

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 200**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2015** **E 15168961 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019** **EP 3095818**

54 Título: **Composite de polipropileno - fibra de carbono**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BORAGNO, LUCA;
STOCKREITER, WOLFGANG;
JERABEK, MICHAEL y
GASTL, SIMON

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 733 200 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

Composite de polipropileno - fibra de carbono

5 **Campo de la invención**

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

10 Los requisitos en términos de rendimientos mecánicos de los polipropilenos son cada vez más y más exigentes. Es especialmente deseable lograr un perfil de propiedades bien equilibrado con respecto a la rigidez y al impacto. El diseño y la realización del polímero son una gran herramienta para modificar las propiedades del material, pero existen ciertas limitaciones físicas intrínsecas en este aspecto. En particular, la reducción del espesor ha llegado a ser un método muy común para reducir el peso de las partes. Sin embargo, al hacerlo así la rigidez del material utilizado debe ser aumentada para compensar la sección transversal más pequeña. Por consiguiente, las cargas tales como el talco y las fibras de vidrio se incorporan normalmente en la matriz de polipropileno, lo cual permite que el material reforzado obtenido logre las propiedades mecánicas deseadas. Sin embargo, dichas cargas tienen una densidad relativamente elevada y por consiguiente aumentan nuevamente la densidad total del polipropileno.

20 Por consiguiente, las industrias buscan una composición reforzada con fibra que cumpla con los requisitos exigentes de aumentar la rigidez de un polipropileno y reducir la densidad de la composición reforzada con fibra comparado con los materiales rellenos de fibra de vidrio. También es deseable mejorar las propiedades relacionadas con el impacto de la composición reforzada con fibra.

25 El descubrimiento de la presente invención es el uso de una composición polimérica reforzada con fibra que comprende fibras de carbono combinadas con un polipropileno modificado polar específico en una matriz de polipropileno.

30 Por consiguiente, la presente invención se refiere a una composición polimérica reforzada con fibra que comprende

- (a) del 39 al 94 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);
- 35 (b) del 5 al 60 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF); y
- (c) del 1 al 10 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como un agente de unión, en el que el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares en una cantidad de 1 a 5 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP), en el que preferiblemente las fibras de carbono (CF) están en la forma de una tela no tejida.

En una realización, el polipropileno (PP) tiene

- 45 (a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de no más de 75 g/10 min; y/o
- (b) una temperatura de fusión T_m en el intervalo de 160 a 170 °C.

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

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

55 En otra realización, las fibras de carbono (CF) comprenden un agente de encolado.

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

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

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

65 En otra realización más, 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.

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

En otra realización, la composición polimérica reforzada con fibra comprende además de 2 a 15 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un copolímero elastomérico (ECP) que comprende unidades derivadas de etileno y de α -olefinas de C₄ a C₈.

10 En otra realización más, la composición polimérica reforzada con fibra tiene

- (a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de 5 a 75 g/10 min; y/o
- 15 (b) una densidad igual o menor de 1.200 g/cm³; y/o
- (c) una resistencia al impacto con entalla de Charpy a +23 °C de $\geq 5,5$ kJ/m²; y/o
- (d) una resistencia a la tracción de acuerdo con la norma ISO 527-2 de al menos 100 MPa.

20 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un artículo que comprende la composición polimérica reforzada con fibra como se define en la presente memoria. Preferiblemente, el artículo es un artículo moldeado, más preferiblemente un artículo moldeado por inyección o un artículo espumoso. Se prefiere además que el artículo sea parte de lavadoras o lavavajillas o artículos de automóviles, especialmente de interiores y exteriores de automóviles, como soportes de instrumentos, cubiertas, soportes estructurales, parachoques, embellecedores laterales, estribos, paneles de carrocería, alerones, paneles de instrumentos, embellecedores interiores y similares.

25 Cuando se utiliza la expresión “que comprende” en la presente descripción y en las reivindicaciones, no excluye otros elementos. Para los propósitos de la presente invención, la expresión “que consiste en” se considera que va a ser una realización preferida de la expresión “que comprende”. Si de aquí en adelante se define que un grupo comprende al menos un cierto número de realizaciones, esto también se debe entender que divulga un grupo, que preferiblemente consiste solamente en estas realizaciones.

30 Cuando se utiliza un artículo definido o indefinido al referirse a un sustantivo singular, por ejemplo “un”, “una” o “el”, esto incluye un plural de este sustantivo a menos que se establezca específicamente otra cosa.

35 Los términos como “obtenible” o “definible” y “obtenido” o “definido” se utilizan intercambiabilmente. Esto por ejemplo significa que, a menos que el contexto lo indique claramente de otra manera, el término “obtenido” no quiere decir que indique por ejemplo, una realización que se deba obtener por ejemplo por la secuencia de etapas que sigue al término “obtenido”, incluso cuando tal entendimiento limitado está siempre incluido por los términos “obtenido” o “definido” como una realización preferida.

40 A continuación la invención se define con más detalle.

La composición polimérica reforzada con fibra

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

Por consiguiente, la composición polimérica reforzada con fibra comprende

- 50 (a) de 39 a 94 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);
- (b) de 5 a 60 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF); y
- 55 (c) de 1 a 10 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como un agente de unión, en el que el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares en una cantidad de 1 a 5 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP), en el que preferiblemente las fibras de carbono (CF) están en la forma de una tela no tejida.

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

Por consiguiente, se prefiere que la composición polimérica reforzada con fibra comprenda

- 65 (a) de 39 a 94 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);
- (b) de 5 a 60 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de

carbono (CF);

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

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

La composición polimérica reforzada con fibra puede comprender un copolímero elastomérico (ECP) que comprende unidades derivadas de etileno y de α -olefinas de C₄ a C₈.

Por consiguiente, se prefiere que la composición polimérica reforzada con fibra comprenda

(a) de 39 a 94 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);

(b) de 5 a 60 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF);

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

(d) de 2 a 15 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un copolímero elastomérico (ECP) que comprende unidades derivadas de etileno y de α -olefinas de C₄ a C₈.

Por consiguiente, se prefiere especialmente que la composición polimérica reforzada con fibra comprenda, consista en,

(a) de 39 a 94 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);

(b) de 5 a 60 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF);

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

(d) hasta 20 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de al menos de un aditivo; y/o

(e) de 2 a 15 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un copolímero elastomérico (ECP) que comprende unidades derivadas de etileno y de α -olefinas de C₄ a C₈.

