(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 805 977**

(51) Int. CI.:

C08L 23/14 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2017 PCT/EP2017/068118**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **08.02.2018 WO18024480**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2017 E 17740024 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 3494175**

(54) Título: **Material compuesto de polipropileno reforzado con fibras**

(30) Prioridad:

03.08.2016 EP 16182580

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.02.2021

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LUMMERSTORFER, THOMAS;
JERABEK, MICHAEL;
SOBCZAK, LUKAS y
PRETSCHUH, CLAUDIA

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

DESCRIPCIÓN

Material compuesto de polipropileno reforzado con fibras

La presente invención se refiere a un nuevo material compuesto que comprende fibra a base de celulosa y fibra a base de polímero así como a un proceso para la preparación del material compuesto y de los artículos moldeados fabricados a partir de dicho material compuesto.

Los materiales compuestos son bien conocidos y se aplican con bastante frecuencia en la industria de la automoción. En la industria de la automoción, existe una tendencia hacia la reducción de la huella de carbono de los materiales. Esto lleva a la combinación de los tradicionales materiales termoplásticos basados en combustibles fósiles tales como el polipropileno con refuerzos renovables obtenidos a partir de fibras naturales o madera. Este enfoque suena tentador para piezas interiores de automóviles para aplicaciones visibles y no visibles, pero algunos problemas impiden potencialmente su uso con éxito. Un problema principal es la baja resistencia al impacto de dichos materiales compuestos, que es incluso más pronunciada en el caso de fibras de madera que para otras fibras naturales tales como cáñamo o lino o fibras de celulosa artificiales tales como Tencel®. La combinación desventajosa de un tamaño de partículas promedio bastante alta (las partículas grandes actúan como defectos que facilitan el inicio de grietas) y la baja relación dimensional producen un perfil de propiedades mecánicas de moderado a bajo, especialmente cuando se trata de resistencia al impacto. Incluso aunque los copolímeros de polipropileno heterofásico con alto contenido de caucho se utilizan como matrices en este tipo de materiales compuestos, la excelente resistencia al impacto del material de base se deteriora después de añadir fibras de madera incluso para un bajo nivel de carga. Los esfuerzos para mejorar la resistencia al impacto mediante la supresión de la cavitación de la fase elastomérica en los materiales compuestos de PP/Fibra de madera mediante la adición de un polietileno específico a dichos materiales compuestos da como resultado una mejora en la resistencia al impacto (véase por ejemplo, la solicitud de patente europea no publicada 15 181 060.3 del solicitante) pero la cantidad de polietileno necesaria para conseguir un efecto significativo es bastante alta.

Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad en la técnica de materiales compuestos que sean ligeras, fáciles de procesar y tener un balance mejorado entre tenacidad y rigidez, especialmente en comparación con materiales compuestos que comprenden una fibra a base de celulosa (CF) como el único material de fibra de refuerzo.

El hallazgo de la presente invención es proporcionar un material compuesto que comprende de 25 al 92,5 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material base de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min, en donde el material base de polipropileno es i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (semicristalino) como matriz en la cual se dispersa el copolímero de propileno elastomérico (EC); o ii) un homopolímero de propileno (hPP); y de 5 al 50 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra a base de celulosa (CF); y de 2,5 al 25 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra a base de polímero (PF).

En consecuencia, la presente invención se dirige especialmente a un material compuesto que tiene un valor de elongación a la rotura comprendido en el intervalo de 2,5 al 7,5 %, que comprende

a) de 25 al 92,5 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material base de polipropileno (PBM) que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min, en donde el material base de polipropileno (PBM) es

i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (semicristalino) como matriz en la cual se dispersa el copolímero de propileno elastomérico (EC); o
ii) un homopolímero de propileno (hPP); y

b) de 5 al 50 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra a base de celulosa (CF); y
c) de 2,5 al 25 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra a base de polímero (PF)

que tiene una temperatura de fusión de ≥ 210 °C,

en donde la relación de peso entre la fibra a base de celulosa (CF) y la fibra a base de polímero (PF) [(CF)/(PF)] está comprendida en el intervalo de 2,0 a 20,0.

En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene a) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, y/o b) una fracción soluble en xileno frío (XCS) (25 °C) de 15,0 al 50,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), y/o c) un contenido de comonómero de ≤ 30,0 % en moles, basado en el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

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

En otra realización adicional, el homopolímero de propileno (hPP) tiene a) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, y/o b) una temperatura de fusión medida según la norma ISO 11357-3 de al menos 150 °C, y/o c) un contenido soluble en xileno frío (XCS), es decir, menor del 4,5 % en peso, basado en el peso total del homopolímero de polipropileno (hPP).

En una realización, la fibra a base de celulosa (CF) se selecciona del grupo que consiste en madera, lino, cáñamo, yute, paja, arroz, cartón, cartulina, papel, pulpa, celulosa bruta, celulosa, acetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato de celulosa, propionato acetato de celulosa, butirato acetato de celulosa, nitrocelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, etil metil celulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), etilhidroxietilcelulosa, carboximetil celulosa (CMC), y cualesquiera mezclas de los mismos, y/o tiene un volumen de diámetro momentáneo medio en volumen (D[4.3]) entre 1 y 1200 µm.

En otra realización, la fibra a base de polímero (PF) se selecciona de una fibra de poli(alcohol vinílico) (PVA), una fibra de tereftalato de polietileno (PET), una fibra de poliamida (PA) y mezclas de los mismos, preferentemente una fibra de tereftalato de polietileno (PET) o una fibra de poli(alcohol vinílico) (PVA).

En otra realización adicional, la fibra a base de polímero (PF) tiene i) un diámetro de fibra promedio en el intervalo de 10 a 30 µm, y/o ii) una tenacidad de 3,0 cN/dtex a 17 cN/dtex.

En una realización, la temperatura de fusión Tm según la norma ISO 11357-3 de la fibra a base de polímero (PF) es ≥ 42 °C, preferentemente de 42 a 200 °C, superior a la temperatura de fusión Tm según la norma ISO 11357-3 del material base de polipropileno.

En otra realización, la relación de peso entre la fibra a base de celulosa (CF) y la fibra a base de polímero (PF) [(CF)/(PF)] está comprendida en el intervalo de 2,0 a 30,0, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 20,0, y con máxima preferencia en el intervalo de 2,0 a 10,0.

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

En una realización, el material compuesto se puede obtener por un proceso como se define en el presente documento.

La presente invención se dirige adicionalmente a un proceso para la preparación de un material compuesto como se define en el presente documento, que comprende las etapas de:

a) proporcionar un material base de polipropileno (PBM) como se define en el presente documento,
b) proporcionar una fibra a base de celulosa (CF) como se define en el presente documento,
c) proporcionar una fibra a base de polímero (PF) como se define en el presente documento,
d) fundir por soplado la fibra a base de celulosa (CF) de la etapa b) con el material base de polipropileno (PBM) de la etapa a) para obtener una un material base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa,
e) impregnar la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) con el material base de polipropileno (PBM) de la etapa a) para obtener una un material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero,
f) combinar el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa obtenido en la etapa d) y el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero obtenido en la etapa e), y
g) moldear por inyección la combinación obtenida en la etapa f),

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

De acuerdo con una realización del presente proceso, la etapa de proceso d) se lleva a cabo por extrusión, preferentemente en una extrusora de doble husillo, y/o la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) es una fibra continua.

De acuerdo con otra realización del presente proceso, la etapa de proceso e) comprende impregnar y revestir la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) con el material base de polipropileno (PBM) de la etapa a), en donde la impregnación y el revestimiento se llevan a cabo con el mismo material base de polipropileno (PBM) u otro diferente.

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

La invención se define con más detalle ahora.

El material compuesto

Como se ha mencionado anteriormente, el material compuesto debe comprender un material base de polipropileno (PBM), una fibra a base de celulosa (CF), y una fibra a base de polímero (PF).

Además, el material compuesto puede comprender un promotor de la adhesión (AP), algentes agentes de nucleación alfa (NU) y/o aditivos (A). En una realización, el material compuesto comprende un promotor de la adhesión (AP). En esta realización, se prefiere que el material base de polipropileno, la fibra a base de celulosa (CF), la fibra a base de polímero (PF) y el promotor de la adhesión (AP) constituyen conjuntamente al menos el 80 % en peso, más preferentemente al menos un 85 % en peso, aún más preferentemente al menos un 90 % en peso, tal como al menos un 95 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, del material compuesto.

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

En una realización preferida, la relación de peso de la fibra a base de celulosa (CF) y la fibra a base de polímero (PF) [(CF)/(PF)] está comprendida en el intervalo de 2,0 a 30,0, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 20,0, y con máxima preferencia en el intervalo de 2,0 a 10,0.

De forma alternativa o adicional al párrafo anterior, se prefiere que la relación de peso del material base de polipropileno (PBM) y la fibra a base de celulosa (CF) [(PBM)/(CF)] está comprendida en el intervalo de 0,25 a 30,0, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 20,0, aún más preferentemente comprendido en el intervalo de 1,25 a 10,0, como en el intervalo de 2,0 a 6,0.

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

En una realización preferida, el peso total de la fibra a base de celulosa (CF) y la fibra a base de polímero (PF) está comprendido en el intervalo de 6,0 a 50,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, preferentemente en el intervalo de 10,0 al 40,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 15,0 al 37,5 % en peso y con máxima preferencia en el intervalo de 17,5 al 35,0 % en peso.

Por lo tanto, la relación de peso del material base de polipropileno (PBM) a la suma de la fibra a base de celulosa (CF) y la fibra a base de polímero (PF) [(PBM)/(CF+PF)] está preferentemente en el intervalo de 1,0 a 15,7, más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 10,0, aún más preferentemente en el intervalo de 1,5 a 5,0.

Si está presente, la relación de peso de la fibra a base de celulosa (CF) y el promotor de la adhesión (AP) [(CF)/(AP)] está comprendida en el intervalo de 0,8 a 300,0, más preferentemente en el intervalo de 4,0 a 15,0, aún más preferentemente en el intervalo de 5,0 a 12,0.

De forma alternativa o adicional al párrafo anterior se prefiere que la relación de peso de la fibra a base de polímero (PF) y el promotor de la adhesión (AP) [(PF)/(AP)] esté comprendida en el intervalo de 0,1 a 250,0, más preferentemente en el intervalo de 0,8 a 10,0, aún más preferentemente en el intervalo de 1,5 a 6,0.

Se prefiere especialmente que el material compuesto comprenda

a) de 25,0 al 92,5 % en peso, más preferentemente de 50,0 al 91,0% en peso, aún más preferentemente de 55,0 al 90,0 % en peso, aún más preferentemente de 58,0 al 89,0 % en peso y con máxima preferencia de 60,0 al 88,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material base de polipropileno (PBM) que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min, en donde el material base de polipropileno (PBM) es

i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (semicristalino) como matriz en la cual se dispersa el copolímero de propileno elastomérico (EC); o
ii) un homopolímero de propileno (hPP); y

b) de 5,0 al 50,0 % en peso, más preferentemente de 8,6 al 45,0% en peso, aún más preferentemente de 10,0 al 40,0 % en peso, aún más preferentemente de 12,5 al 35,0 % en peso y con máxima preferencia de 15,0 a 30,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra a base de celulosa (CF); y

c) de 2,5 al 25,0 % en peso, más preferentemente de 1,4 al 22,0 % en peso, aún más preferentemente de 2,0 al 19,0 % en peso, aún más preferentemente de 2,5 al 18,0 % en peso y con máxima preferencia de 3,0 al 15,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra a base de polímero (PF) que tiene una temperatura de fusión de ≥ 210 °C.

