composición de polipropileno reforzado con fibras ligeras**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2019

73 Titular/es:
BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:

DIX, ALBRECHT;
HARTL, ANNA y
MITTER, FRANZ

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 728 953 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

Composición de polipropileno reforzado con fibras ligeras

5 La presente invención se refiere a una nueva composición de polipropileno reforzado con fibra de peso reducido y propiedades mecánicas mantenidas, así como a artículos formados a partir de ella. La invención se refiere además a un artículo espumado formado a partir de dicha composición de polipropileno reforzado con fibra.

10 El polipropileno es un material utilizado en una amplia variedad de campos técnicos, y los polipropilenos reforzados han adquirido especial relevancia en campos que anteriormente dependían exclusivamente de materiales no poliméricos, en particular metales. Un ejemplo particular de polipropilenos reforzados son los polipropilenos reforzados con fibra de vidrio. Dichos materiales permiten una adaptación de las propiedades de la composición seleccionando el tipo de polipropileno, la cantidad de fibra de vidrio y, a veces, seleccionando el tipo de agente de acoplamiento utilizado. En consecuencia, hoy en día el polipropileno reforzado con fibra de vidrio es un material bien establecido para aplicaciones que requieren alta rigidez, resistencia a la deflexión por calor y resistencia a la carga por fractura tanto por impacto como dinámica (los ejemplos incluyen componentes automotrices con una función de soporte de carga en el compartimiento del motor, piezas de soporte para paneles de cuerpo de polímero, componentes de lavadora y lavavajillas). El documento EP 2 803 693 A1 describe una lámina de polipropileno reforzado con fibra de carbono y un artículo moldeado de la misma.

20 Sin embargo, todavía existe una necesidad en la técnica de una reducción del peso y la complejidad. Debido a los requisitos de la legislación sobre reducción de emisiones de carbono y la necesidad de motores económicos, es un interés especial en la industria automotriz validar todo tipo de potencial de peso ligero. Los campos potenciales de interés incluyen adelgazar el peso de la parte relevante, por ejemplo, a través de la utilización de espuma química o física. Por otro lado, la sustitución de "materiales de alta densidad" por la sustitución por fuentes más ligeras también es de gran interés en el campo.

30 Las "burbujas de vidrio", también conocidas comúnmente como "microesferas de vidrio huecas", "microburbujas de vidrio", "perlas de vidrio huecas" se usan ampliamente en la industria como aditivos para composiciones poliméricas. En muchas industrias, las burbujas de vidrio son útiles para bajar de peso y mejorar las propiedades de procesamiento y flujo de una composición polimérica.

35 Por ejemplo, el documento US 7365144 B2 describe una composición de polipropileno que comprende del 50 al 80 % en peso de polipropileno, del 6 al 30 % en peso de talco, del 10 al 30 % en peso de caucho, del 3 al 15 % en peso de burbujas de vidrio y del 0,5 al 7 % en peso de polipropileno de anhídrido maleico.

El documento WO 2006/055612 A1 describe una composición polimérica que contiene una matriz polimérica, un copolímero de bloque y microesferas que tienen un tratamiento de superficie basado en silano.

40 El documento WO 2015/103099 A1 describe una composición que consiste en una poliolefina, microesferas de vidrio huecas, un modificador de impacto de poliolefina que no está reticulado químicamente y está libre de grupos funcionales polares, y un compatibilizador.

45 El inconveniente de usar burbujas de vidrio como carga de polipropileno es que causará una pérdida en las propiedades mecánicas, especialmente para las propiedades relacionadas con el impacto en las piezas moldeadas por inyección compactas que son de gran importancia en la industria automotriz debido a los requisitos de prueba de choque.

50 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es desarrollar una composición con un peso notablemente reducido y propiedades mecánicas mantenidas, específicamente mantenidas para la resistencia al impacto rápido.

El hallazgo de la presente invención es que este objetivo se puede lograr mediante la incrustación de burbujas de vidrio en combinación con fibras y un polipropileno modificado polar en una matriz de polipropileno.