Por ejemplo, la composición polimérica reforzada con fibra comprende, preferiblemente consiste en

(a) de 39 a 94 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);

(b) de 5 a 60 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF);

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

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

(e) de 2 a 15 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un copolímero elastomérico (ECP) que comprende unidades derivadas de etileno y de α -olefinas de C₄ a C₈.

De manera alternativa, la composición polimérica reforzada con fibra comprende, preferiblemente consiste en,

(a) de 39 a 94 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);

(b) de 5 a 60 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF);

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

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

un aditivo; y

(e) de 2 a 15 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un copolímero elastomérico (ECP) que comprende unidades derivadas de etileno y de α -olefinas de C_4 a C_8 .

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

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

De acuerdo con esto en una realización específica la composición polimérica reforzada con fibra consiste en el polipropileno (PP), el polipropileno modificado polar (PMP), las fibras de carbono (CF), el copolímero elastomérico opcional (ECP) y de manera opcional al menos un aditivo, el cual podría contener cantidades pequeñas de un material portador polimérico. Sin embargo este material portador polimérico no es más del 10 % en peso, preferiblemente no es más del 5 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, presente en dicha composición polimérica reforzada con fibra.

25 Por lo tanto la presente invención se refiere especialmente a una composición polimérica reforzada con fibra que comprende, preferiblemente que consiste en,

(a) de 39 a 94 % en peso, más preferiblemente de 45 a 90 % en peso, lo más preferiblemente de 55 a 80 % en peso, como de 60 a 70 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);

(b) de 5 a 60 % en peso, más preferiblemente de 10 a 50 % en peso, lo más preferiblemente de 12,5 a 40 % en peso, como de 15 a 25 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF); y

(c) de 1 a 10 % en peso, más preferiblemente de 2 a 8 % en peso, lo más preferiblemente de 3 a 7 % en peso, como de 4 a 6 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como un agente de unión, en el que el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares en una cantidad de 1 a 5 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP).

40 Por ejemplo, la presente invención se refiere a una composición polimérica reforzada con fibra que comprende, preferiblemente que consiste en,

(a) de 39 a 94 % en peso, más preferiblemente de 45 a 90 % en peso, lo más preferiblemente de 55 a 80 % en peso, como de 60 a 70 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);

(b) de 5 a 60 % en peso, más preferiblemente de 10 a 50 % en peso, lo más preferiblemente de 12,5 a 40 % en peso, como de 15 a 25 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF);

(c) de 1 a 10 % en peso, más preferiblemente de 2 a 8 % en peso, lo más preferiblemente de 3 a 7 % en peso, como de 4 a 6 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como un agente de unión, en el que el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares en una cantidad de 1 a 5 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP), y

(d) hasta 20 % en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso, lo más preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, como de 0,1 a 2 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de al menos de un aditivo; y/o

(e) de 2 a 15 % en peso, más preferiblemente de 4 a 15 % en peso, lo más preferiblemente de 6 a 13 % en peso, como de 8 a 12 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un copolímero elastomérico (ECP) que comprende unidades derivadas de etileno y de α -olefinas de C_4 a C_8 ,

60 Se apreciará que la presente composición reforzada con fibra tiene propiedades mecánicas excepcionales tales como valores más altos de la rigidez y del impacto a baja densidad, especialmente comparado con los materiales rellenos de fibra de vidrio.

65 Por consiguiente, la composición polimérica reforzada con fibra tiene preferiblemente

ES 2 733 200 T3

- (a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de 5 a 75 g/10 min; y/o
(b) una densidad igual o menor de 1.200 g/cm³; y/o
(c) una resistencia al impacto con entalla de Charpy a +23 °C de ≥ 5,5 kJ/m²; y/o
5 (d) una resistencia a la tracción de acuerdo con la norma ISO 527-2 de al menos 100 MPa.

Por ejemplo, la composición polimérica reforzada con fibra tiene

- 10 (a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de 5 a 75 g/10 min, más preferiblemente de 5 a 50 g/10 min, lo más preferiblemente de 7,5 a 30 g/10 min, como de 10 a 15 g/10 min; o
(b) una densidad igual o menor de 1.200 g/cm³, más preferiblemente en el intervalo de 0,800 a 1.200 g/cm³, lo más preferiblemente en el intervalo de 0,850 a 1.150 g/cm³, como en el intervalo de 0,900 a 1.100 g/cm³; o
15 (c) una resistencia al impacto con entalla de Charpy a +23 °C de > 5,5 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 5,5 a 18 kJ/m², lo más preferiblemente en el intervalo de 6 a 15 kJ/m², como en el intervalo de 6 a 10 kJ/m²; o
(d) una resistencia a la tracción de acuerdo con la norma ISO 527-2 de al menos 100 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 100 a 140 MPa, lo más preferiblemente en el intervalo de 100 a 130 MPa, como en el intervalo de 106 a 120 MPa.

20 De manera alternativa, la composición polimérica reforzada con fibra tiene

- (a) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de 5 a 75 g/10 min, más preferiblemente de 5 a 50 g/10 min, lo más preferiblemente de 7,5 a 30 g/10 min, como de 10 a 15 g/10 min; y
25 (b) una densidad igual o menor de 1.200 g/cm³, más preferiblemente en el intervalo de 0,800 a 1.200 g/cm³, lo más preferiblemente en el intervalo de 0,850 a 1.150 g/cm³, como en el intervalo de 0,900 a 1.100 g/cm³; y
(c) una resistencia al impacto con entalla de Charpy a +23 °C de ≥ 5,5 kJ/m², más preferiblemente en el intervalo de 5,5 a 18 kJ/m², lo más preferiblemente en el intervalo de 6 a 15 kJ/m², como en el intervalo de 6 a 10 kJ/m²; y
30 (d) una resistencia a la tracción de acuerdo con la norma ISO 527-2 de al menos 100 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 100 a 140 MPa, lo más preferiblemente en el intervalo de 100 a 130 MPa, como en el intervalo de 106 a 120 MPa.