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

Por tanto, se prefiere especialmente que el material compuesto comprenda, preferentemente consista en,

a) de 25,0 al 92,5 % en peso, más preferentemente de 50,0 al 91,0% en peso, aún más preferentemente de 55,0 al 90,0 % en peso, aún más preferentemente de 58,0 al 89,0 % en peso y con máxima preferencia de 60,0 al 88,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material base de polipropileno (PBM) que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min, en donde el material base de polipropileno (PBM) es

i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (semicristalino) como matriz en la cual se dispersa el copolímero de propileno elastomérico (EC); o
ii) un homopolímero de propileno (hPP); y

b) de 5,0 al 50,0 % en peso, más preferentemente de 8,6 al 45,0% en peso, aún más preferentemente de 10,0 al 40,0 % en peso, aún más preferentemente de 12,5 al 35,0 % en peso y con máxima preferencia de 15,0 a 30,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra a base de celulosa (CF); y
c) de 2,5 al 25,0 % en peso, más preferentemente de 1,4 al 20,0 % en peso, aún más preferentemente de 2,0 al 16,0 % en peso, aún más preferentemente de 2,5 al 16,0 % en peso y con máxima preferencia de 3,0 al 15,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra a base de polímero (PF) que tiene una temperatura de fusión de ≥ 210 °C.
a) opcionalmente hasta un 6,0 % en peso, más preferentemente de 0,1 a 6,0 % en peso, aún más preferentemente de 0,1 al 5,0 % en peso, aún más preferentemente de 0,2 al 4,0 % en peso y con máxima preferencia de 0,2 al 3,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un promotor de la adhesión (AP).

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

Se aprecia que la suma del material base de polipropileno (PBM), la fibra a base de celulosa (CF), fibra a base de polímero (PF) y el promotor de la adhesión opcional (AP), agentes de nucleación alfa (NU) y aditivos (A) sea el 100,0 %, basado en el peso total del material compuesto.

En una realización, el material compuesto está exento de un polietileno (PE). En particular, se prefiere que el material compuesto está exento de un polietileno (PE) que tenga una densidad comprendida en el intervalo de 935 to 970 kg/m^3. En consecuencia, se prefiere que el material compuesto está exento de un polietileno de alta densidad (HDPE).

Preferentemente, el material compuesto tiene una densidad en el intervalo de 900 a 1100 kg/cm^3, más preferentemente en el intervalo de 925 a 1080 kg/m^3, aún más preferentemente en el intervalo de 930 a 1070 kg/cm^3.

Se prefiere especialmente que el material compuesto tenga un índice de fluidez MFR_2 (190 °C, 5 kg) en el intervalo de 0,5 a 45,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 0,8 a 42,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 41,0 g/10 min, como en el intervalo de 1,2 a 40,0 g/10 min.

Se aprecia que el material compuesto tenga una elongación de rotura medida según la norma ISO 527-4 en el intervalo de 2,5 al 7,5 %, preferentemente en el intervalo de 2,5 al 7,0 %, más preferentemente en el intervalo de 2,5 al 6,5 % y con máxima preferencia en el intervalo de 3 al 6 %.

El hallazgo de la presente invención es que el material compuesto tiene específicamente una elevada tenacidad. El material compuesto tiene preferentemente un módulo de elasticidad de al menos 1 000 MPa, preferentemente en el intervalo de 1 000 a 6 000 MPa, más preferentemente en el intervalo de 1 500 a 5 000 MPa, aún más preferentemente en el intervalo de 2 000 a 4 500 MPa, por ejemplo, de 2 000 a 4 000 MPa.

El hallazgo de la presente invención es que el material compuesto tiene específicamente una elevada resistencia al impacto. Preferentemente, el material compuesto tiene una resistencia al impacto con entalladura Charpy (23 °C) de al menos 3 kJ/m^2, más preferentemente en el intervalo de 3 a 160,0 kJ/m^2, aún más preferentemente en el intervalo de 4 a 120,0 kJ/m^2 y con máxima preferencia en el intervalo de 5 a 100,0 kJ/m^2. Se prefiere que la resistencia al impacto con entalladura Charpy (23 °C) del material compuesto de la presente invención sea más alto comparado con el mismo material compuesto que comprende fibra a base de celulosa (CF) como el único material de fibra de refuerzo, es decir, estando exenta de la fibra a base de polímero (PF), por ejemplo en al menos un 50 % mayor, preferentemente en el intervalo de 50 al 20 000 % mayor, más preferentemente en el intervalo de 100 al 10 000 % mayor, como en el intervalo de 120 al 8 000 % mayor.

Por ejemplo, si el material base de polipropileno del material compuesto es un homopolímero de propileno (hPP), el material compuesto tiene preferentemente una resistencia al impacto con entalladura Charpy (23 °C) de al menos 3

kJ/m^2, más preferentemente en el intervalo de 3 a 140 kJ/m^2, aún más preferentemente en el intervalo de 4 a 100 kJ/m^2 y con máxima preferencia en el intervalo de 5 a 80 kJ/m^2. En esta realización, la resistencia al impacto con entalladura Charpy (23 °C) del material compuesto de la presente invención sea más alto comparado con el mismo material compuesto que comprende fibra a base de celulosa (CF) como el único material de fibra de refuerzo, es decir, estando exenta de la fibra a base de polímero (PF), por ejemplo en al menos un 50 % mayor, como al menos un 200 % mayor, preferentemente en el intervalo de 200 al 20 000 % mayor, más preferentemente en el intervalo de 300 al 10 000 % mayor, como en el intervalo de 300 al 8 000 % mayor.

Si el material base de polipropileno del material compuesto es un copolímero de propileno heterofásico (HECO), el material compuesto tiene preferentemente una resistencia al impacto con entalladura Charpy (23 °C) de al menos 3 kJ/m^2, preferentemente al menos 5 kJ/m^2, más preferentemente en el intervalo de 5 a 160 kJ/m^2, aún más preferentemente comprendido en el intervalo de 7 a 120 kJ/m^2 y con máxima preferencia comprendido en el intervalo de 7 a 100 kJ/m^2. En esta realización, la resistencia al impacto con entalladura Charpy (23 °C) del material compuesto de la presente invención sea más alto comparado con el mismo material compuesto que comprende fibra a base de celulosa (CF) como el único material de fibra de refuerzo, es decir, estando exenta de la fibra a base de polímero (PF), por ejemplo en al menos un 50 % mayor, preferentemente en el intervalo de 50 al 1500 % mayor, más preferentemente en el intervalo de 100 al 1 000 % mayor, como en el intervalo de 120 al 700 % mayor.

De forma adicional o alternativa, el material compuesto tiene una resistencia al impacto con entalladura Charpy (-20 °C) de al menos 3 kJ/m^2, más preferentemente en el intervalo de 3 a 160,0 kJ/m^2, como en el intervalo de 4 a 120,0 kJ/m^2. Se prefiere que la resistencia al impacto con entalladura Charpy (-20 °C) del material compuesto de la presente invención sea más alto comparado con el mismo material compuesto que comprende fibra a base de celulosa (CF) como el único material de fibra de refuerzo, es decir, estando exenta de la fibra a base de polímero (PF), por ejemplo en al menos un 50 % mayor, preferentemente en el intervalo de 50 al 20 000 % mayor, más preferentemente en el intervalo de 100 al 10 000 % mayor, como en el intervalo de 120 al 8 000 % mayor.

Por ejemplo, si el material base de polipropileno del material compuesto es un homopolímero de propileno (hPP), el material compuesto tiene preferentemente una resistencia al impacto con entalladura Charpy (-20 °C) de al menos 3 kJ/m^2, aún más preferentemente comprendido en el intervalo de 3 a 140,0 kJ/m^2, y con máxima preferencia comprendido en el intervalo de 3 a 100,0 kJ/m^2. En esta realización, la resistencia al impacto con entalladura Charpy (-20 °C) del material compuesto de la presente invención sea más alto comparado con el mismo material compuesto que comprende fibra a base de celulosa (CF) como el único material de fibra de refuerzo, es decir, estando exenta de la fibra a base de polímero (PF), por ejemplo en al menos un 50 % mayor, como al menos un 100 % mayor, preferentemente en el intervalo de 100 al 20 000 % mayor, más preferentemente en el intervalo de 110 al 10 000 % mayor, como en el intervalo de 130 al 8 000 % mayor.

Si el material base de polipropileno del material compuesto es un copolímero de propileno heterofásico (HECO), el material compuesto tiene preferentemente una resistencia al impacto con entalladura Charpy (-20 °C) de al menos 3 kJ/m^2, preferentemente al menos 5 kJ/m^2, más preferentemente en el intervalo de 5 a 160 kJ/m^2, aún más preferentemente comprendido en el intervalo de 7 a 120 kJ/m^2 y con máxima preferencia comprendido en el intervalo de 7 a 100 kJ/m^2. En esta realización, la resistencia al impacto con entalladura Charpy (-20 °C) del material compuesto de la presente invención sea más alto comparado con el mismo material compuesto que comprende fibra a base de celulosa (CF) como el único material de fibra de refuerzo, es decir, estando exenta de la fibra a base de polímero (PF), por ejemplo en al menos un 50 % mayor, preferentemente en el intervalo de 50 al 1 500 % mayor, más preferentemente en el intervalo de 100 al 1 000 % mayor, como en el intervalo de 120 al 700 % mayor.

Se apreciará que el material compuesto tiene una correlación de tenacidad/rigidez específicamente favorable.

Preferentemente, el material compuesto tiene una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto con entalladura Charpy (23 °C) [TM/NIS] menor de 840, más preferentemente en el intervalo de 20 a 840, aún más preferiblemente en el intervalo de 30 to 838 y con máxima preferencia en el intervalo de 50 a 838. Por ejemplo, el material compuesto tiene preferentemente una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto con entalladura Charpy (23 °C) en el intervalo de 120 de 500.

Por ejemplo, si el material base de polipropileno del material compuesto es un homopolímero de propileno (hPP), el material compuesto preferentemente tiene una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto con entalladura Charpy (23 °C) [TM/NIS] menor de 840, más preferentemente en el intervalo de 20 a 840, aún más preferentemente en el intervalo de 30 a 838 y con máxima preferencia en el intervalo de 50 a 838, tal como en el intervalo de 120 a 500.

Si el material base de polipropileno del material compuesto es un copolímero de propileno heterofásico (HECO), el material compuesto preferentemente tiene una correlación entre el módulo de tracción y la resistencia al impacto con entalladura Charpy (23 °C) [TM/NIS] menor de 840, más preferentemente en el intervalo de 20 a 840, aún más preferentemente en el intervalo de 30 a 500 y con máxima preferencia en el intervalo de 50 a 300, tal como en el intervalo de 120 a 250.

En lo sucesivo se definen con más detalle los componentes individuales del material compuesto.

El material base de polipropileno

El material compuesto de acuerdo con la presente invención debe contener un material base de polipropileno (PBM) que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min. Preferentemente, el material base de polipropileno (PBM) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 5,5 a 100,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 6,0 a 80,0 g/10 min, como en el intervalo de 7,0 a 78,0 g/10 min.