55 Por consiguiente, la presente invención está dirigida a una composición de polímero reforzado con fibra que comprende

- 60 (a) del 10 al 85 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de un polipropileno (PP),
 (b) del 12,5 al 53 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de fibras (F),
 (c) del 2 al 12 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de burbujas de vidrio (BV), y
 65 (d) del 0,5 al 5 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como agente de acoplamiento,

en donde el polipropileno (PP) comprende un copolímero de propileno heterofásico (COHE) que comprende

- (e) una matriz de polipropileno (M) que es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno, y
- (f) un copolímero de propileno elastomérico (E) que comprende unidades derivadas de propileno y etileno y/o α -olefina de C4 a C20.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un artículo que comprende la composición de polímero reforzado con fibra como se define en el presente documento. Preferiblemente, el artículo es un artículo moldeado, más preferiblemente un artículo moldeado por inyección o un artículo espumado.

Se encontró sorprendentemente que a través de la inclusión de burbujas de vidrio en la composición de polímero reforzado con fibra, se logra una notable reducción de peso del material a un nivel mantenido de rendimiento de impacto de punción. Además, el artículo espumado que comprende la composición de polímero reforzado con fibra como se define en el presente documento muestra un rendimiento mecánico sorprendentemente mejorado, en comparación con el artículo espumado sin burbujas de vidrio.

A continuación se define la invención con más detalle.

Composición de polímero reforzado con fibra

Es esencial que la composición de polímero reforzado con fibra de acuerdo con esta invención comprenda un polipropileno (PP), fibras (F), burbujas de vidrio (BV) y un polipropileno modificado polar (PMP) como agente de acoplamiento.

Por consiguiente, la composición de polímero reforzado con fibra que comprende

- (a) del 10 al 85 % en peso, preferiblemente del 30 al 85 % en peso, más preferiblemente del 40 al 75 % en peso, lo más preferiblemente del 45 al 70 % en peso, basado en el peso total de la composición del polímero reforzado con fibra, de un polipropileno (PP),
- (b) del 12,5 al 53 % en peso, preferiblemente del 15 al 50 % en peso, más preferiblemente del 20 al 50 % en peso, lo más preferiblemente del 25 al 40 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de fibras (F),
- (c) del 2 al 12 % en peso, preferiblemente del 2 al 10 % en peso, más preferiblemente del 3 al 10 % en peso basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de burbujas de vidrio (BV), y
- (d) del 0,5 al 5,0 % en peso, preferiblemente del 0,5 al 4,0 % en peso, más preferiblemente del 0,8 al 3,5 % en peso, lo más preferiblemente del 1,0 al 3,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como agente de acoplamiento.

Además, la composición de polímero reforzado con fibra puede comprender además hasta el 20 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de un modificador de impacto (MI) de polímero elastomérico. Preferiblemente, el modificador de impacto (MI) de polímero elastomérico se puede seleccionar del grupo de modificador de impacto C2C3, C2C4, C2C8. Lo más preferiblemente, los modificadores de impacto (H) se seleccionan del grupo de modificadores de impacto C2C8.

Los ejemplos de modificadores de impacto de polímeros elastoméricos (MI) disponibles en el mercado se comercializan bajo las marcas registradas Engage[®], Queo[®], Exact[®], Tafmer[®] y similares.

Por lo tanto, de acuerdo con una realización de la presente invención, la composición de polímero reforzado con fibra que comprende

- (a) del 30 al 85 % en peso, más preferiblemente del 40 al 75 % en peso, más preferiblemente del 45 al 70 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de un polipropileno (PP),
- (b) del 12,5 al 53 % en peso, preferiblemente del 15 al 50 % en peso, más preferiblemente del 20 al 50 % en peso, lo más preferiblemente del 25 al 40 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de fibras (F),
- (c) del 2 al 12 % en peso, preferiblemente del 2 al 10 % en peso, más preferiblemente de 3 a 10 % en peso basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de burbujas de vidrio (BV), y
- (d) del 0,5 al 5,0 % en peso, preferiblemente del 0,5 al 4,0 % en peso, más preferiblemente del 0,8 al 3,5 % en peso, lo más preferiblemente del 1,0 al 3,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como agente de acoplamiento.
- (e) hasta el 20 % en peso, preferiblemente hasta el 18 % en peso, más preferiblemente hasta el 15 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de un modificador de impacto (MI) de polímero elastomérico.