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

- (a) el polipropileno (PP);
(b) las fibras de carbono (CF);
40 (c) el polipropileno modificado polar (PMP);
(d) de manera opcional al menos un aditivo;
(e) el copolímero elastomérico opcional (ECP) que comprende unidades derivadas de etileno y de α-olefinas de C₄ a C₈;

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

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

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

A continuación, se describen con más detalle los componentes individuales de la composición polimérica reforzada con fibra.

60 El polipropileno (PP)

La composición polimérica reforzada con fibra debe comprender un componente polimérico. Para lograr propiedades mecánicas bien equilibradas tal como valores más altos de la rigidez y del impacto a baja densidad, el polímero debe contener un polipropileno específico. Se pueden lograr *inter alia* buenos valores de densidad debido a la presencia de un polipropileno (PP). Preferiblemente, un polipropileno (PP) que tiene un peso molecular elevado.

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

5 Además, la expresión “copolímero de propileno” abarca los copolímeros aleatorios de propileno, los polímeros heterofásicos y mezclas de los mismos.

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

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

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

25 Se prefiere que el polipropileno (PP) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de no más de 100 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 50 g/10 min, lo más preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 g/10 min, como en el intervalo de 10 a 25 g/10 min.

De manera adicional o alternativa, el polipropileno (PP) tiene una temperatura de fusión T_m en el intervalo de 160 a 170 °C, como en el intervalo de 162 a 170 °C.

30 Por ejemplo, el polipropileno (PP) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de no más de 100 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 50 g/10 min, lo más preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 g/10 min, como en el intervalo de 10 a 25 g/10 min, o una temperatura de fusión T_m en el intervalo de 160 a 170 °C, como en el intervalo de 162 a 170 °C.

35 Preferiblemente, el polipropileno (PP) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de no más de 100 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 50 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 g/10 min, como en el intervalo de 10 a 25 g/10 min, y una temperatura de fusión T_m en el intervalo de 160 a 170 °C, como en el intervalo de 162 a 170 °C.

40 A continuación se define con más detalle el polipropileno (PP) que es parte de la composición polimérica reforzada con fibra.

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

45 La expresión homopolímero de propileno como se utiliza a lo largo de la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, en más de 99,5 % en peso, aún más preferiblemente al menos 99,77 % en peso, como al menos 99,8 % en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida solamente las unidades de propileno del homopolímero de propileno son detectables.

50 En una realización preferida, se logra una buena rigidez debido a la presencia de un homopolímero de propileno (H-PPI) con un peso molecular moderadamente elevado. Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PPI) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de no más de 100 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 50 g/10 min, lo más preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 g/10 min, como en el intervalo de 10 a 25 g/10 min.

55 De manera adicional o alternativa, el homopolímero de propileno (H-PPI) tiene una temperatura de fusión T_m en el intervalo de 160 a 170 °C, como en el intervalo de 162 a 170 °C.

60 Preferiblemente, el homopolímero de propileno (H-PP1) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de no más de 100 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 50 g/10 min, lo más preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 g/10 min, como en el intervalo de 10 a 25 g/10 min; y una temperatura de fusión T_m en el intervalo de 160 a 170 °C, como en el intervalo de 162 a 170 °C.

65 El homopolímero de propileno (H-PP1) presenta preferiblemente una baja cantidad de sustancias solubles en frío de xileno (XCS), es decir de ≤ 4,0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 4,0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 3,0 % en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 2,5 % en

peso.

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

El homopolímero de propileno (H-PP1) forma parte del estado de la técnica y está comercializado. Un homopolímero de propileno adecuado es por ejemplo Bormed HF955MO de Borealis AG.

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

La expresión "copolímero de propileno (C-PP1)" abarca los copolímeros de propileno aleatorios (RC-PP1), así como estructuras complejas, como sistemas heterofásicos.

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

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

- (i) propileno y
- (ii) etileno y/o al menos una α -olefina de C_4 a C_{20} , preferiblemente al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno, más preferiblemente de etileno y/o 1-buteno, lo más preferiblemente etileno.

Por consiguiente, el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) puede comprender unidades derivadas de propileno, etileno y opcionalmente al menos otra α -olefina de C_4 a C_{10} . En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) comprende unidades derivadas de propileno, etileno y opcionalmente al menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste en una α -olefina C_4 , una α -olefina C_5 , una α -olefina C_6 , una α -olefina C_7 , una α -olefina C_8 , una α -olefina C_9 y una α -olefina C_{10} . Más preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) comprende unidades derivadas de propileno, etileno y opcionalmente al menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, en el que se prefieren 1-buteno y 1-hexeno. Se prefiere en particular que el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) consista en unidades derivadas de propileno y de etileno. Preferiblemente, las unidades derivables de propileno constituyen la parte principal del copolímero de propileno (C-PP1), es decir al menos 80 % en peso, más preferiblemente al menos 85 % en peso, aún más preferiblemente de 80 a 99,5 % en peso, todavía más preferiblemente de 85 a 99,5 % en peso, incluso más preferiblemente de 90 a 99,2 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1). Por consiguiente, la cantidad de unidades derivadas de α -olefinas de C_2 a C_{20} diferentes del propileno en el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) está en el intervalo de 0,5 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,5 a 15 % en peso, aún más preferiblemente de 0,8 a 10 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1). Se apreciará en particular que la cantidad de etileno en el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1), en particular en el caso de que el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) comprenda solamente unidades derivables de propileno y de etileno, está en el intervalo de 0,5 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,8 a 15 % en peso, más preferiblemente de 0,8 a 10 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1).

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

Con respecto al índice de fluidez MFR_2 (230 °C), se apreciará que el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP1) tiene preferiblemente un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de no más de 100 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 50 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 30 g/10 min, como en el intervalo de 8,0 a 25 g/10 min.

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

Preferiblemente el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende

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

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

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

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

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

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

La matriz de polipropileno (M-HECO) que es un homopolímero de propileno (H-PP2) tiene un contenido soluble en frío de xileno (XCS) bastante bajo, es decir de no más de 3,5 % en peso, preferiblemente de no más de 3,0 %, como de no más de 2,6 % en peso, basado en el peso total de la matriz de polipropileno (M-HECO). Por consiguiente, un intervalo preferido es de 0,5 a 3,0 % en peso, más preferiblemente de 0,5 a 2,5 % en peso, basado en el peso total del homopolímero de propileno (H-PP2).