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

Si el material base de polipropileno (PBM) es cualquiera de un copolímero de propileno heterofásico (HECO), el copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende un polipropileno (PP) como matriz en la cual se dispersa un copolímero de propileno elastomérico (EC). La expresión "copolímero de propileno heterofásico" o "heterofásico" como se usa en la presente invención indica que el copolímero de propileno elastomérico (EC) se dispersa (finamente) en el polipropileno (semicristalino) (PP). En otras palabras, el polipropileno (semicristalino) (PP) constituye una matriz en la que el copolímero de propileno elastomérico (EC) forma inclusiones en la matriz, es decir, en el polipropileno (semicristalino) (PP). De este modo, la matriz contiene inclusiones (finamente) dispersas que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (EC). El término "inclusión" de acuerdo con la presente invención debe indicar preferentemente que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico (HECO), siendo dichas inclusiones, por ejemplo, visibles por medio de microscopia de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico dinamomecánico (DMTA). Específicamente, en el DMTA, la presencia de una estructura multifásica puede identificarse mediante la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

Preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min, más preferentemente comprendido en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 5,5 a 100,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 6,0 a 80,0 g/10 min, como en el intervalo de 7,0 a 78,0 g/10 min. En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 75,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 5,0 a 50,0 g/10 min, incluso más preferentemente en el intervalo de 5,0 a 30,0 g/10 min y con máxima preferencia comprendido en el intervalo de 6,0 a 25,0 g/10 min, como en el intervalo de 7,0 a 20,0 g/10 min.

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

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

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

Preferentemente el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) (25 °C) en el intervalo de 15,0 al 50,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 22,0 al 50,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 25,0 al 45,0 % en peso y con máxima preferencia en el intervalo de 26,0 al 38,0 % en peso.

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

En una realización preferida, la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es bastante alta. En su lugar, valores elevados de viscosidad intrínseca (IV) mejoran la resistencia al impacto. En consecuencia, es especialmente preferido que la viscosidad intrínseca de la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) es superior a 1,8 dl/g, más preferentemente al menos 2,0 dl/g. Por otro lado, la viscosidad intrínseca (IV) no debería ser demasiado alta, de lo contrario, la fluidez disminuye. Así, la viscosidad intrínseca de la fracción amorfa (AM) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) está

preferentemente en el intervalo de 1,8 a 4,0 dl/g, más preferentemente en el intervalo 2,0 a 3,6 dl/g y aún más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 3,2 dl/g.

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

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

Cuando el polipropileno (semicristalino) (PP) es un copolímero aleatorio de polipropileno (semicristalino) (R-PP), se aprecia que el copolímero aleatorio de polipropileno (semicristalino) (R-PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros, tales como etileno y/o α-olefinas C_4 a C_{12}, en particular, etileno y/o α-olefinas C_4 a C_8, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el copolímero aleatorio de polipropileno (semicristalino) (R-PP) de acuerdo con la presente invención comprende, consiste especialmente en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero aleatorio de polipropileno (semicristalino) (R-PP) de la presente invención comprende -además del propileno- unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el c copolímero aleatorio de polipropileno (semicristalino) (R-PP) comprende unidades que se pueden derivar de etileno y propileno únicamente.

De manera adicional, se aprecia que el copolímero de propileno (semicristalino) aleatorio (R-PP) tiene, preferentemente, un contenido de comonómero en el intervalo de más del 0,4 al 1,5 % en moles, más preferentemente en el intervalo de más de 0,3 al 1,2 % en moles, todavía más preferentemente en el intervalo de 0,4 al 1,0 % en moles.

El término "aleatorio" indica que los comonómeros de los copolímeros aleatorios de propileno (semicristalino) (RPP) están distribuidos aleatoriamente en el copolímero de propileno. El término aleatorio se entiende de acuerdo con la IUPAC (Glossary of basic terms in polymer science; Recomendaciones de la IUPAC 1996).

Como se explicará a continuación, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede producirse mezclando el polipropileno (semicristalino) (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EC). Sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produzca en un proceso de etapas secuenciales, usando reactores en configuración en serie y funcionando en diferentes condiciones de reacción. Normalmente, el polipropileno (semicristalino) (PP) se produce en al menos un primer reactor y, posteriormente, el copolímero de propileno elastomérico (EC) en al menos un segundo reactor.

Se aprecia además que el polipropileno (semicristalino) (PP), como el homopolímero de propileno (semicristalino) (H-PP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR_2 moderado (230 °C). Así, se prefiere que el polipropileno (semicristalino) (PP), como el homopolímero de propileno (semicristalino) (H-PP), del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido según la norma ISO 1133 de 3,0 a 140,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 5,5 a 100,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 6,0 a 80,0 g/10 min, como en el intervalo de 7,0 a 78,0 g/10 min.

El término "semicristalino" indica que el polímero no es amorfo. En consecuencia, se prefiere que el polipropileno semicristalino (PP) de acuerdo con la presente invención tenga una fracción soluble en xileno (XCS) no superior al 10 % en peso, en el caso de un homopolímero de propileno (semicristalino) (H-PP), la fracción soluble en xileno (XCS) es incluso inferior, es decir, no superior al 6,0 % en peso.

En consecuencia, se prefiere que el homopolímero de propileno (semicristalino) (H-PP) tenga una fracción soluble en xileno (XCS) inferior al 5,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 4,5, tal como en el intervalo de 1,0 a 3,5 % en peso.

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

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

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

- propileno y
- etileno y/o α-olefina C_4 a C_{12}.

El copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende, preferentemente consiste en, unidades derivables de (i) propileno y (ii) etileno y/o al menos otras α-olefinas C_4 a C_{12}, tales como la α-olefina C_4 a C_{10}, más preferentemente unidades derivables de (i) propileno y (ii) etileno y/o al menos otra α-olefina seleccionada del grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. El copolímero de propileno elastomérico (EC) puede contener adicionalmente unidades derivadas de un dieno conjugado, tal como butadieno, o un dieno no conjugado, sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno elastomérico (EC) consista en unidades derivables de (i) propileno y (ii) etileno y/o únicamente α-olefinas C_4 a C_{12}. Los dienos no conjugados adecuados, si se usan, incluyen dienos acíclicos de cadena lineal y cadena ramificada, tal como 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-octadieno, 5-metil-1, 4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, y los isómeros mixtos de dihidromirceno y dihidro-ocimeno, y dienos alicíclicos de un único anillo tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 4-vinil ciclohexeno, 1-alil-4-isopropilideno ciclohexano, 3-alil ciclopenteno, 4-ciclohexeno y 1-isopropenil-4-(4-butenil) ciclohexano.

En consecuencia, el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende al menos unidades derivables de propileno y etileno y puede comprender otras unidades derivables de una alfa-olefina adicional como se ha definido en el párrafo anterior. Sin embargo, es en particular preferido que el copolímero de propileno elastomérico (EC) comprende unidades únicamente derivables de propileno y etileno y opcionalmente un dieno conjugado, tal como butadieno, o un dieno no conjugado como se define en el párrafo anterior, tal como 1,4-hexadieno. Por tanto, se prefiere un polímero monomérico de un dieno no conjugado de etileno propileno (EPDM) y/o un caucho de etileno propileno (EPR) como copolímero de propileno elastomérico (EC), siendo este último el más preferido.

En la presente invención, el contenido de unidades derivables de propileno en el copolímero de propileno elastomérico (EP) es ampliamente igual al contenido de polipropileno detectable en la fracción soluble en xileno frío (XCS). En consecuencia, el contenido de comonómero, como el contenido de etileno, del copolímero de propileno elastomérico (EC) está comprendida en el intervalo de 30,0 a 60 % en moles, más preferentemente en el intervalo de 35,0 al 55,0 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo de 38,0 al 54,0 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo de 40,0 al 52,0 % en moles, basado en el copolímero de propileno elastomérico (EC).

Como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede producirse mezclando el polipropileno (semicristalino) (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EC). Sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produzca en un proceso de etapas secuenciales, usando reactores en configuración en serie y funcionando en diferentes condiciones de reacción. En consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de pesos moleculares y/o distribución de contenido de comonómero.

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

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

(a) polimerizar el propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o una α-olefina C_4 a C_{12} en un primer reactor (R1) obteniendo la primera fracción de polipropileno del polipropileno (semicristalino) (PP), preferentemente, dicha primera fracción de polipropileno es un homopolímero de propileno,
(b) transferir la primera fracción de polipropileno a un segundo reactor (R2),
(c) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicho propileno de la primera fracción de polipropileno y opcionalmente al menos un etileno y/o una α-olefina C_4 a C_{12} obteniendo por tanto la segunda fracción de polipropileno, preferentemente, dicha segunda fracción de polipropileno es un segundo homopolímero de propileno, dicha primera fracción de polipropileno y dicha segunda fracción de polipropileno forman el polipropileno (semicristalino) (PP), es decir, la matriz del copolímero de propileno heterofásico (HECO),
(d) transferir el polipropileno (semicristalino) (PP) de la etapa (c) a un tercer reactor (R3),
(e) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia del polipropileno (semicristalino) (PP) obtenido en la etapa (c) propileno y al menos un etileno y/o α-olefina C_4 a C_{12} obteniendo de esta forma una primera fracción de copolímero de propileno elastomérico, la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico se dispersa en el polipropileno (semicristalino) (PP),
(f) transferir el polipropileno (semicristalino) (PP) en el que se ha dispersado la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico a un cuarto reactor (R4), y
(g) polimerizar en el cuarto reactor (R4) y en presencia de la mezcla obtenida en la etapa (e) propileno y al menos un etileno y/o α-olefina C_4 a C_{12} obteniendo de esta forma la segunda fracción de propileno elastomérico, la primera y la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico forman conjuntamente el copolímero de propileno elastomérico (EC); el polipropileno (semicristalino) (PP) y el copolímero de propileno elastomérico (EC) forman el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Como es evidente, en el primer reactor (R1) se puede producir la segunda fracción de polipropileno y en el segundo reactor (R2) se puede obtener la primera fracción de polipropileno. Los mismo es cierto para la fase del copolímero de propileno elastomérico. En consecuencia, en el tercer reactor (R3), se puede producir la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico mientras que en el cuarto reactor (R4) se fabrica la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico.

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

La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en al menos dos, tal como tres o cuatro reactores conectados en serie. En consecuencia, el presente proceso comprende al menos un primer reactor (R1) y un segundo reactor (R2), más preferentemente un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), un tercer reactor (R3) y un cuarto reactor (R4). La expresión "reactor de polimerización" debe indicar que tiene lugar la polimerización principal. Por tanto, en el caso de que el proceso consista en cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso global comprenda, por ejemplo una etapa de polimerización previa en un reactor de prepolimerización. La expresión "consiste en" es solo una formulación cerrada a la vista de los reactores de polimerización principales.

el primer reactor de polimerización (R1) es preferentemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque agitado discontinuo simple o continuo o reactor de bucle que funcione en masa o suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos 60 % (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (en masa) (LR).

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

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

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

Por tanto, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR). En consecuencia, para el presente proceso, se usan al menos cuatro, preferentemente cuatro reactores de polimerización, concretamente un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), un primer reactor en fase gaseosa (GPR-1), un segundo reactor en fase gaseosa (GPR-2) y un tercer reactor en fase gaseosa (GPR-3) conectados en serie. Si fuera necesario antes del reactor de suspensión (SR), se coloca un reactor de prepolimerización.

En otra realización preferida, el primer reactor (R1) y el segundo reactor (R2) son reactores en suspensión (SR), tales como reactores de bucle (LR), mientras que el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son reactores en fase gaseosa (GPR). En consecuencia, para el presente proceso, se usan al menos cuatro, preferentemente cuatro reactores de polimerización, concretamente dos reactores en suspensión (SR), tales como dos reactores de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) conectados en serie. Si se necesita, antes del primer reactor en suspensión (SR) se coloca un reactor de prepolimerización.