Además, la composición de polímero reforzado con fibra puede comprender al menos un aditivo. El término "aditivo" cubre también los aditivos que se proporcionan como un lote maestro que contiene el material de soporte polimérico.

Los aditivos típicos son los captadores de ácidos, los antioxidantes como el antioxidante fenólico (AO) y el estabilizador de luz de amina impedida (HALS), los colorantes, los pigmentos como el negro de humo o el TiO₂, los agentes antiarañazos, los agentes dispersantes y los vehículos.

5 El término "al menos un" aditivo en el significado de la presente invención significa que el aditivo comprende, preferiblemente consiste en, uno o más aditivos.

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

Preferiblemente, el al menos un aditivo comprende, más preferiblemente consiste en, una mezcla de dos o más aditivos.
15

En una realización preferida, la composición de polímero reforzado con fibra contiene además un agente de α -nucleación. Por consiguiente, el agente de nucleación se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en

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

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

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

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

(v) mezclas de los mismos.

Dichos aditivos se describen en general, por ejemplo, en "Plastic Aditives Handbook", 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel.
35

Preferiblemente, la composición de polímero reforzado con fibra contiene hasta el 2,0 % en peso del agente de α -nucleación. En una realización preferida, la composición de polímero reforzado con fibra contiene no superior al 3000 ppm, más preferiblemente de 1 a 3000 ppm, más preferiblemente de 5 a 2000 ppm de un agente de α -nucleación, en particular seleccionado del grupo que consiste en dibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4-dibencilideno sorbitol), derivado de dibencilidenosorbitol, preferiblemente dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4-di (metilbencilideno) sorbitol), o derivados sustituidos de nonitol, tales como 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil) metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.
40

A continuación se describen con más detalle los componentes individuales de la composición de polímero reforzado con fibra.
45

El polipropileno (PP)

50 La composición de polímero reforzado con fibra debe comprender un componente polimérico. Para lograr las propiedades mecánicas bien equilibradas, tales como alta rigidez e impacto a un peso ligero, la composición del polímero debe contener un polipropileno específico.

El término "polipropileno (PP)" abarca homopolímero de propileno, copolímeros aleatorios de propileno, polímeros heterofásicos y mezclas de los mismos.
55

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

60 Como es conocido por los expertos, el copolímero de propileno aleatorio es diferente del polipropileno heterofásico, que es un copolímero de propileno que comprende un componente de matriz de homo copolímero o copolímero aleatorio de propileno (1) y un componente (2) de copolímero elastomérico de propileno con uno o más de etileno y copolímeros de alfa-olefina C4-C8, en donde el componente de copolímero elastomérico (amorfo) (2) se dispersa en dicho polímero de matriz de homo copolímero o copolímero aleatorio de propileno (1).
65

En una realización, el polipropileno (PP) que está presente en la composición de polímero reforzado con fibra

comprende un homopolímero de propileno (H-PP) y/o un copolímero de propileno (C-PP). Por ejemplo, la composición de polímero reforzado con fibra comprende un homopolímero de propileno (H-PP) y un copolímero de propileno (C-PP). Alternativamente, la composición de polímero reforzado con fibra comprende un homopolímero de propileno (H-PP) o un copolímero de propileno (C-PP).

5 En una realización específica de la presente invención, el polipropileno (PP) comprende un copolímero de propileno heterofásico (COHE) que comprende

- 10 (a) una matriz de polipropileno (M) que es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno, y
(b) un copolímero de propileno elastomérico (E) que comprende unidades derivadas de propileno y etileno y/o α -olefina de C4 a C20.

15 Dicho copolímero de propileno heterofásico (COHE) es bien conocido en la técnica y está disponible en el mercado. Esto se aplica especialmente al copolímero de propileno heterofásico (COHE) como se define en los detalles a continuación.