En una realización de la presente invención, la matriz de polipropileno (M-HECO) es un homopolímero de propileno (H-PP2) que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de 2,0 a 700 g/10 min, más preferiblemente de 4,0 a 400 g/10 min, aún más preferiblemente de 15,0 a 200 g/10 min y lo más preferiblemente de 20,0 a 100 g/10 min.

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

- (i) propileno y
- (ii) etileno y/o al menos una α -olefina de C₄ a C₈, preferiblemente al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno, más preferiblemente etileno y/o 1-buteno, incluso más preferiblemente etileno.

Por consiguiente, el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2) puede comprender unidades derivadas de (i) propileno y (ii) etileno y/o al menos una α -olefina de C₄ a C₈. En una realización de la presente invención el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2) comprende unidades derivadas de (i) propileno y (ii) al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Se prefiere en particular que el copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2) consista en unidades derivadas de propileno y de etileno. Preferiblemente, las unidades derivadas de propileno constituyen la parte principal del copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2), es decir al menos 92 % en peso, preferiblemente al menos de 95 % en peso, más

preferiblemente al menos de 98 %, lo más preferiblemente de 92 a 99,5 % en peso, aún más preferiblemente de 95 a 99,5 % en peso, incluso más preferiblemente de 98 a 99,2 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2).

5 Además, se apreciará que el contenido soluble en frío de xileno (XCS) de la matriz de polipropileno (M-HECO) que es un copolímero de propileno aleatorio (RC-PP2) es bastante bajo. Por consiguiente, el copolímero de propileno (C-PP2) tiene preferiblemente una fracción soluble en frío de xileno (XCS) medido de acuerdo con la norma ISO 6427 (23 °C) de no más de 14 % en peso, más preferiblemente de no más de 13 % en peso, lo más preferiblemente de no más de 12 % en peso, como de no más de 11,5 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno (C-PP2). Por consiguiente, un intervalo preferido es de 1 a 14 % en peso, más preferiblemente de 1,0 a 13 % en peso, lo más preferiblemente de 1,2 a 11 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno (C-PP2).

10 En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno aleatorio (C-PP2) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de 2,0 a 700 g/10 min, más preferiblemente de 4,0 a 400 g/10 min, aún más preferiblemente de 15,0 a 200 g/10 min y lo más preferiblemente de 20,0 a 100 g/10 min.

15 El segundo componente del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el copolímero elastomérico (E). Como se mencionó anteriormente el copolímero elastomérico (E) es preferiblemente un copolímero de propileno elastomérico (E1). A continuación se definirán de manera más precisa ambos elastómeros.

20 Preferiblemente el copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende unidades derivadas de (i) propileno y (ii) etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₂₀, preferiblemente de (i) propileno y (ii) seleccionado del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Preferiblemente el contenido de propileno en el copolímero de propileno elastomérico (E1) es al menos de 40 % en peso, más preferiblemente al menos de 45 % en peso. Por lo tanto, en una realización preferida el copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende de 40,0 a 85,0 % en peso, más preferiblemente de 45,0 a 80 % en peso, de unidades derivables de propileno. Los comonomeros presentes en el copolímero de propileno elastomérico (E1) son preferiblemente etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₂₀, como etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En una realización específica el copolímero de propileno elastomérico (E1) es un polímero de propileno-etileno. En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno elastomérico (E1) es un caucho de etileno propileno (EPR1) con las cantidades dadas en este párrafo.

25 Preferiblemente, la cantidad de copolímero elastomérico (E), como el copolímero de propileno elastomérico (E1), dentro del copolímero de propileno heterofásico (HECO) varía de 15 a 45 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 40 %, como en el intervalo de 25 a 35 % en peso.

30 La viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es preferiblemente moderada. Por consiguiente, se apreciará que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está por debajo de 3,3 dl/g, más preferiblemente por debajo de 3,1 dl/g, y lo más preferiblemente por debajo de 3,0 dl/g. Aún más preferiblemente la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está en el intervalo de 1,5 a 3,3 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 3,1 dl/g, aún más preferiblemente de 2,2 a 3,0 dl/g.

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

40 Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de no más de 100 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 50 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 30 g/10 min, como en el intervalo de 8,0 a 25 g/10 min.

45 Se obtienen resultados excepcionalmente buenos en términos de las propiedades mecánicas tales como la rigidez y el impacto si la presente composición polimérica reforzada con fibra comprende un homopolímero de propileno (H-PPI) solamente como el polipropileno (PP).

50 Por consiguiente, se prefiere que la presente composición polimérica reforzada con fibra comprenda un homopolímero de propileno (H-PPI) como el polipropileno (PP).

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

60 El contenido de agente de (alfa)-nucleación del polipropileno (PP), o de uno de sus componentes, preferiblemente del polipropileno (PP), es preferiblemente de hasta 5,0 % en peso. En una realización preferida, el polipropileno (PP) o uno de sus componentes, preferiblemente del polipropileno (PP), contiene no más de 3000 ppm, más preferiblemente de 1 a 2000 ppm de un agente de (α)-nucleación, en particular seleccionado del grupo que consiste en dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 dibencilidensorbitol), derivados de dibencilidensorbitol, preferiblemente

65

dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 di(metilbenciliden)sorbitol) o derivados de nonitol sustituidos, tales como el 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano y mezclas de los mismos.

5 En una realización preferida el polipropileno (PP) o uno de sus componentes contiene un vinilcicloalcano, como vinilciclohexano (VCH), un polímero y/o un polímero de vinilalcano, como el agente de alfa-nucleación preferible. Preferiblemente, en esta realización el polipropileno (PP) contiene un vinilcicloalcano, como vinilciclohexano (VCH), un polímero y/o un polímero de vinilalcano, preferiblemente vinilciclohexano (VCH).