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

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

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

- la temperatura se encuentra en el intervalo de 50 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, más preferentemente entre 68 y 95 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 2000 kPa a 8000 kPa (20 bares a 80 bares), preferentemente entre 4000 kPa y 7000 kPa (40 bares y 70 bares),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

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

- la temperatura se encuentra en el intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 2000 kPa a 8000 kPa (5 bares a 50 bares), preferentemente entre 4000 kPa y 7000 kPa (15 bares y 35 bares),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

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

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

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

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

Preferentemente, el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador, como se describe en detalle a continuación, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donante externo y opcionalmente un catalizador simultáneo.

En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como una polimerización de suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad minoritaria de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos en el anterior.

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

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 2000 a 10.000 kPa (20 a 100 bares), por ejemplo 3000 a 7000 kPa (30 a 70 bares).

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

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

El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción están comprendidos en los conocimientos del experto en la materia.

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

El procatalizador puede ser un procatalizador de Ziegler Natta "no ftálico" o un procatalizador de Ziegler Natta "ftálico". En primer lugar se describe el procatalizador de Ziegler Natta "no ftálico", posteriormente, el procatalizador de Ziegler-Natta "ftálico". El procatalizador de Ziegler Natta "no ftálico" comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, como titanio, un compuesto metálico del Grupo 2 (MC), como magnesio, y un donante interno (DI) que es un compuesto no ftálico, preferentemente un éster de ácido no ftálico, siendo aún más preferentemente un diéster de ácido dicarboxílico no ftálico como se describe con más detalle posteriormente. Por lo tanto, el procatalizador de Ziegler Natta "no ftálico" está totalmente exento de compuestos ftálicos no deseados.

Además, el procatalizador de Ziegler Natta "no ftálico" está exento de cualquier material de soporte externo, como

sílice o $MgCl_2$, sino que el catalizador está autosoportado.

El procatalizador de Ziegler Natta "no ftálico" se puede definir adicionalmente por la forma en que se obtiene. En consecuencia, el procatalizador de Ziegler Natta "no ftálico" se obtiene preferentemente mediante un proceso que comprende las etapas de

a)

a_1) proporcionar una solución de al menos un alcoxicompuesto metálico del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 (MC) y un alcohol (A) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;
o
a_2) una solución de al menos un alcoxicompuesto metálico del Grupo 2 (Ax ') que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 (MC) y una mezcla alcohólica del alcohol (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;
o
a_3) proporcionar una solución de una mezcla del alcoxicompuesto del Grupo 2 (Ax) y un alcoxicompuesto metálico del Grupo 2 (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 (MC) y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; y

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

y añadir un donante de electrones interno (DI) no ftálico en cualquier etapa anterior a la etapa c).

El donante interno (DI) o precursor del mismo se añade preferentemente a la solución de la etapa a).

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

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

En el método de precipitación se realiza la combinación de la solución de la etapa a) con al menos un compuesto de metal de transición (TC) en la etapa b) y toda la mezcla de reacción se mantiene al menos a 50 °C, más preferentemente en el intervalo de temperatura de 55 a 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 70 a 100 °C, para asegurar la precipitación completa del componente catalítico en forma de partículas sólidas (etapa c).

En el método de solidificación en emulsión, en la etapa b), la solución de la etapa a) se agrega normalmente a al menos un compuesto de metal de transición (TC) a una temperatura inferior, tal como de -10 a menos de 50 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene normalmente de -10 a menos de 40 °C, preferentemente de -5 to 30 °C. Las gotitas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición de procatalizador de Ziegler Natta "no ftálico" activo. La solidificación (etapa c) de las gotitas se realiza adecuadamente calentando la emulsión a una temperatura de 70 a 150 °C, preferentemente de 80 a 110 °C.

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

En una realización preferida, en la etapa a) se usa la solución de a_2) o a_3), es decir, una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

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

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

Los ejemplos ilustrativos de los alcoholes (A) son monoéteres de alcoholes dihídricos (monoéteres). Los alcoholes preferentes (A) son glicol C_2 a C_4 monoéteres, en donde los restos éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos preferentes son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxietanol, 2-hexiloxietanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol, con 2-(2-etilhexiloxi)etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, prefiriéndose particularmente el 3-butoxi-2-propanol.

Los alcoholes monohídricos ilustrativos (B) son de fórmula ROH, siendo R un resto alquilo C_6-C_{10} de cadena lineal o ramificada. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

Preferentemente, una mezcla de alcoxicompuestos de Mg (Ax) y (Bx) o la mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, se utiliza y se emplea en una relación molar de Bx:Ax o B:A de 8:1 a 2:1, más preferentemente de 5:1 a 3:1.

El alcoxicompuesto magnesio puede ser un producto de reacción de alcoholes, como se ha definido anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado de dialquilmagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoximagnesio y haluros de alquilmagnesio. Los grupos alquilo pueden ser grupos alquilo C_1-C_{20} iguales o diferentes, preferentemente alquilo C_2-C_{10}. Compuestos típicos de alquil-alcoximagnesio, cuando se usan, son butóxido de etilmagnesio, pentóxido de butilmagnesio, butóxido de octilmagnesio y octóxido de octilmagnesio. Preferentemente se usan los dialquilmagnesios. Los dialquilmagnesios más preferidos son butiloctilmagnesio o butiletilmagnesio.

También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar además del alcohol (A) y el alcohol (B) también con un alcohol polihídrico (C) de fórmula $R''(OH)_m$ para obtener dichos alcoxicompuestos de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferidos, si se usan, son alcoholes, en donde R'' es un resto hidrocarburo C_2 a C_{10} de cadena lineal, cíclico o ramificado, y m es un número entero de 2 a 6.

Los alcoxicompuestos de magnesio de la etapa a) se seleccionan así del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloximagnesios, haluros de alquiloximagnesio, haluros de ariloximagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, alcóxidos de arilmagnesio y arilóxidos de alquilmagnesio. Además, puede usarse una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

Los disolventes que se emplearán para la preparación del presente catalizador pueden seleccionarse entre hidrocarburos de cadenas lineales aromáticas y alifáticas, ramificados y cíclicos con de 5 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 5 a 12 átomos de carbono, o sus mezclas. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Son particularmente preferidos hexanos y pentanos.

El compuesto de Mg se proporciona de forma típica como una solución de 10 al 50 % en peso como se ha indicado anteriormente. El compuesto de Mg comercialmente disponible típico, especialmente las soluciones de dialquilmagnesio, son soluciones de 20 al 40 % en peso en tolueno o heptanos.

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

El compuesto de metal de transición del Grupo 4 al 6 es preferentemente un compuesto de titanio, con máxima preferencia un haluro de titanio, del tipo $TiCl_4$.

El donante interno (DI) usado en la preparación del catalizador usado en la presente invención se selecciona preferentemente de (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos. Los donantes especialmente preferentes son diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualesquiera derivados y/o mezclas de los mismos. Los ejemplos preferidos son, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, más preferentemente citraconatos.

En el método de emulsión, el sistema bifásico líquido-líquido puede formarse mediante agitación simple y opcionalmente agregando disolventes y aditivos (adicionales), tales como el agente minimizador de turbulencias (TMA) y/o agentes emulgentes y/o estabilizadores de emulsión, tales como tensioactivos, que se usan de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilizar la emulsión. Preferentemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Son particularmente preferidos (met)acrilatos C_{12} a C_{20} no ramificados tales como polimetacrilato de hexadecilo y polimetacrilato de octadecilo y mezclas de los mismos. El agente minimizador de turbulencias (TMA), si se usa, se selecciona preferentemente de polímeros de α-olefina de monómeros de α-olefina de 6 a 20 átomos de carbono, como polioctено, polinoneno, polideceno, poliundeceno o polidodeceno o mezclas de los mismos. Lo más preferentemente es polideceno.

El producto sólido en forma de partículas obtenido por el método de precipitación o de solidificación en emulsión puede lavarse al menos una vez, preferentemente al menos dos veces, con máxima preferencia al menos tres veces con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferentemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador puede secarse adicionalmente, como por evaporación o lavado con nitrógeno, o puede convertirse en un líquido aceitoso sin ninguna etapa de secado.

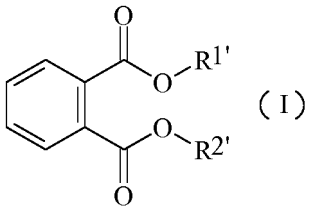
El procatalizador de Ziegler Natta "no ftálico" obtenido finalmente está deseablemente en forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaño medio de partícula de 5 a 200 µm, preferentemente de 10 a 100. Las

partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área superficial inferior a 20 g/m^2, más preferentemente inferior a 10 g/m^2. Normalmente, la cantidad de Ti es de 1 al 6 % en peso, Mg de 10 al 20 % en peso y donante de 10 al 40 % en peso de la composición de catalizador.

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

El procatalizador de Ziegler Natta "ftálico" se prepara

a) haciendo reaccionar un pulverizador cristalizado o un aducto de emulsión solidificado de $MgCl_2$ y un alcohol C_1-C_2 con $TiCl_4$
b) haciendo reaccionar el producto de la etapa a) con un dialquilftalato de fórmula (I)



(I)

en donde $R^{1'}$ y $R^{2'}$ son independientemente al menos un alquilo C_5
en condiciones donde tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol C_1 a C_2 y dicho dialquilftalato de fórmula (I) para formar el donante interno
c) lavando el producto de la etapa b) o
d) haciendo reaccionar opcionalmente el producto de la etapa c) con más cantidad de $TiCl_4$.

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

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

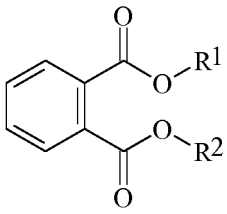
El aducto, que primero se funde y después se pulveriza cristalizado o solidificado en emulsión, se utiliza como transportador del catalizador.

En la etapa siguiente, el aducto cristalizado o solidificado en emulsión pulverizado de fórmula $MgCl_2$*nROH, en la que R es metilo o etilo, preferentemente etilo, y n es de 1 a 6, se pone en contacto con $TiCl_4$ para formar un transportador titanado, seguido por las etapas de

- añadir dicho transportador titanado

  (i) un dialquilftalato de fórmula (I) siendo $R^{1'}$ y $R^{2'}$ independientemente al menos un alquilo C5, tal como al menos un alquilo C_8 o, preferentemente
  (i) un dialquilftalato de fórmula (I) siendo $R^{1'}$ y $R^{2'}$ iguales y siendo al menos un alquilo C5, como al menos un alquilo C5,
  o más preferentemente
  (iii) un dialquilftalato de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste de propilhexilftalato (PrHP), dioctilftalato (DOP), di-isodecilftalato (DIDP) y ditridecilftalato (DTDP), aún más preferentemente el dialquilftalato de fórmula (I) es un dioctilftalato (DOP), como di-iso-octilftalato o dietilhexilftalato, en particular dietilhexilftalato,

  para formar un primer producto,
- someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir a una temperatura mayor de 100 °C, preferentemente entre 100 y 150 °C, más preferentemente entre 130 y 150 °C, de forma que dicho metanol o etanol se transesterifica con dichos grupos éster de dicho dialquilftalato de fórmula (I) para formar preferiblemente al menos un 80 % en moles, más preferentemente un 90 % en moles, con máxima preferencia un 95 % en moles, de un dialquilftalato de fórmula (II)



(II)

siendo R^1 y R^2 metilo o etilo, preferiblemente etilo, siendo el dialquilftalato de fórmula (II) un donante interno y

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

El aducto de fórmula $MgCl_2$*nTROH, en la que R es metilo o etilo. y n es de 1 a 6, en una realización preferida, se funde y después el fundido se inyecta preferentemente en forma de gas en un disolvente enfriado o en un gas enfriado, mediante lo cual, el aducto cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, como se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

Este aducto cristalizado preferentemente se utiliza como el transportador del catalizador y se hace reaccionar con el procatalizador útil en la presente invención, como se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

Puesto que el residuo del catalizador se elimina mediante extracción, se obtiene un aducto del transportador titanizado y el donante interno, en que se ha cambiado el grupo que deriva del éster de alcohol.