20 La matriz de polipropileno (M) del copolímero de propileno heterofásico (COHE) puede ser un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno con comonomeros seleccionados entre etileno y/o α -olefinas C4 a C12. Preferiblemente, la matriz de polipropileno (M) del copolímero de propileno heterofásico (COHE) es un homopolímero de propileno.

25 La fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (COHE) está dominada por la matriz de polipropileno (M), mientras que el componente principal de la fracción soluble en xileno frío es el copolímero de propileno elastomérico (E). Por consiguiente, por un lado, las propiedades de la fracción insoluble en xileno frío (XCI) y la matriz de polipropileno (M) son esencialmente las mismas, y por otro lado las propiedades de la fracción de xileno soluble en frío (XCS) y el copolímero de propileno elastomérico (E) son esencialmente las mismas.

30 La expresión homopolímero de propileno utilizada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, en más del 99,7 % en peso, aún más preferiblemente de al menos el 99,8 % en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida, solo son detectables unidades de propileno en el homopolímero de propileno.

35 Por consiguiente, el contenido de comonomero de la matriz de polipropileno (M) y/o de la fracción insoluble en xileno frío (XCI) es preferiblemente igual o inferior al 1,0 % en peso, más preferiblemente no superior al 0,8 % en peso, aún más preferiblemente no superior al 0,5 % en peso, tal como no superior al 0,2 % en peso, por ejemplo, no detectable.

40 Preferiblemente, la matriz de polipropileno (M) y/o la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno heterofásico (COHE) tiene un índice de fluidez MFR2 (230 °C), medida según la norma ISO1133, en el intervalo de 30 a 90 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 70 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 45 a 60 g/10 min.

45 Como se ha mencionado anteriormente, además de la matriz de polipropileno (M), el copolímero de propileno heterofásico (COHE) comprende un copolímero de propileno elastomérico (E) que se dispersa dentro de dicha matriz de polipropileno (M).

50 Según una realización, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonomeros tales como etileno y/o α -olefinas C4 a C12, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno seleccionado del grupo que consisten en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, aparte de propileno, unidades derivadas de etileno y/o 1-buteno. Así, en una realización especialmente preferida, la fase de copolímero de propileno elastomérico (E) comprende unidades derivadas de etileno y propileno solamente.

55 En caso de que la matriz de polipropileno (M) del copolímero de propileno heterofásico (COHE) sea un copolímero de propileno, se prefiere que el comonomero o comonomeros del copolímero de propileno y el copolímero de propileno elastomérico (E) sean los mismos.

60 En una realización preferida, el copolímero de propileno elastomérico (E) y/o la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (COHE) tiene un contenido de comonomero en el intervalo del 10 al 50 % en peso, más preferiblemente del 20 al 45 % en peso, aún más preferiblemente del 30 al 42 % en peso.

65 Adicional o alternativamente al contenido de comonomero, se prefiere que el copolímero de propileno elastomérico (E) y/o la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (COHE) tenga una viscosidad intrínseca (VI) en el intervalo de 1,0 a 8,0 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 6,0 dl/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 3,5 dl/g.

Según una realización de la presente invención, la cantidad de copolímero de propileno elastomérico (E) y/o de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (COHE) está en el intervalo del 10 al 50 % en peso, más preferiblemente del 15 al 40 % en peso, aún más preferiblemente del 20 al 35 % en peso, basado en la cantidad total del copolímero de propileno heterofásico (COHE).

5 El contenido de comonomero del copolímero de propileno heterofásico (COHE) está preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 25 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 5,0 al 20 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 10 al 18 % en peso, basado en la cantidad total del copolímero de propileno heterofásico (COHE).

10 Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (COHE) tiene un índice de fluidez MFR2 (230 °C) en el intervalo de 1,0 a 50 g/10 min, más preferiblemente de 2,0 a 30 g/10 min, aún más preferiblemente de 5,0 a 20 g/10 min.