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

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

20 En el caso de la realización de una incorporación de lote maestro (MB), el lote maestro (MB) contiene un agente de nucleación, que es preferiblemente un agente de nucleación polimérico, más preferiblemente un agente de alfa-nucleación, lo más preferiblemente un vinilcicloalcano, como el vinilciclohexano (VCH), un polímero y/o un polímero de vinilalcano, preferiblemente el polímero de vinilciclohexano (VCH), como se definió anteriormente o como se definirá posteriormente, en una cantidad de no más de 500 ppm, más preferiblemente de 1 a 200 ppm, y aún más preferiblemente de 5 a 100 ppm, basado en el peso del lote maestro (MB) (100 % en peso). En esta realización, más preferiblemente, dicho lote maestro (MB) está presente en una cantidad de no más de 10,0 % en peso, más preferiblemente de no más de 5,0 % en peso y lo más preferiblemente de no más de 3,5 % en peso, con la cantidad preferida del lote maestro (MB) que es de 1,5 a 3,5 % en peso, basado en la cantidad total de polipropileno (PP). Los más preferiblemente, el lote maestro (MB) comprende, preferiblemente consiste en el homopolímero o copolímero, preferiblemente el homopolímero, de propileno que ha sido nucleado de acuerdo con la tecnología de BNT como se describirá posteriormente.

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

45 Dicha mezcla de la reacción obtenida es referida en la presente memoria en lo sucesivo de manera intercambiable como el sistema de catalizador modificado.

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

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

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



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

preferiblemente de hasta 3 (3:1), más preferiblemente de 0,5 (1:2) a 2 (2:1). El compuesto de vinilo más preferido es el vinilciclohexano (VCH).

Las fibras de carbono (CF)

5 Se apreciará que la composición polimérica reforzada con fibra tendrá propiedades mecánicas bien equilibradas tales como valores más altos de rigidez e impacto. Para asegurar una buena rigidez, la composición polimérica reforzada con fibra comprende fibras de carbono (CF). Por consiguiente, un componente esencial de la composición polimérica reforzada con fibra son las fibras de carbono (CF).

10 Las fibras de carbono (CF) utilizadas en la composición polimérica reforzada con fibra tienen preferiblemente una longitud promedio de 0,5 a 300 mm, más preferiblemente de 1,0 a 250 mm, por ejemplo de 1,5 a 200 mm. Más preferiblemente, las fibras de carbono (CF) utilizadas en la composición polimérica reforzada con fibra son preferiblemente fibras de carbono sin fin (CF). Las fibras de carbono tienen preferiblemente un diámetro promedio de 2 a 30 μm , más preferiblemente de 3 a 25 μm y lo más preferiblemente de 5 a 20 μm .

15 Preferiblemente, las fibras de carbono (CF) tienen una densidad de 1,3 a 2,2 g/cm^3 , más preferiblemente de 1,4 a 2,1 g/cm^3 , lo más preferiblemente de 1,5 a 1,9 g/cm^3 .

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

Preferiblemente, la tela no tejida comprende al menos 50 % en peso de fibras de carbono (CF), más preferiblemente al menos 65 % en peso de fibras de carbono, incluso más preferiblemente al menos 75 % en peso de fibras de carbono (CF) y lo más preferiblemente al menos 80 % en peso, basado en el peso total de la tela no tejida.

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

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

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

Si está presente, la cantidad de hilo de coser está normalmente dentro del intervalo de 0,25 a 10 % en peso, preferiblemente dentro del intervalo de 0,5 a 7,5 % en peso y lo más preferiblemente dentro del intervalo de 1,0 a 3,0 % en peso basado en el peso total de la tela no tejida. Los hilos de coser adecuados son por ejemplo fibras de poliéster.

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

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

50 Habitualmente, 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, basado en el peso total de las fibras de carbono (CF) , preferiblemente de la tela no tejida.

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

60 Si las fibras de carbono (CF) estén en la forma de una tela no tejida, la tela no tejida tiene preferiblemente la forma de una tira.

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

65

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

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

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

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

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

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

25 En una realización, la composición polimérica reforzada con fibra está libre de las fibras (F) que tienen un diámetro promedio de más de 15 µm, preferiblemente de más 10 de 12 µm y lo más preferiblemente de más de 9 µm. De manera adicional o alternativa, la composición polimérica reforzada con fibra está libre de fibras (F) que tienen un diámetro promedio de menos de 2 µm, preferiblemente de menos de 3 µm y lo más preferiblemente de menos de 5 µm.

El polipropileno modificado polar (PMP) como agente de unión

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

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

40 El polipropileno modificado polar (PMP) es preferiblemente un polipropileno que contiene grupos polares. A continuación, el polipropileno se definirá con más precisión, el cual posteriormente se modificará con respecto al polipropileno modificado polar (PMP) como se explica con detalle a continuación.

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

50 En una realización, el polipropileno modificado polar (PMP) es un copolímero de propileno aleatorio modificado, en el que dicho copolímero de propileno aleatorio comprende etileno como la única unidad del comonómero.

55 Preferiblemente, las unidades derivables de propileno constituyen la parte principal del copolímero de propileno aleatorio, es decir, al menos 90,0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 92,0 a 99,5 % en peso, lo más preferiblemente de 92,5 a 98,0 % en peso, aún más preferiblemente de 93,0 a 96,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno. Por consiguiente, la cantidad de unidades derivadas de etileno y/o α -olefinas de C₄ a C₁₂, preferiblemente derivadas de etileno, en el copolímero de propileno aleatorio es a lo sumo del 10,0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 8,0 % en peso, aún más preferiblemente de 2,0 a 7,5 % en peso, incluso más preferiblemente de 4,0 a 7,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno aleatorio. Se aprecia en particular que el copolímero de propileno aleatorio solo comprende unidades derivables de propileno y etileno. Las cantidades del comonómero dadas en este párrafo pertenecen preferiblemente al copolímero de propileno aleatorio que no está modificado.

65 Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio tiene una temperatura de fusión T_m en el intervalo de 125 a 140 °C, más preferiblemente que varía de 128 a 138 °C y lo más preferiblemente que varía de 131 a 136 °C. La temperatura de fusión dada en este párrafo es la temperatura de fusión del copolímero de propileno aleatorio no modificado.

De manera adicional o alternativa, el copolímero de propileno aleatorio, es decir el copolímero de propileno aleatorio no modificado, tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 1 a 30 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 10 g/10 min, y lo más preferiblemente en el intervalo de 2 a 6 g/10 min.

Se aprecia que el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares. En este contexto, se da preferencia al polipropileno modificado polar (PMP) que comprende 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 de hidroxilo, oxazolina y epóxidos y también compuestos iónicos.