Si queda suficiente cantidad de titanio sobre el transportador, actuará como un elemento activo del procatalizador.

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

Preferentemente, el procatalizador de Ziegler Natta "ftálico" utilizado de acuerdo con la invención contiene como máximo un 2,5 % en peso de titanio, preferentemente como máximo un 2,2 % % en peso y más preferentemente como máximo un 2,0 % en peso. Su contenido de donante está preferentemente comprendido entre 4 y 12 % en peso y más preferentemente entre 6 y 10 % en peso.

Más preferentemente, el procatalizador de Ziegler Natta "ftálico" utilizado de acuerdo con la invención se ha producido usando etanol como el alcohol y dioctilftalato (DOP) como el dialquilftalato de fórmula (I), proporcionando ftalato de dietilo (DEP) como el compuesto donante interno.

Aún más preferentemente, el procatalizador de Ziegler Natta "ftálico" utilizado de acuerdo con la invención es el catalizador descrito en la sección de ejemplos; especialmente con el uso de dioctilftalato como el dialquilftalato de fórmula (I).

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

En consecuencia, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste en trialquilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA, cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.

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

$$Si(OCH_3)_2R_2^5 \qquad \text{(IIIa)}$$

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

Se prefiere en particular que R^5 se seleccione del grupo que consiste de isopropilo, isobutilo, isopentilo, *terc*-butilo, *terc*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

La fórmula (IIIb) se define por

$$Si(OCH_2CH_3)_3(NR^xR^y) \qquad \text{(IIB)}$$

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

carbono.

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

Más preferentemente, ambos R^x y R^y son iguales, aún más preferentemente ambos R^x y R^y son un grupo etilo.

Más preferentemente, el donante externo es de fórmula (IIIa), tal como diciclopentil dimetoxi silano [$Si(OCH_3)_2(ciclopentil)_2$], diisopropil dimetoxi silano [$Si(OCH_3)_2(CH(CH_3)_2)_2$].

Con máxima preferencia, el donante externo es diciclopentil dimetoxi silano [$Si(OCH_3)_2(ciclopentil)_2$].

En una realización adicional, el procatalizador de Ziegler-Natta puede modificarse mediante la polimerización de un compuesto de vinilo en presencia del sistema de catalizador, que comprende el procatalizador de Ziegler Natta especial (componente (i)), un donante externo (componente (iii) opcionalmente un catalizador simultáneo (componente (iii)), compuesto de vinilo que tiene la fórmula:

$$CH_2=CH-CHR^3R^4$$

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

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

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

Si el material base de polipropileno (PBM) es un homopolímero de propileno (hPP), el homopolímero de propileno (hPP) se entiende ampliamente y, por tanto, cubre también realizaciones donde se mezclan diferentes polímeros. De manera precisa, la expresión "homopolímero de propileno (hPP)" puede también cubrir realizaciones en las que dos o más, tal como tres, homopolímeros de propileno se mezclan que difieren en su índice de fluidez. En consecuencia, en una realización, la expresión "homopolímero de propileno (hPP)" cubre solo un homopolímero de propileno con un índice de fluidez específico, preferentemente en el intervalo que se define a continuación. En otra realización, la expresión "homopolímero de propileno (hPP)" significa una mezcla de dos o tres, preferiblemente dos, homopolímeros de propileno, que difieren en su índice de fluidez. Preferentemente, los dos o tres homopolímeros de propileno tienen un índice de fluidez comprendido en el intervalo que se define a continuación. De acuerdo con la presente invención, el índice de fluidez difiere para cada uno de ellos si la diferencia entre los índices de fluidez MFR_2 (230 °C) de dos homopolímeros de propileno es al menos 5 g/10 min, preferentemente al menos 10 g/10 min, tal como al menos 15 g/10 min.

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

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

El homopolímero de propileno (hPP) es preferentemente un homopolímero de propileno isotáctico. En consecuencia, se aprecia que el homopolímero de propileno (hPP) tiene una concentración de elemento pentavalente bastante elevada, es decir, mayor del 90 % en moles, más preferentemente mayor del 92 % en moles, aún más preferentemente mayor del 93 % en moles y aún más preferentemente mayor del 95 % en moles, tal como mayor del 99 % en moles.

Preferentemente, el homopolímero de propileno (hPP) tiene una temperatura de fusión Tm medida según la norma ISO 11357-3 de al menos 150 °C, más preferentemente de al menos 155 °C, más preferentemente en el intervalo de 150 a 168 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 155 a 167 °C y con máxima preferencia en el intervalo de 160 a 167 °C.

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

De forma adicional o alternativa, el homopolímero de propileno (hPP) tiene una densidad en el intervalo de 850 a 1000 kg/cm^3, más preferentemente en el intervalo de 875 a 950 kg/m^3, aún más preferentemente en el intervalo de 890 a 925 mm^3.

En una realización, el homopolímero de propileno (hPP) tiene una resistencia al impacto con entalladura Charpy a 23 °C ISO 179-1eA en el intervalo de 0,5 a 10,0 kJ/m^2, preferentemente de 0,6 a 8,0 kJ/m^2 y con máxima preferencia de 0,8 a 5,0 kJ/m^2.

El homopolímero de propileno (H-PP) adecuado para el material compuesto de la invención está disponible de una amplia diversidad de fuentes comerciales y se puede producir de forma conocida en la técnica. Por ejemplo, el homopolímero de propileno (hPP) se puede producir en presencia de un catalizador de sitio único o de un catalizador de Ziegler-Natta, prefiriéndose este último.

La polimerización del homopolímero de propileno (hPP) puede ser una polimerización a granel, preferentemente realizado en lo que se denomina un reactor de bucle. Como alternativa, la polimerización del homopolímero de propileno (hPP) es una polimerización en dos etapas o más realizado en una combinación de un reactor de bucle que funciona en fase de suspensión y uno o más reactores de fase gaseosa tal como se aplica, por ejemplo, en el proceso de polipropileno Borstar®.

Preferentemente, en el proceso para producir el homopolímero de propileno (hPP) como se ha definido anteriormente, las condiciones de la etapa del reactor de granel pueden ser de la siguiente forma:

- la temperatura se encuentra en el intervalo de 40 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, de 70 a 90 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 2000 kPa a 8000 kPa (20 bares a 80 bares), preferentemente entre 3000 kPa a 60.000 kPa (30 bares y 60 bares),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

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

- la temperatura se encuentra en el intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 2000 kPa a 8000 kPa (5 bares a 50 bares), preferentemente entre 4000 kPa y 7000 kPa (15 bares y 35 bares),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

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

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

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

En consecuencia, el proceso como se ha analizado anteriormente se lleva a cabo usando un catalizador de Ziegler Natta, en particular, un catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento (también denominado tipo de cuarta o quinta generación, para diferenciarlo de los catalizadores de Ziegler-Natta de bajo rendimiento, también denominados de segunda generación). Un catalizador de Ziegler-Natta adecuado para su uso de acuerdo con la presente invención comprende un componente de catalizador, un componente de cocatalizador, y al menos un donante de electrones (donante de electrones interno y/o externo, preferentemente al menos un donante externo). Preferentemente, el componente de catalizador es un componente de catalizador de tipo Ti-Mg y, de forma típica, el cocatalizador es un compuesto de tipo Al-alquilo. Los catalizadores adecuados se divulgan, en particular, en los documentos US 5.234.879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843.

Los donantes externos preferidos son los donantes conocidos de tipo silano, tal como diciclopentil dimetoxisilano, dietilaminotrietoxisilano o ciclohexilmetildimetoxisilano.

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

$CH_2=CH-CHR^3R^4$

en donde R^3 y R^4 juntos fornan una anillos de 5 o 6 miembros saturado, insaturado o aromático o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. El catalizador así modificado se utiliza, si se desea, en la preparación del homopolímero de propileno (hPP) para realizar la α-nucleación del polímero, la composición (Co) y, por tanto, el artículo moldeado total (tecnología BNT).

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

La fibra a base de celulosa (CF)

El material compuesto de la presente invención debe comprender fibra a base de celulosa (CF). La fibra a base de celulosa (CF) puede estar reforzado (elevada relación de aspecto) con fibra o estar no reforzado (baja relación de aspecto). La relación de aspecto se define como el cociente entre la longitud y el diámetro eficaz de la partícula de fibra. Preferentemente, la fibra a base de celulosa (CF) tiene una relación de aspecto en el intervalo de 2,0 a 13,0, más preferentemente en el intervalo de 2,5 a 7,0, aún más preferentemente en el intervalo de 3,0 a 5,0.

Preferentemente, la fibra a base de celulosa (CF) tiene un diámetro momentáneo en volumen (D[4,3]) entre 1 y 1200 µm, más preferentemente entre 40 y 1 000 µm, aún más preferentemente entre 100 y 600 µm.

La celulosa se puede derivar de cualquier fuente, incluido madera/bosque y subproductos agrícolas. Por consiguiente, la fibra a base de celulosa (CF) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en madera, lino, cáñamo, yute, paja, arroz, cartón, cartulina, papel, pulpa, celulosa bruta, celulosa, acetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato de celulosa, propionato acetato de celulosa, butirato acetato de celulosa, nitrocelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, etil metil celulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa (CMC), y cualesquiera mezclas de los mismos. La fibra a base de celulosa (CF) se selecciona en particular del grupo que consiste en madera granulada, papel, pulpa, celulosa bruta y celulosa. Más preferentemente, la fibra a base de celulosa (CF) es madera granulada.

La fibra a base de polímero (PF)

El material compuesto de la presente invención debe comprender una fibra a base de polímero (PF) que tiene una temperatura de fusión de ≥ 210 °C.

Se aprecia que la fibra a base de polímero (PF) transmite, de forma típica, una elongación de rotura y/o una resistencia al impacto mejoradas del material compuesto de la presente invención, especialmente en comparación con un material compuesto que comprende una fibra a base de celulosa (CF) como el único material de fibra de refuerzo.

La expresión "fibra a base de polímero (PF)" en el significado de la presente solicitud se refiere a una fibra que no es a base de celulosa. Esto es, la fibra a base de polímero (PF) difiere de la fibra a base de celulosa (CF). Adicionalmente, la expresión "fibra a base de polímero (PF)" en el significado de la presente solicitud se refiere a una fibra que no es un polipropileno, tal como la fibra de polipropileno.

Es un requisito específico que la fibra a base de polímero (PF) tenga una temperatura de fusión Tm de ≥ 210 °C. Preferentemente, la fibra a base de polímero (PF) tiene una temperatura de fusión Tm en el intervalo de 210 a 350 °C, más preferentemente en el intervalo de 210 a 300 °C.