Fibras (F)

15 El segundo componente esencial de la presente composición de polímero reforzado con fibra son las fibras (F). Preferiblemente, las fibras (F) se seleccionan del grupo que consiste en fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras minerales, fibras cerámicas y sus mezclas. Las fibras de vidrio son especialmente preferidas. Más preferiblemente, las fibras de vidrio son fibras de vidrio cortadas, también conocidas como fibras cortas o hebras picadas.

20 Las fibras de vidrio cortadas o cortas utilizadas para la composición de polímero reforzado con fibra, es decir, antes de la composición, tienen preferiblemente una longitud promedio de 1 a 10 mm, más preferiblemente de 1 a 7 mm, por ejemplo de 3 a 5 mm, o de 4 mm. Las fibras de vidrio cortadas o cortas usadas en la composición de polímero reforzado con fibra tienen preferiblemente un diámetro promedio de 8 a 20 μm , más preferiblemente de 9 a 16 μm , por ejemplo de 10 a 15 μm .

25 Preferiblemente, antes de componerlas, las fibras (GF) tienen una relación de aspecto de 125 a 650, preferiblemente de 150 a 450, más preferiblemente de 200 a 400, aún más preferiblemente de 250 a 350. La relación de aspecto es la relación entre la longitud promedio y el diámetro promedio de las fibras.

Burbujas de cristal (BV)

30 Las burbujas de vidrio (BV) utilizadas en la composición polimérica de refuerzo de fibra y los artículos de acuerdo con la presente invención pueden fabricarse mediante técnicas conocidas en la materia (ver, por ejemplo, el documento US 2.978.340 (Veatch et al.); documento US 3.030.215 (Veatch et al.); documento US 3.129.086 (Veatch et al.); y documento US 3.230.064 (Veatch et al.); documento US 3.365.315 (Beck et al.); documento US 4.391.646 (Howell); y documento US 4.767.726 (Marshall)). Las técnicas para preparar burbujas de vidrio (BV) normalmente incluyen el calentamiento de la frita molida, comúnmente denominada "alimentación", que contiene un agente de soplado (por ejemplo, azufre o un compuesto de oxígeno y azufre). La frita se puede hacer calentando los componentes minerales del vidrio a altas temperaturas hasta que se forme el vidrio fundido.

45 Se puede usar varios tamaños de burbujas de vidrio (BV). Como se usa en este documento, el término "tamaño" se considera equivalente con el diámetro y la altura de las burbujas de vidrio (BV). En una realización preferida en la presente invención, las burbujas de vidrio (BV) tienen un diámetro promedio de 10-50 μm , preferiblemente de 15-45 μm , más preferiblemente de 15 a 40 μm . La distribución de tamaño de las burbujas de vidrio (BV) utilizadas en la presente invención puede ser gaussiana, normal o no normal. Las distribuciones no normales pueden ser unimodales o multimodales (por ejemplo, bimodales).

50 Las burbujas de vidrio (BV) utilizadas en la presente invención se pueden obtener en el mercado e incluyen aquellas comercializadas por 3M Company, St. Paul, MN, bajo la denominación comercial "3M GLASS BUBBLES" (por ejemplo, grados S60, S60HS, 1M30K, 1M16K, S38HS, S38XHS, 42HS, 46 y HSQ 10000). Otras burbujas de vidrio (BV) adecuadas se pueden obtener, por ejemplo, de Potters Industries, Valley Forge, PA, (una afiliada de PQ Corporation) bajo las denominaciones comerciales "SPHERICEL HOLLOW GLASS SPHERES" (por ejemplo, grados 110P8 y 60P18) y "Q-CEL HOLLOW SPHERES" (por ejemplo, grados 30, 6014, 6019, 6028, 6036, 6042, 6048, 5019, 5023 y 5028), de Silbrico Corp., Hodgkins, IL con el nombre comercial "SIL- CELL" (por ejemplo, los grados SIL 35/34, SIL-32, SIL-42 y SIL-43), y de Sinosteel Maanshan Inst, de Mining Research Co., Maanshan, China, bajo la designación comercial "Y8000".