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

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

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

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

En una realización, el polipropileno modificado polar (PMP) es un copolímero de propileno aleatorio como se definió anteriormente, injertado con anhídrido maleico. Así, en una realización específica preferida, el polipropileno modificado polar (PMP) es un copolímero de etileno-propileno aleatorio injertado con anhídrido maleico, más preferiblemente en el que el contenido de etileno basado en la cantidad total del copolímero de propileno-etileno aleatorio está en el intervalo de 2,0 a 7,5 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 4,0 a 7,0 % en peso.

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

Las cantidades requeridas de grupos que se derivan de grupos polares en el polipropileno modificado polar (PMP) son por lo tanto de 0,5 a 5,0 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP). Preferiblemente, la cantidad de grupos que se derivan de los grupos polares en el polipropileno modificado polar (PMP) es de 1,5 a 4,0 % en peso, más preferiblemente de 2,0 a 3,0 % en peso, lo más preferiblemente de 2,0 a 2,8 % en peso, tal como del 2,2 al 2,4 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP).

Así, en una realización preferida específica, el polipropileno modificado polar (PMP) es un copolímero de propileno-etileno aleatorio injertado con anhídrido maleico, más preferiblemente en el que el contenido de etileno basado en la cantidad total del copolímero de propileno-etileno aleatorio está en el intervalo de 2,0 a 7,5 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 4,0 a 7,0 % en peso y/o la cantidad de grupos que se derivan del anhídrido maleico en el polipropileno modificado polar (PMP) es de 1,5 a 4,0 % en peso, más preferiblemente de 2,0 a 3,0 % en peso, lo más preferiblemente de 2,0 a 2,8 % en peso, tal como de 2,2 a 2,4 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP).

Los valores preferidos del índice de fluidez MFI (170 °C; 1,2 kg) medidos de acuerdo con las definiciones generales de ISO 1133 para el polipropileno modificado polar (PMP) son de 10 a 150 g/10 min, como en el intervalo de 30 a 120 g/10 min. Por ejemplo, el polipropileno modificado polar (PMP) tiene un índice de fluidez MFI (170 °C; 1,2 kg) medido de acuerdo con las definiciones generales de la norma ISO 1133 de 50 a 100 g/10 min, de 60 a 80 g/10 min.

Los valores preferidos del índice de fluidez MFR₂ (230°C, 2,16 kg) para el polipropileno modificado polar (PMP) son de 350 a 600 g/10 min, como en el intervalo de 400 a 550 g/10 min.

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

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

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

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

10

Componentes opcionales

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

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

25 En una realización de la presente invención, al menos un aditivo comprende, preferiblemente consiste en un aditivo. Como alternativa, al menos un aditivo comprende, preferiblemente consiste en una mezcla de dos o más aditivos. Por ejemplo, al menos un hidrógenocarbonato alcalinotérreo comprende, preferiblemente consiste en una mezcla de dos o tres aditivos.

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

30 En una realización, la composición polimérica reforzada con fibra comprende talco y opcionalmente otros aditivos. Si la composición polimérica reforzada con fibra comprende talco, el talco está presente preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 2 % en peso, más preferiblemente de 0,1 a 0,5 % en peso y lo más preferiblemente de 0,3 a 0,5 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra. El talco tiene preferiblemente un tamaño de partícula normalmente usado en esta área. Por ejemplo, el talco tiene un tamaño promedio de partícula d_{50} en el intervalo de 0,1 a 5 μm , preferiblemente de 0,5 a 4,5 μm , más preferiblemente de 1 a 4 μm y lo más preferiblemente de 1,5 a 3,5 μm . De manera adicional o alternativa, el talco tiene un tamaño de partícula d_{99} en el intervalo de 5 a 25 μm , preferiblemente de 8 a 20 μm , más preferiblemente de 9 a 18 μm y lo más preferiblemente de 10 a 15 μm . Tal talco como aditivo en las composiciones poliméricas está disponible de una gran variedad de fuentes, por ejemplo, de IMI-Fabi, Italia.

40

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

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

50

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

55 (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo de C_1 - C_8 , tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 di (metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilén]-nonitol, y

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

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

60 (v) mezclas de los mismos.

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

65 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.

La composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con la presente invención comprende opcionalmente un copolímero elastomérico (ECP).

5 Se aprecia que el copolímero elastomérico (ECP) está presente preferiblemente en la composición polimérica reforzada con fibra en el caso de que la composición polimérica reforzada con fibra comprenda polipropileno (PP) en una cantidad inferior al 70 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra.

10 Por ejemplo, el copolímero elastomérico (ECP) está presente en la composición polimérica reforzada con fibra en el caso de que la composición polimérica reforzada con fibra comprenda polipropileno (PP) en una cantidad que varía de 39 a 70 % en peso, más preferiblemente de 45 a 70 % en peso, lo más preferiblemente de 55 a 70 % en peso, como de 60 a 70 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra.

15 En el caso de que la composición polimérica reforzada con fibra comprenda copolímero elastomérico (ECP), el copolímero elastomérico (ECP) está presente preferiblemente en una cantidad que varía de 2,0 a 15,0 % en peso, más preferiblemente de 5,0 a 12,5 % en peso y lo más preferiblemente de 7,5 a 12,5 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra.

20 El copolímero elastomérico (ECP) tiene preferiblemente un índice de fluidez MFR₂ (190 °C; 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,25 a 45,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,25 a 30,0 g/10 min y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,25 a 10,0 g/10 min.

25 El copolímero elastomérico (ECP) normalmente tiene una densidad igual o inferior a 0,93 g/cm³, preferiblemente igual o inferior a 0,920 g/cm³, más preferiblemente igual o inferior a 0,910 g/cm³, lo más preferiblemente en el intervalo de 0,850 a 0,910 g/cm³, como en el intervalo de 0,850 a 0,905 g/cm³.

Se prefiere que el copolímero elastomérico (ECP) sea un copolímero de etileno con comonómeros seleccionados de α-olefinas de C₄ a C₈. Por ejemplo, el copolímero elastomérico (ECP) comprende, especialmente consiste en monómeros copolimerizables con etileno del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

30 Más específicamente, el copolímero elastomérico (ECP) comprende, además de etileno, unidades derivables de 1-hexeno y 1-octeno. En una realización preferida, el copolímero elastomérico (ECP) comprende unidades derivables de etileno y 1-octeno solamente.