Por lo tanto, la temperatura de fusión Tm según la norma ISO 11357-3 de la fibra a base de polímero (PF) es ≥ 42 °C, preferentemente de 42 a 200 °C, superior a la temperatura de fusión Tm según la norma ISO 11357-3 del material base de polipropileno. Más preferentemente, la temperatura de fusión Tm según la norma ISO 11357-3 de la fibra a base de polímero (PF) es ≥ 50 °C, aún más preferentemente de 50 a 200 °C y con máxima preferencia de 50 a 180 °C, por ejemplo, de 50 a 120 °C, superior a la temperatura de fusión Tm según la norma ISO 11357-3 del material base de polipropileno.

En una realización, la fibra a base de polímero (PF) tiene una longitud de fibra promedio de 0,2 a 20 mm y con máxima preferencia de 0,5 a 20 mm.

De forma adicional o alternativa, la fibra a base de polímero (PF) tiene un diámetro promedio de 10 a 30 µm, preferentemente de 12 a 28 µm.

En una realización, la fibra a base de polímero (CF) tiene una tenacidad de al menos 3,0 cN/dtex hasta 17 cN/dtex y, con máxima preferencia, de al menos 4,0 cN/dtex hasta 17 cN/dtex.

De forma adicional o alternativa, la fibra a base de polímero (CF) tiene preferentemente un módulo de Young en el intervalo de 3,0 a 35 N/tex y con máxima preferencia en el intervalo de 3,0 a 30 N/tex (ISO 5079).

Por ejemplo, la fibra a base de polímero (CF) se selecciona de una fibra de poli(alcohol vinílico) (PVA), una fibra de tereftalato de polietileno (PET), una fibra de poliamida (PA) y mezclas de las mismas. Preferentemente, la fibra a base de polímero (CF) es una fibra de tereftalato de polietileno (PET) o una fibra de poli(alcohol vinílico) (PVA). Con máxima preferencia, la fibra a base de polímero (CF) es una fibra de tereftalato de polietileno (PET).

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

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

El PVA usado en la fabricación de las fibras tiene generalmente un grado de polimerización no inferior a 1 000, preferentemente no inferior a 1200 y más preferentemente no inferior a 1 500. Con máxima preferencia, el PVA tiene un grado de polimerización de aproximadamente 1 700, por ejemplo, de 1 500 hasta 2 000. El grado de hidrólisis del acetato de vinilo es generalmente al menos un 99 mol%.

Las propiedades mecánicas de las fibras de PVA varían dependiendo de las condiciones de fabricación de la fibra, tales como el proceso de hilatura, proceso de trefilado, y condiciones de acetalización, y las condiciones de fabricación de la materia prima de PVA.

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

Las fibras de PVA se caracterizan por una elevada resistencia, baja elongación y elevado módulo. Las fibras de PVA adecuadas tienen, preferentemente, una tenacidad de 3,0 cN/dtex a 17,0 cN/dtex, más preferentemente de 4,0 cN/dtex a 17,0 cN/dtex, aún más preferentemente de 6,0 cN/dtex a 14.0 cN/dtex y con máxima preferencia de 7,0 cN/dtex a 13,0 cN/dtex.

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

Las fibras de PVA que son adecuadas para la presente invención tienen una longitud de fibra promedio de 0,2 a 20 mm y con máxima preferencia de 0,5 a 20 mm.

El diámetro promedio de la fibra de las fibras de PVA adecuadas está comprendido en el intervalo de 10 a 30 µm, preferentemente en el intervalo de 12 a 28 µm, más preferentemente en el intervalo de 12 a 24 µm, aún más preferentemente en el intervalo de 12 a 20 µm y con máxima preferencia en el intervalo de 12 a 18 µm.

En una realización, Las fibras de PVA tienen una densidad en el intervalo de 1 100 a 1 400 kg/m^3, preferentemente en el intervalo de 1 200 a 1 400 kg/m^3.

Las fibras de PVA que son adecuadas para la presente invención reciben además un tratamiento superficial con lo que se denomina un agente de apresto. Esto se puede llevar a cabo utilizando métodos conocidos, tales como, por ejemplo, sumergir las fibras en un tanque en el que se introduce un agente de apresto, pinzarse y después secarse en un horno de aire caliente, o con un rodillo caliente o una placa caliente.

Los ejemplos de agentes de dimensionamiento incluyen resina de poliolefina, resina de poliuretano, resina de poliéster, resina acrílica, resina epoxi, almidón, aceite vegetal, poliolefina modificada. La cantidad del agente de apresto relacionado con las fibras de poli(alcohol vinílico) está comprendida en el conocimiento habitual del experto en la materia y puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0,1 a 10 partes en peso del agente de apresto con respecto a 100 partes en peso de la fibra de poli(alcohol vinílico).

Se puede incorporar un agente de tratamiento de superficie al agente de apresto para mejorar la humectabilidad o la adhesividad entre las fibras de poli(alcohol vinílico) y la composición de polipropileno.

Los ejemplos del agente de tratamiento de superficie incluyen agentes de acoplamiento de silano, agentes de acoplamiento de titanato, agentes de acoplamiento de aluminio, agentes de acoplamiento de cromo, agentes de acoplamiento de circonio, agentes de acoplamiento de borano, y son preferidos los agentes de acoplamiento de silano

o titanato y, más preferentemente, los agentes de acoplamiento de silano.

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

Las fibras de PET se caracterizan por una elevada resistencia, baja elongación y elevado módulo. Las fibras de PET adecuadas tienen, preferentemente, una tenacidad de 3,0 cN/dtex a 17,0 cN/dtex, más preferentemente de 3,0 cN/dtex a 13,0 cN/dtex, aún más preferentemente de 4,0 cN/dtex a 11.0 cN/dtex y con máxima preferencia de 5,0 cN/dtex a 9,0 cN/dtex.

Adicionalmente, dichas fibras de PET tienen preferentemente un módulo de Young en el intervalo de 3,0 a 35 N/tex, preferentemente en el intervalo de 3,0 a 17 N/tex, más preferentemente en el intervalo de 5,0 a 15 N/tex y con máxima preferencia en el intervalo de 6 a 12 N/tex (ISO 5079).

Las fibras de PET que son adecuadas para la presente invención tienen una longitud de fibra promedio de 0,2 a 20 mm y con máxima preferencia de 0,5 a 20 mm.

El diámetro promedio de la fibra de las fibras de PET adecuadas está comprendido en el intervalo de 10 a 30 µm, preferentemente en el intervalo de 12 a 28 µm, y con máxima preferencia en el intervalo de 12 a 26 µm.

En una realización, Las fibras de PET tienen una densidad en el intervalo de 1 100 a 1 400 kg/m^3, preferentemente en el intervalo de 1 200 a 1 400 kg/m^3.

Promotor de adhesión (AP)

Para mejorar la compatibilidad entre el material base de polipropileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) o el homopolímero de propileno (hPP), y la fibra a base de celulosa (CF) y la fibra a base de polímero (PF), se puede usar un promotor de la adhesión (AP).

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

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

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

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

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

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

Las cantidades de grupos que derivan de grupos polares, por ejemplo, anhídrido maleico, en el polímero modificado, tal como el polipropileno modificado, son preferentemente de 0,1 al 5,0 % en peso, más preferentemente de 0,2 al 5,0 % en peso, y con máxima preferencia de 0,3 al 4,0 % en peso, tal como de 0,4 al 3,0 % en peso, basado el peso total del polímero modificado polar.

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

En una realización, el promotor de la adhesión (AP) es un copolímero modificado (aleatorio) de propileno que contiene grupos polares como se ha definido anteriormente. En una realización específica, el promotor de la adhesión (AP) es un copolímero modificado (aleatorio) de propileno injertado con anhídrido maleico. Por tanto, en una realización preferida específica, el promotor de la adhesión (AP) es un copolímero (aleatorio) de propileno etileno injertado con anhídrido maleico, más preferentemente, en donde el contenido de etileno basado en la cantidad total del copolímero

aleatorio de propileno etileno está en el intervalo de 1,0 a 8,0 % en peso, más preferentemente, en el intervalo de 1,5 a 7,0 % en peso.

Las cantidades necesarias de grupos que derivan de grupos polares en el copolímero modificado polar (aleatorio) de propileno o en el homopolímero de propileno modificado son preferentemente de 0,1 al 5,0 % en peso, más preferentemente de 0,2 al 5,0 % en peso, y con máxima preferencia de 0,3 al 4,0 % en peso, tal como de 0,4 al 3,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero modificado polar (aleatorio) de propileno.

Los valores preferidos del índice de fluidez MFR_2 (190 °C; 2,1 kg) medidos según la norma ISO 1133 para el promotor de la adhesión (AP) son de 1,0 a 500,0 g/10 min, como en el intervalo de 1,0 a 150,0 g/10 min. Por ejemplo, el índice de fluidez MFR_2 (190 °C; 2,1 kg) medidos según la norma ISO 1133 para el promotor de la adhesión (AP) son de 10,0 a 100,0 g/10 min, análogamente en el intervalo de 10,0 a 50,0 g/10 min.

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

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

Los agentes de nucleación alfa (NU)

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

El material compuesto puede contener un agente de nucleación alfa (NU). Incluso más preferido, la presente invención está exenta de agentes de nucleación beta. En consecuencia, el agente de nucleación (NU) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en

(i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato sódico o *terc*-butil benzoato de aluminio, y
(ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo 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)metilen]-nonitol, y
(iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis (4, 6,-di-*terc*-butilfenil)fosfato de sodio o aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato], y
(iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, y
(v) mezclas de los mismos.

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

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

Los aditivos (A)

El material compuesto de la presente invención puede comprender aditivos (A). Los aditivos típicos son secuestrantes de ácidos, antioxidantes, colorantes, fotoestabilizantes, plastificantes, agentes de deslizamiento, agentes antirayado, agentes dispersantes, adyuvantes de procesamiento, lubricantes y pigmentos.

Tales aditivos comercialmente disponibles y, por ejemplo, descritos en el documento "Plastic Additives Handbook", 6ª edición, 2009, de Hans Zweifel (páginas 1141 a 1190).

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

Preferentemente, el material compuesto no comprende (a) uno o más polímeros diferentes al uno o más polímeros comprendidos en el material compuesto, es decir, el material base de polipropileno, la fibra a base de celulosa (CF), fibra a base de polímero (PF) y el promotor de la adhesión opcional (AP), en una cantidad superior al 10 % en peso, preferentemente que supere el 5 % en peso, basado en el peso del material compuesto. Si hay un polímero adicional presente, dicho polímero es normalmente un material transportador polimérico (PCM) para los aditivos (A).

Se aprecia que el material compuesto comprende un material transportador polimérico (PCM) en una cantidad no

superior al 10,0 % en peso, preferentemente en una cantidad no superior al 5,0 % en peso, más preferentemente en una cantidad no superior al 2,5 % en peso, como en el intervalo de 1,0 a 10,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de 1,0 al 5,0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,0 al 2,5 % en peso, basado en el peso total del material compuesto.

El material transportador polimérico (PCM) es un polímero transportador para los aditivos (A) que garantiza una distribución uniforme en el material compuesto. El material transportador polimérico (PCM) no está limitado a un polímero concreto. El material transportador polimérico (PCM) puede ser un homopolímero de etileno, copolímero de etileno obtenido a partir de etileno y comonómero de α-olefina, tal como comonómero de α-olefina C_3 a C_8, homopolímero de propileno y/o copolímero de propileno obtenido a partir de propileno y comonómero de α-olefina, tal como etileno y/o comonómero de α-olefina C_4 a C_8.