60 Las burbujas de vidrio (BV) usadas en la composición descrita en la presente invención normalmente necesitan ser lo suficientemente fuertes para sobrevivir el proceso de moldeo por inyección. Por lo tanto, se prefiere que las burbujas de vidrio (BV) puedan seleccionarse para tener una resistencia al aplastamiento de al menos 80 MPa, preferiblemente de al menos 90 MPa, tal como de al menos 100 MPa.

Polipropileno modificado polar (PMP)

65 Con el fin de lograr una dispersión más fácil y más uniforme de las burbujas de vidrio (BV) y las fibras (F) en los

componentes poliméricos que actúan en la composición de polímero reforzado con fibra como matriz, la composición de polímero reforzado con fibra comprende un agente de acoplamiento específico.

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

5 El polipropileno modificado polar (PMP) comprende preferiblemente un polímero modificado (funcionalizado) y opcionalmente un compuesto de bajo peso molecular que tiene grupos polares reactivos. Los polímeros de α -olefina modificada, en particular homopolímeros y copolímeros de propileno, como copolímeros de etileno y propileno entre sí o con otras α -olefinas, son los más preferidos, ya que son altamente compatibles con los polímeros de la
10 composición reforzada con fibra. También se puede utilizar polietileno modificado.

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

15 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 ácidos carboxílicos, aminas primarias y secundarias, compuestos de hidroxilo, oxazolina y epóxidos, y también compuestos iónicos.

20 Ejemplos específicos de dichos compuestos polares son los anhídridos cíclicos insaturados y sus diésteres alifáticos, y los derivados de diácidos. En particular, se puede utilizar anhídrido maleico y compuestos seleccionados entre dialquil maleatos C_1 a C_{10} lineales y ramificados, dialquil fumaratos C_1 a C_{10} lineales y ramificados, anhídrido itacónico, ésteres dialquílicos del ácido itacónico C_1 a C_{10} lineales y ramificados, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y mezclas de los mismos.

25 En una realización particular preferida de la presente invención, la composición de polímero reforzado con fibra comprende un polipropileno modificado polar (PMP), que es un copolímero de propileno injertado con anhídrido maleico, preferiblemente el copolímero de propileno injertado con anhídrido maleico comprende etileno como unidades de comonomero.

30 El polipropileno modificado polar (PMP) se puede producir de una manera simple por extrusión reactiva del polímero, por ejemplo con anhídrido maleico en presencia de generadores de radicales libres (como los peróxidos orgánicos), como se describe, por ejemplo, en la patente EP 0 572 028.

35 Las cantidades de grupos que se derivan de los compuestos polares en el polipropileno modificado polar (PMP) son del 0,5 al 5,0 % en peso, preferiblemente del 0,5 al 4,0 % en peso, y más preferiblemente del 0,5 al 3,0 % en peso.

Los valores preferidos del índice de fluidez MFR_2 (230 °C) para el polímero modificado, es decir, para el promotor de adhesión (PA), son de 1,0 a 500 g/10 min.

40 Para mezclar los componentes individuales de la composición reforzada con fibra instantánea, se puede usar un aparato de composición o mezcla convencional, por ejemplo, una extrusora de doble tornillo. Preferiblemente, la mezcla se lleva a cabo en una extrusora de doble tornillo en co-rotación. Los materiales poliméricos recuperados de la extrusora generalmente están en forma de gránulos. Estos gránulos se procesan entonces preferiblemente, por
45 ejemplo, mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos de la composición reforzada con fibra de la invención.

La presente invención también se refiere a artículos, preferiblemente artículos para automóviles que comprenden la composición reforzada con fibra tal como se ha definido anteriormente. Se pueden producir artículos para
50 automóviles, especialmente de interiores y exteriores de automóviles, como soportes instrumentales, protectores, soportes estructurales, parachoques, embellecedores laterales, escalones auxiliares, paneles de carrocería, alerones, salpicaderos, embellecedores interiores y similares que comprenden la composición reforzada con fibra como se define en la presente invención.

55 Además, la presente invención también se refiere a un artículo espumado que comprende la composición reforzada con fibra descrita anteriormente.

Ejemplos de dichos artículos espumados para aplicaciones automotrices son soportes instrumentales, protectores o soportes estructurales.