35 Adicionalmente, se apreciará que el copolímero elastomérico (ECP) tiene preferiblemente un contenido de comonómero en el intervalo de 15,0 a 55,0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 25,0 a 40,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero elastomérico (ECP).

40 Se apreciará que la composición polimérica reforzada con fibra comprende el copolímero elastomérico (ECP) porque se dispersa en el polipropileno (PP).

Se prefiere que el copolímero elastomérico (ECP) esté presente en una proporción en peso específica en comparación con el polipropileno (PP) y/o las fibras de carbono (CF) en la composición polimérica reforzada con fibra.

45 Por ejemplo, la relación en peso entre el copolímero de polipropileno (PP) y el copolímero elastomérico (ECP) [PP/ECP] es al menos de 3. Preferiblemente, la relación en peso entre el polipropileno (PP) y el copolímero elastomérico (ECP) [PP/ECP] es de 20:1 a 3:1, más preferiblemente de 15:1 a 4:1, y lo más preferiblemente de 10:1 a 5:1.

50 De manera adicional o alternativa, la relación en peso entre las fibras de carbono (CF) y el copolímero elastomérico (ECP) [CF/ECP] es inferior a 8. Preferiblemente, la relación en peso entre las fibras de carbono (CF) y el copolímero elastomérico (ECP) [CF/ECP] es de 8:1 a 1:1, más preferiblemente de 5:1 a 1:1, y lo más preferiblemente de 3:1 a 1:1.

55 El artículo

60 La invención también se refiere a un artículo que comprende la composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con esta invención. Preferiblemente, el artículo comprende al menos 80 % en peso, como de 80 a 99,9 % en peso, más preferiblemente al menos 90 % en peso, como de 90 a 99,9 % en peso, aún más preferiblemente al menos 95 % en peso, como de 95 a 99,9 % en peso, de la composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con esta invención. En una realización, el artículo consiste en la composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con esta invención.

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

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

5 Los artículos de automóviles preferidos se seleccionan del grupo que consiste en soportes de instrumentos, cubiertas, soportes estructurales, parachoques, embellecedores laterales, estribos, paneles de carrocería, alerones, paneles de instrumentos, embellecedores interiores y similares.

10 Los artículos de automóviles son normalmente artículos moldeados, preferiblemente artículos moldeados por inyección así como artículos espumados. Preferiblemente, los artículos para automóviles, especialmente aquellos definidos en el párrafo anterior, son artículos moldeados por inyección.

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

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

A continuación, la invención se describe con más detalle.

25 Ejemplos

1. Definiciones/Métodos de medición

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

Cuantificación de la microestructura por espectroscopía de RMN

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

40 Se registraron los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN cuantitativos en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funciona a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sondeo de temperatura ampliada de 10 mm optimizado para ^{13}C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los dispositivos neumáticos.

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

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

55 Para los homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos están referenciados internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

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

65 La distribución de tacticidad se cuantificó mediante la integración de la región de metilo entre 23,6-19,7 ppm corrigiendo para cualquier sitio no relacionado con las secuencias estereo de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

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

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

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

- 10 La presencia de regio-defectos 2,1 eritro se indicó por la presencia de los dos sitios metilo a 17,7 y 17,2 ppm y fue confirmada por otros sitios característicos. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

- 15 La cantidad de regio-defectos 21 eritro se cuantificó utilizando la integral promedio de los dos sitios característicos de metilo a 17,7 y 17,2 ppm:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

El porcentaje en peso de incorporación del comonomero se calculó a partir de la fracción molar. El **MFR₂ (230 °C)** se midió de acuerdo con la norma ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

- 50 El **MFR₂ (190 °C)** se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga).

El **MFR (170 °C)** se mide de acuerdo con las definiciones generales de la norma ISO 1133 (170 °C, carga de 1,2 kg)

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

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

5 La **densidad** de la composición del polímero se mide de acuerdo con la norma ISO 1183-187. La preparación de la muestra se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con la norma ISO 10 1872-2: 2007.

Los **materiales solubles en frío de xileno (XCS, % en peso)**: El contenido de los materiales solubles en frío de xileno (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; primera edición; 01-07-2005 15.

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

15 **Módulo de tracción**: La **resistencia a la tracción** se mide de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad de 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, grosor de 4 mm).

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

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

2. Ejemplos

25 El siguiente ejemplo inventivo IE1 y los ejemplos comparativos CE1 y CE2 se prepararon por composición en un extrusor de doble tornillo co-rotatorio (ZSK 40 de Coperion). Se usaron los siguientes parámetros de proceso:

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

35 El polímero y los componentes diferentes a las fibras de carbono se alimentaron al extrusor y se amasaron en fase fundida en el cuarto barril del extrusor que consiste en tres bloques de amasado (dos veces por KB 45/5/40, seguido por un KB 45/5/20 LH) y un elemento de transporte manipulado a la izquierda. Las fibras de carbono se agregaron en el sexto barril con un alimentador lateral. Una segunda zona de amasado ubicada en el octavo barril y que consiste en tres bloques de amasado (KB 45/5/20) se utilizó para distribuir las fibras de carbono homogéneamente. Además, se utilizaron dos elementos de TME (un TME 22.5/20 y un TME 22.5/20 LH) ubicados entre el 8° y el 9°

40 barril para distribuir aún más las fibras de carbono.

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

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

		IE 1*	CE 1*	CE 2*
PP	[% en peso]	63,35	63,35	
PP-1	[% en peso]			64
Fibras de carbono	[% en peso]	20	20	
Fibras de vidrio	[% en peso]			22
Negro de carbono	[% en peso]			0,5
ECP1	[% en peso]	10	10	
ECP2	[% en peso]			10
PMP	[% en peso]	5		
PMP2	[% en peso]		5	
PMP2a	[% en peso]			1,5
MFR ₂ (230°C/2,16 kg)	[g/10min]	10,64	4,76	2
Densidad	[g/cm ³]	1084	1084	1232
Módulo de tracción	[MPa]	10835	11455	5300
Resistencia a la tracción	[MPa]	110,7	97,6	105

45

(continuación)