Según una realización preferida, el material transportador polimérico es un homopolímero de polipropileno.

El proceso

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

a) proporcionar un material base de polipropileno (PBM),
b) proporcionar una fibra a base de celulosa (CF),
c) proporcionar una fibra a base de polímero (PF),
d) fundir por soplado la fibra a base de celulosa (CF) de la etapa b) con el material base de polipropileno (PBM) de la etapa a) para obtener una un material base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa,
e) impregnar la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) con el material base de polipropileno (PBM) de la etapa a) para obtener una un material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero,
f) combinar el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa obtenido en la etapa d) y el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero obtenido en la etapa e), y
g) moldear por inyección la combinación obtenida en la etapa f),

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

Con respecto a la definición del material base de polipropileno (PBM), la fibra a base de celulosa (CF), la fibra a base de polímero (PF) y las realizaciones preferidas de las mismas, se hace referencia adicional a la redacción anteriormente proporcionada cuando se analizan los detalles técnicos del material compuesto de la presente invención.

Por lo tanto, en una realización, el material compuesto tiene un valor de elongación a la rotura comprendido en el intervalo de 2,5 al 7,5 %, comprendiendo el material compuesto

a) de 25 al 92,5 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material base de polipropileno (PBM) que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min, en donde el material base de polipropileno (PBM) es

i) un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un polipropileno (semicristalino) como matriz en la cual se dispersa el copolímero de propileno elastomérico (EC); o
ii) un homopolímero de propileno (hPP); y

b) de 5 al 50 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra a base de celulosa (CF); y
c) de 2,5 al 25 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra a base de polímero (PF) que tiene una temperatura de fusión de ≥ 210 °C,

en donde la relación de peso entre la fibra a base de celulosa (CF) y la fibra a base de polímero (PF) [(CF)/(PF)] está comprendida en el intervalo de 2,0 a 20,0; se puede obtener mediante un proceso que comprende las etapas de:

a) proporcionar un material base de polipropileno (PBM),
b) proporcionar una fibra a base de celulosa (CF),
c) proporcionar una fibra a base de polímero (PF),
d) fundir por soplado la fibra a base de celulosa (CF) de la etapa b) con el material base de polipropileno (PBM) de la etapa a) para obtener una un material base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa,
e) impregnar la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) con el material base de polipropileno (PBM) de la etapa a) para obtener una un material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero,
f) combinar el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa obtenido en la etapa d) y el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero obtenido en la etapa e), y
g) moldear por inyección la combinación obtenida en la etapa f),

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

Se prefiere que la etapa de proceso d) se lleve a cabo por extrusión. En particular, se observa que la etapa de proceso d) se puede llevar a cabo por cualquier método de extrusión bien conocido y habitualmente utilizado en la técnica del material compuesto. Por ejemplo, la etapa de proceso d) se lleva a cabo en una extrusora de doble husillo con un perfil de temperatura comprendido entre 170 y 210 °C.

Se apreciarán que la etapa de proceso e) se lleva a cabo por pultrusión. En particular, se observa que la etapa de proceso e) se puede llevar a cabo por cualquier proceso de pultrusión bien conocido y habitualmente utilizado en la técnica del material compuesto. Por ejemplo, la etapa de proceso e) se lleva a cabo en un proceso de pultrusión con un perfil de temperatura comprendido entre 140 y 210 °C.

Preferentemente, la etapa de proceso e) se lleva a cabo en que la fibra a base de polímero (PF) se impregna con el material base de polipropileno (PBM) en un proceso de pultrusión y, después, las hebras obtenidas se cortan en un peletizador a longitudes específicas.

En una realización, la etapa proceso e) comprende impregnar y revestir la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) con el material base de polipropileno (PBM) de la etapa a). Se aprecia que la impregnación y el revestimiento se pueden llevar a cabo con el mismo material base de polipropileno (PBM) u otro diferente. Esto es, la impregnación y el revestimiento de la etapa e) se pueden llevar a cabo con el mismo copolímero de propileno heterofásico (HECO) o homopolímero de propileno (hPP). Como alternativa, la impregnación y el revestimiento de la etapa e) se pueden llevar a cabo con distinto copolímero de propileno heterofásico (HECO) o homopolímero de propileno (hPP). En una realización, la impregnación y el revestimiento de la etapa e) se llevan a cabo en que un copolímero de propileno heterofásico (HECO) se usa como el material base de polipropileno (PBM) para impregnación, y en que un homopolímero de propileno (hPP) se usa como el material base de polipropileno (PBM) para revestimiento o viceversa.

Si la etapa proceso e) comprende impregnar y revestir la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) con el material base de polipropileno (PBM) de la etapa a), la impregnación se realiza preferentemente antes del revestimiento. Se prefiere que la cantidad del polímero de impregnación, es decir, el material base de polipropileno (PBM), esté por debajo de la cantidad del polímero de revestimiento, es decir, el material base de polipropileno (PBM).

Detalles adicionales sobre el proceso de pultrusión se divulgan en el documento EP 1364760 B1, cuyo contenido se incorpora de esta forma por referencia en la presente solicitud.

Por lo tanto, la etapa de proceso e) se lleva a cabo preferentemente en que la fibra a base de polímero (PF) se impregna y se reviste con el material base de polipropileno (PBM) en un proceso de pultrusión y, después, las hebras obtenidas se cortan en un peletizador a longitudes específicas.

Por ejemplo, se aprecia que la etapa de proceso d) se lleve a cabo por extrusión, preferentemente en una extrusora de doble husillo, y la etapa de proceso e) se lleva a cabo mediante pultrusión.

La pultrusión de la etapa de proceso e) tiene la ventaja de que las fibras de disponen normalmente paralelas en los gránulos obtenidos en la etapa de proceso e), preferentemente, todas las fibras de los gránulos obtenidos en la etapa de proceso e) tienen la misma longitud.

Debe observarse que el material base de polipropileno (PBM) usado en las etapas de proceso d) y e) pueden ser iguales o diferentes. Esto es, las etapas de proceso d) y e) se pueden llevar a cabo con el mismo copolímero de propileno heterofásico (HECO) o homopolímero de propileno (hPP). Como alternativa, las etapas de proceso d) y e) se pueden llevar a cabo con distinto copolímero de propileno heterofásico (HECO) o homopolímero de propileno (hPP). En una realización, las etapas de proceso d) y e) se llevan a cabo en que un copolímero de propileno heterofásico (HECO) se usa como el material base de polipropileno (PBM) en la etapa d) y en que un homopolímero de propileno (hPP) se usa como el material base de polipropileno (PBM) en la etapa de proceso e) o viceversa.

Para obtener un material compuesto que tenga una resistencia al impacto excepcionalmente buena, se prefiere que la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) se proporcione de forma continua, por ejemplo, en forma de una bobina sin fin. A diferencia de esto, la fibra a base de celulosa (CF) se proporcionan preferentemente en forma de fibra cortada con la dimensión deseada.

Preferentemente, en la impregnación de la etapa e) la fibra a base de polímero (PF) en forma continua, por ejemplo, en forma de una bobina sin fin, se impregna con el material base de polipropileno (PBM) formando así una hebra de un material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero y posteriormente la hebra se corta en gránulos.

Se aprecia que la provisión de la fibra a base de polímero (PF) en forma continua, por ejemplo, en forma de una bobina sin fin, en la impregnación de la etapa e) tiene la ventaja de que se obtienen gránulos que tienen un contenido de fibra de 2 al 30 % en volumen y donde los gránulos -en una vista en sección transversal- tiene una estructura bicapa,

preferentemente una estructura de núcleo-envoltura, donde la capa interna está comprendida por la fibra a base de polímero (PF) que está impregnada con el material base de polipropileno (PBM).

En una realización, los gránulos obtenidos en la etapa de proceso e) tienen preferentemente una longitud promedio de 2,0 a 20 mm, preferentemente de 2,5 a 20 mm y con máxima preferencia de 3,5 a 20 mm. Puesto que la longitud del gránulo corresponde a la longitud de la fibra a base de polímero (PF) en los aglomerados obtenidos en la etapa de proceso e), las fibras a base de polímero (PF) en los aglomerados tienen una longitud de fibra promedio de 2,0 a 20 mm, preferentemente de 2,5 a 20 mm y con máxima preferencia de 3,5 a 20 mm.

Por ejemplo, las fibras de PVA de los aglomerados obtenidos en la etapa de proceso e) tienen una longitud de fibra promedio de 2,0 a 20 mm, preferentemente de 2,5 a 19 mm, más preferentemente de 3,0 a 18 mm y con máxima preferencia de 3,5 a 17 mm. Las fibras de PVA de los aglomerados obtenidos en la etapa de proceso e) tienen preferentemente una longitud de fibra promedio de 2,0 a 20 mm, preferentemente de 2,5 a 19 mm, más preferentemente de 3,0 a 18 mm y con máxima preferencia de 3,5 a 17 mm.

Preferentemente, las fibras a base de polímero (PF) de los aglomerados obtenidos en la etapa de proceso e) tienen una relación de aspecto en el intervalo de 100,0 a 2 000,0.

Por lo tanto, en la etapa de proceso d), se obtiene un material de base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa, preferentemente en forma de gránulos. En la etapa de proceso e) se obtiene un material de base de polipropileno reforzado con fibra de tipo polímero, preferentemente en forma de gránulos.

El material base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa obtenido en la etapa d), preferentemente en forma de gránulos, y el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero obtenido en la etapa e), preferentemente en forma de gránulos, se combinan para obtener una mezcla del material base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa y el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero. En particular, se observa que la etapa de combinación f) se puede llevar a cabo por cualquier método de combinación bien conocido y habitualmente utilizado en la técnica, por ejemplo, en una mezcladora o extrusora.

Por ejemplo, el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa obtenido en la etapa d), preferentemente en forma de gránulos, y el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero obtenido en la etapa e), preferentemente en forma de gránulos, se combina mediante combinación en seco. En particular, se observa que la combinación en seco se puede llevar a cabo por cualquier método de combinación en seco bien conocido y habitualmente utilizado en la técnica, por ejemplo, en una mezcladora o extrusora. Se aprecia que la combinación en seco del material base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa con el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero se lleva a cabo antes del moldeo por inyección de la etapa g). En esta realización, las etapas de proceso f) y g) por tanto se llevan a cabo por separado.

Como alternativa, el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa obtenido en la etapa d), preferentemente en forma de gránulos, se diluye con el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero obtenido en la etapa e), preferentemente en forma de gránulos, durante el moldeo por inyección de la etapa g). Se aprecia que la combinación del material base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa con el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero se lleva a cabo por tanto durante el moldeo por inyección de la etapa g). En esta realización, las etapas de proceso f) y g) se llevan a cabo simultáneamente.

Por lo tanto, Se aprecia que las etapas de proceso f) y g) se pueden llevar a cabo por separado o simultáneamente.

Si las etapas de proceso f) y g) se llevan a cabo simultáneamente, la relación de peso de la fibra a base de celulosa (CF) a la fibra a base de polímero (PF) se puede ajustar por balanzas gravimétricas.

En particular, debe observarse que el moldeo por inyección de la etapa g) se puede llevar a cabo por cualquier método de moldeo por inyección bien conocido y habitualmente utilizado en la técnica, por ejemplo en una máquina de moldeo por inyección. Por ejemplo, la etapa de proceso g) se lleva a cabo a una temperatura entre 140 y 200 °C.