60 Los métodos de preparación apropiados de artículos espumados, ya sea mediante espuma química o física, son conocidos comúnmente por el experto en la materia. Por ejemplo, el proceso de moldeo por inyección de espuma microcelular MuCell® desarrollado por Trexel Inc. se puede usar para producir los artículos espumados que comprenden la composición reforzada con fibra descrita en la presente invención.

65 A continuación, la presente invención se ilustra adicionalmente por medio de ejemplos.

Ejemplos

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.

1. Métodos de medición.

El contenido total de carga se mide y se calcula mediante la incineración de las muestras según la norma ISO 3451-1: 2008 con la desviación de la norma de 550C en un horno de microondas.

La **densidad** se midió en un espécimen moldeado por inyección mediante un método de picnómetro según la norma ISO 1183-1: 2004.

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

Xileno soluble en frío (XCS): El contenido de xileno soluble en frío (XCS) se determina a 25 °C según la norma ISO 16152, primera edición; 2005-07-01. La parte que permanece insoluble es la fracción insoluble en xileno frío (XCI).

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

La fuerza máxima (F_{máx}) y la energía a una deflexión de 8 mm se determinaron en las pruebas de impacto de punción a una velocidad de prueba de 4,4 m/s y temperatura ambiente (23 °C/50 % de HR). Para evaluar las condiciones de la pieza real y del moldeo por inyección, así como las condiciones típicas de impacto, se usó una pieza terminada (soporte/consola) para la prueba. La pieza se colocó en dos soportes de línea (longitud de tramo de 35,5 cm) y se impactó en el centro con un impactador con una cabeza hemisférica con 20 mm de diámetro. Además del soporte y el tipo de muestra, las pruebas siguieron la norma ISO 6603-2. Se registró la curva de fuerza-deflexión y se utilizaron dos parámetros para comparar diferentes composiciones de materiales que son:

- fuerza máxima (F_{máx}) en N
- como no se produjo ninguna fractura o perforación de las partes, se calculó la energía a una deflexión de 8 mm en "J"

2. Ejemplos

El siguiente ejemplo inventivo EI1 y EI2 y el ejemplo comparativo EC1 se prepararon formando un compuesto en una extrusora de doble tornillo en co-rotación de 27 mm. Se utilizaron los siguientes parámetros de proceso:

- rendimiento de 10-20 kg/h.
- temperaturas del barril de 200 °C

Las piezas compactas moldeadas por inyección (soporte/consola) están preparadas para la prueba mecánica. Además, el proceso Mucell® produjo piezas espumadas con la misma configuración y dimensiones en una máquina de moldeo por inyección KM650-4300GX con los siguientes parámetros clave del proceso:

- Temperaturas del barril de 240 °C
- Contenido de SCF (Super Critical Fluid): 0,25 a 0,32 %

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

Tabla 1: Resumen de la composición y mecánica para ejemplos inventivos y comparativos

| | | EI 1 | EI 2 | EC 1 |
|---|----------------------|-------------|-------------|-------------|
| PP1 | [% en p] | 58,5 | 66,5 | 66,5 |
| GF | [% en p] | 32 | 28 | 32 |
| BV | [% en p] | 8 | 4 | 0 |
| PMP | [% en p] | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Densidad | [g/cm ³] | 1,06 | 1,07 | 1,14 |
| Contenido total de carga | [% en p] | 39,5 | 31,9 | 31,7 |
| Peso medio de la pieza compacta | g/una parte | 851 | 839 | 892 |
| Peso medio del 5 % de la pieza espumada | g/una parte | 808 | 792 | 850 |
| F _{máx} de la pieza compacta | [N] | 557 | 525 | 570 |
| F _{máx} del 5 % de la pieza espumada | [N] | 539 | 481 | 449 |
| Energía a una deflexión de 8 mm (pieza compacta) | [J] | 3,28 | 3,08 | 3,41 |
| Energía a una deflexión de 8 mm (5 % de pieza espumada) | [J] | 3,24 | 2,89 | 2,66 |

"PP1", tanto en los ejemplos inventivos como en los ejemplos comparativos, es un producto comercial EE013AE de Borealis AG, que es un copolímero de propileno heterofásico. Las propiedades básicas de PP1 se muestran en la Tabla 2.