		IE 1*	CE 1*	CE 2*
Resistencia al impacto sin entalla de Charpy +23 °C	[kJ/m ²]	37,33	21,51	57
<p>* la parte restante hasta 100 % en peso son aditivos típicos como antioxidantes, vehículos, etc.</p> <p>“PP” es el homopolímero de propileno comercial HF955MO de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de 125 g/10 min y una temperatura de fusión de 165 °C.</p> <p>“PP-1” es el homopolímero de propileno comercial HK060AE de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de 125 g/10 min y una temperatura de fusión de 165 °C.</p> <p>La “fibra de carbono” es una tela no tejida que comprende 80 % en peso de fibras de carbono y se ha producido mediante punzonado con agujas: las fibras de carbono tienen un diámetro promedio de 7 µm.</p> <p>Las “fibras de vidrio” son unas fibras de vidrio que tienen un diámetro promedio de 17 µm y son unos hilos de fibra roving sin fin antes de la producción, de aproximadamente 10 mm de longitud después de la granulación.</p> <p>“ECP1” es el producto comercial Engage 8100 de Dow Elastomers (EE.UU.), que es un copolímero de etileno-1-octeno que tiene una densidad de 0,870 g/cm³, un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) de 1,0 g/10 min y un contenido de 1-octeno de 25 % en peso.</p> <p>“ECP2” es el producto comercial Queo 8230 de Borealis Plastomers, que es un copolímero de etileno-1-octeno que tiene una densidad de 0,882 g/cm³, un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) de 30 g/10 min y un contenido de 1-octeno de 17 % en peso.</p> <p>“PMP” es el copolímero de etileno-polipropileno (funcionalizado con anhídrido maleico) “TSPP3598 GB” de BYK Co. Ltd., Alemania, que tiene un MFI (170 °C) de 71 g/10 min y un contenido de anhídrido maleico de 2,2-2,4 % en peso en el que además el copolímero de etileno-polipropileno tiene un contenido de etileno de 5,6 % en peso.</p> <p>“PMP2” es el polipropileno (funcionalizado con anhídrido maleico) “TPPP8112 FA” de BYK Co. Ltd, Alemania, que tiene un MFR₂ (190 °C; 2,16 kg) de más de 80 g/10 min y un contenido de anhídrido maleico de 1,4 % en peso.</p> <p>“PMP2a” es el polipropileno (funcionalizado con anhídrido maleico) “TPPP9012 GA” de BYK Co. Ltd, Alemania, que tiene un MFR₂ (190 °C; 2,16 kg) de 50-110 g/10 min y un contenido de anhídrido maleico de más de 0,9 %.</p>				

5 Se puede deducir de la tabla 1 que el ejemplo de la invención IE1 que comprende fibras de carbono en combinación con un polipropileno modificado polar específico en una matriz de polipropileno tiene propiedades mecánicas bien equilibradas tales como rigidez e impacto, a densidad reducida. Además, en comparación con los ejemplos comparativos CE1 y CE2, usando un polipropileno modificado polar (PMP) que se usan normalmente como agentes de unión en polipropilenos, se obtiene una mejora significativa en las propiedades relacionadas con el impacto, pero manteniendo un valor de módulo comparable.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica reforzada con fibra que comprende
- 5 (a) del 39 al 94 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno (PP);
 (b) del 5 al 60 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de fibras de carbono (CF); y
 10 (c) del 1 al 10 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un polipropileno modificado polar (PMP) como un agente de unión, en donde el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares en una cantidad del 1 al 5 % en peso, basado en el peso total del polipropileno modificado polar (PMP),
- 15 en la que las fibras de carbono (CF) están en la forma de una tela no tejida.
2. La composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polipropileno (PP) tiene
- 20 (a) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de no más de 100 g/10 min; y/o
 (b) una temperatura de fusión T_m en el intervalo de 160 a 170 °C; y/o
 (c) una relación entre el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n) [M_w / M_n] de 1 a 10.
- 25 3. La composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el polipropileno (PP) es un homopolímero de propileno (H-PP1) y/o un copolímero de propileno (C-PP1), preferiblemente un homopolímero de propileno (H-PP1).
- 30 4. La composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la tela no tejida comprende al menos el 50 % en peso de fibras de carbono (CF), basado en el peso total de la tela no tejida.
- 35 5. La composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que las fibras de carbono (CF) comprenden un agente de encolado.
- 40 6. La composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición polimérica reforzada con fibra está libre de fibras (F) que se seleccionan del grupo que comprende fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras minerales, fibras cerámicas y mezclas de las mismas.
- 45 7. La composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el polipropileno modificado polar (PMP) comprende grupos derivados de grupos polares seleccionados del grupo que consiste en anhídridos de ácido, ácidos carboxílicos, derivados de ácido carboxílico, aminas primarias y secundarias, compuestos de hidroxilo, oxazolona y epóxidos, y también compuestos iónicos.
- 50 8. La composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el polipropileno modificado polar (PMP) es un polímero de propileno injertado con anhídrido maleico.
9. La composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con la reivindicación 8, 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 comonómero.
- 55 10. La composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la composición polimérica reforzada con fibra comprende además al menos un aditivo en una cantidad de hasta el 20 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra.
- 60 11. La composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la composición polimérica reforzada con fibra comprende además del 2,0 al 15,0 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica reforzada con fibra, de un copolímero elastomérico (ECP) que comprende unidades derivadas de etileno y α -olefinas de C_4 a C_8 .
- 65 12. La composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la composición polimérica reforzada con fibra tiene
- (a) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de 5 a 75 g/10 min; y/o
 (b) una densidad igual o inferior a 1.200 g/cm³; y/o

ES 2 733 200 T3

- (c) una resistencia al impacto con entalla de Charpy a +23 °C de $\geq 5,5 \text{ kJ/m}^2$; y/o
- (d) una resistencia a la tracción de acuerdo con la norma ISO 527-2 de al menos 100 MPa.

5 13. Artículo que comprende una composición polimérica reforzada con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 12.

10 14. El artículo de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el artículo es un artículo moldeado, preferiblemente un artículo moldeado por inyección o un artículo espumado.

15 15. El artículo de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14, en donde el artículo es una parte de lavadoras o lavavajillas o artículos de automóviles, especialmente de interiores y exteriores de automóviles, como soportes de instrumentos, cubiertas, soportes estructurales, parachoques, embellecedores laterales, estribos, paneles de carrocería, alerones, tableros de instrumentos, embellecedores interiores y similares.