5 "GF" es el producto comercial Johns Manville ThermoFlow CS EC 13 636 4mm. Con un diámetro de filamento de 13 µm y una longitud de hebra de 4 mm

"BV" es el producto comercial 3M™ IM16K Hi-Strength Glass Bubbles con una resistencia al aplastamiento de 110 MPa, un diámetro 20 µm, y disponible en la empresa 3M (EE.UU.)

10 "PMP" es el producto comercial Exxelor™ PO1020 que es un polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (MAH) disponible en el mercado de ExxonMobil (EE.UU.) con una densidad de 0,9 g/cm³, un MFR2 (230 °C/2,16 kg) de 430 g/10 min y un contenido de MAH del 1,0 % molar.

15 **Tabla 2: Propiedades de PP1**

| | | |
|-------------------|-------------|------|
| MFR | [g/10min] | 10,5 |
| MFR de XCI | [g/10min] | 50 |
| XCS | [% en peso] | 29,0 |
| C2 total | [% en peso] | 15,5 |
| C2 en XCS | [% en peso] | 39,0 |
| VI de XCS | [dl/g] | 3,0 |
| Módulo de flexión | [MPa] | 770 |

Se puede deducir de la Tabla 1 que los ejemplos inventivos E11 y E12 que comprenden burbujas de vidrio en combinación con fibras de vidrio en una matriz de polipropileno tienen propiedades mecánicas muy mejoradas para artículos espumados, a densidad reducida y, por lo tanto, a peso más ligero.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero reforzado con fibra que comprende
 - 5 (a) del 10 al 85 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de un polipropileno (PP),
 - (b) del 12,5 al 53 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de fibras (F),
 - 10 (c) del 2 al 12 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de burbujas de vidrio (BV), y
 - (d) del 0,5 al 5 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como agente de acoplamiento,

en donde el polipropileno (PP) comprende un copolímero de propileno heterofásico (COHE) que comprende

 - 15 (e) una matriz de polipropileno (M) que es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno, y
 - (f) un copolímero de propileno elastomérico (E) que comprende unidades derivadas de propileno y etileno y/o α -olefina de C4 a C20.
- 20 2. Una composición de polímero reforzado con fibra según la reivindicación 1, en la que el copolímero de propileno heterofásico (COHE) tiene
 - (a) un índice de fluidez MFR2 (230 °C), medido de acuerdo con la norma ISO1133, en el intervalo de 1,0 a 50 g/10 min,
 - 25 (b) un contenido de comonomero en el intervalo del 3,0 al 25 % en peso, basado en el copolímero de propileno heterofásico total (COHE), y
 - (c) un contenido soluble en xileno (XCS) en el intervalo del 10 al 50 % en peso, basado en el copolímero de propileno heterofásico total (COHE).
- 30 3. Una composición de polímero reforzado con fibra según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polímero reforzado con fibra comprende además hasta el 20 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero reforzado con fibra, de un modificador de impacto (MI) de polímero elastomérico.
- 35 4. Una composición de polímero reforzado con fibra según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las fibras (F) tienen un diámetro promedio de 8 a 20 μm y una relación de aspecto de 125 a 650.
- 40 5. Una composición de polímero reforzado con fibra según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las fibras (F) se seleccionan del grupo que consiste en fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras minerales, fibras cerámicas y mezclas de las mismas.
- 45 6. Una composición de polímero reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las burbujas de vidrio (BV) tienen un diámetro promedio de 10-50 μm .
7. Una composición de polímero reforzado con fibra según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno modificado polar (PMP) es un copolímero de propileno injertado con anhídrido maleico, preferiblemente el copolímero de propileno injertado con anhídrido maleico comprende etileno como unidades de comonomero.
- 50 8. Un artículo de automóvil que comprende la composición de polímero reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
9. Un artículo espumado que comprende la composición de polímero reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.