El artículo / el uso

El material compuesto de la presente invención se utiliza preferentemente para la fabricación de artículos moldeados, preferentemente artículos moldeados por inyección. Es incluso más preferido el uso para la producción de partes de máquinas de lavado o lavavajillas así como artículos de automoción, especialmente de interior y exterior de automóviles, tal como parachoques, adornos laterales, estribos auxiliares, paneles de carrocería, alerones, tableros, adornos interiores y similares.

La invención actual proporciona también artículos, tal como artículos moldeados, que comprenden, que comprenden preferentemente al menos 60 % en peso, más preferentemente al menos 80 % en peso, aún más preferentemente al menos 95 % en peso, tal como consistiendo en, el material compuesto de la invención. En consecuencia, la presente invención se dirige especialmente a partes de las máquinas de lavado o lavavajillas así como a artículos de

automoción, especialmente de interior y exterior de automóviles, tal como parachoques, adornos laterales, estribos auxiliares, paneles de carrocería, alerones, tableros, adornos interiores y similares, que comprenden, que comprenden preferentemente al menos 60 % en peso, más preferentemente al menos 80 % en peso, aún más preferentemente al menos 95 % en peso, tal como consistiendo en, el material compuesto de la invención.

A continuación, la presente invención se describirá con más detalle mediante los ejemplos proporcionados a continuación.

Ejemplos

1. Definiciones/métodos de medición

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

Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN

A fin de cuantificar el contenido de comonómero de los polímeros, se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. Se registraron espectros de RMN $^{13}C\{^1H\}$ cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando una cabeza de sonda de temperatura ampliada de 10 mm optimizada para ^{13}C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d_2 (TCE-d_2) junto con cromo-(III)-acetilacetonato ($Cr(acac)_3$) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el tubo del imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación por pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclaje de 1 s y esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro. Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de $^{13}C\{^1H\}$, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. esta estrategia permitió la referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características que correspondieron a la incorporación de etileno Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

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

Se cuantificó la fracción de comonómero usando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) mediante la integración de múltiples señales en la región espectral completa en los espectros de $^{13}C\{^1H\}$. Este método se eligió por su naturaleza robusta y capacidad para explicar la presencia de defectos regionales cuando fuera necesario. Las regiones de las íntegrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenido de comonómero encontrado.

Para sistemas donde solo se observó etileno aislado en secuencias PPEPP, el método de Wang et. al., se modificó para reducir la influencia de las integrales no cero de sitios conocidos por no estar presentes. Este enfoque redujo la sobreestimación del contenido de etileno para tales sistemas y se consiguió por reducción del número de sitios usado para determinar el contenido de etileno absoluto a:

$$E = 0{,}5(S\square\square + S\square\square + S\square\square + 0{,}5(S\square\square + S\square\square\square))$$

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

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

usando la misma notación usada en el artículo de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157). No se modificaron las ecuaciones usadas para el contenido absoluto de propileno.

Se calculó el porcentaje en moles de la incorporación del comonómero a partir de la fracción molar:

$$E[mol/]=100* fE$$

Se calculó el porcentaje en peso de incorporación de comonómero a partir de la fracción molar:

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

Se determinó la distribución de la secuencia del comonómero por tríadas usando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982) 1150). Se escogió este método por su sólida naturaleza y las regiones de integración se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos de comonómero. **Análisis de DSC, temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c):** se midieron con un instrumento de calorimetría de barrido diferencial (DSC) Q2000 de TA Instruments 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 calor/frío/calor con una tasa de barrido de 10 ºC/min en el intervalo de temperaturas de -30 a +225 ºC. Se determinan la temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_m) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.
La **densidad** se mide según la norma ISO 1183-1 - método A (2004). La preparación de la muestra se llevó a cabo mediante moldeo por compresión según la norma ISO 1872-2:2007.
MFR_2 (230 °C) se mide según la norma ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).
MFR_2 (190 °C) se mide según la norma ISO 1133 (190 °C, 5 kg o 2,1 kg de carga).
El contenido soluble en xileno frío (XCS, % en peso): El contenido de compuestos solubles en xileno frío (XCS) se determina a 25 °C según la norma ISO 16152; primera edición; 01/07/2005.

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

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

en donde

"AM%" es la fracción amorfa,
"m0" es la cantidad inicial de polímero (g)
"m1" es el peso del precipitado (g)
"v0" es el volumen inicial (ml)
"v1" es el volumen de la muestra analizada (ml)

Se midió la **viscosidad intrínseca** según la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135 °C).
Resistencia al impacto con entalladura Charpy se determina según la norma ISO 179 / 1eA a 23 °C y a -20 °C usando probetas moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm^3 preparadas según la norma EN ISO 19069-2.
Resistencia al impacto sin entalladura Charpy se determina según la norma ISO 179 / 1eU a 23 °C usando probetas moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm^3 preparadas según la norma EN ISO 19069-2.
El módulo de elasticidad se mide según la norma ISO 527-3 (velocidad de cruceta = 1 mm/min; 23 °C) usando probetas moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de tibia, 4 mm de espesor).
Elongación de fluencia se mide según la norma ISO 527-3 (velocidad de cruceta = 50 mm/min; 23 °C) usando probetas moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de tibia, 4 mm de espesor).
Resistencia a la tracción se mide según la norma ISO 527-2 (velocidad de cruceta = 50 mm/min; 23 °C) usando probetas moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de tibia, 4 mm de espesor).
Elongación a la rotura se mide según la norma ISO 527-4 (velocidad de cruceta = 50 mm/min; 23 °C) usando probetas moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de tibia, 4 mm de espesor).
Diámetro promedio de fibra y longitud promedio de fibra se determinaron utilizando un microscopio óptico. Las muestras se incluyeron en resina Struers CaldoFix al vacío. La abrasión/pulido se realizaron en una máquina Struers LaboPol-5, utilizando un medio esmeril con tamaños de partícula de hasta 0,04 µm. Las muestras así preparadas se analizaron con un microscopio óptico Olympus en modo de campo brillante. Las dimensiones de las secciones transversales de las fibras de la matriz se midieron para conseguir el diámetro promedio de la fibra (de forma típica, se midieron aproximadamente 30 fibras individuales y la dimensión más corta de la sección transversal de la fibra se usó para conseguir el diámetro de la fibra). Por el contrario, la longitud promedio de la fibra se midió sobre aproximadamente 30 gránulos individuales, y se usó la dimensión más larga del gránulo para conseguir la longitud promedio de la fibra.
El tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partículas de las fibras a base de celulosa (CF), tales como las fibras de madera granulada, se determinaron con un analizador del tamaño de partículas por difracción láser Horiba Partica LA 950 V2 (Horiba Co., Japón) provisto de una unidad automatizada de dispersión de polvo seco. Se realizaron tres mediciones en paralelo, y el resultado dado es su promedio. El volumen momentáneo medio (D[4,3]) se calculó y

usó como el tamaño de partícula promedio de las fibras a base de celulosa (CF), tales como las fibras de madera granulada.

La relación de aspecto de las fibras a base de celulosa (CF), tales como las fibras de madera granulada, se determinó con la ayuda del microscopio electrónico de barrido (SEM). Las micrografías SEM se tomaron con un aparato Jeol JSM 6380 LA. Las partículas de las micrografías SEM se midieron con la ayuda de un programa informático de análisis de imagen (Image Pro Plus) y la longitud y el diámetro de las partículas se midieron individualmente a mano. Se analizaron al menos 500 partículas en varias micrografías para disminuir la desviación estándar de la evaluación, y se calculó la relación de aspecto de las mismas. **Temperatura de deflexión térmica (HDT) A** se determina según la norma ISO 75-2 a 0,45 MPa.

2. Ejemplos

Se prepararon materiales compuestos usando los componentes en las cantidades indicadas en la tabla 1 siguiente, y como se explica adicionalmente a continuación. Gránulos del material compuesto de fibra a base de celulosa (CF) DIL1 se prepararon mediante combinación en un extrusor de doble tornillo corrotatorio Brabender DSE20, acoplado a un granulador subacuático ECON EUP50 (UP). El DSE20 tiene un diámetro del husillo (d) de 20 mm, y una longitud de 800 mm (40d). Los gránulos de las composiciones de fibra a base de polímero (PF) DIL2, DIL3 y DIL4 se prepararon mediante impregnación y revestimiento de fibras multifilamento sin fin en un proceso de pultrusión. La impregnación y el revestimiento se realizan a una temperatura que no supere 210 °C.

Tabla 1: Ejemplos

Ejemplo		**DIL1**	**DIL2**	**DIL3**	**DIL4**
hPP	[% en peso]	66,9	75,1	62,3	86,6
CF	[% en peso]	30,4	-	-	-
PF1	[% en peso]	-	24,9	37,7	-
PF2	[% en peso]	-	-		13,4
AP	[% en peso]	2,7			
Densidad	[kg/m^3]	1010	990	1040	950
Módulo de elasticidad	[MPa]	3734	2254	2470	3394
Resistencia a la tracción	[MPa]	39,8	51,5	47,4	41,0
Elongación a la fluencia en tracción	[%]	2,9	24,4	22,5	5,9
Elongación de rotura en tracción	[%]	3,2	25,7	23,5	6,0
NIS (23 °C)	[kJ/m^2]	2,4	70,6	94,6	51,5
NIS (-20 °C)	[kJ/m^2]	1,8	66,4	38,5	42,4
UNIS (23 °C)	[kJ/m^2]	12,3	105,4	186,4	61,9
HDT A (0,45 MPa)	[°C]	106,1	79,1	90,0	72,7

"hPP" es el homopolímero de polipropileno comercial "HJ120UB" que contiene aditivos de nucleación y antiestáticos, proporcionado por Borealis. Este polímero es una calidad CR (reología controlada) con una distribución de pesos moleculares estrecha, densidad de 905 kg/m^3 (ISO 1183) y un MFR_2 de 75 g/10 min (230 °C; 2,16 kg; ISO 1133); XCS del 2,2 % en peso y temperatura de fusión de 164 °C y una resistencia al impacto con entalladura Charpy a 23 °C de 1,0 kJ/m^2.
"CF" es el producto celulósico comercial Arbocel C320 de Rettenmaier und Söhne que tiene un volumen momentáneo medio (D[4,3]) de 467 µm y una relación de aspecto de 4.
"PF1" es el hilo multifilamento sin fin comercial en bobinas PET T715 11000 dtex, tenacidad de 7,45 cN/dtex, elongación de rotura 13 %, con un tratamiento específico de la superficie para PP, suministrado por DuraFiber Technologies.
"PF2" es el hilo multifilamento sin fin comercial en bobinas PVA-fibra Mewlon AB (P100), tenacidad de 10 cN/dtex, módulo de Young de 21,5 N/tex, temperatura de fusión Tm de 240 °C con un tratamiento específico de la superficie para PP, suministrado por Unitika, Japón.
"AP" es el copolímero de etileno·propileno (funcionalizado con anhídrido maleico) "TPPP6102 GA" de BYK Co. Ltd, Alemania, que tiene un MFR_2 (190 °C) de 20-40 g/10 min y un contenido de anhídrido maleico > 0,9 % en peso.
"NIS" es la resistencia al impacto con entalladura.
"UNIS" es la resistencia al impacto sin entalladura.
"HDT" es la temperatura de deflexión térmica A.

Las composiciones DIL1 a DIL4 se combinaron en seco para preparar los ejemplos inventivos IE1, IE2 y IE3 como se detalla en la tabla 2. El Ejemplo comparativo CE1 se preparó mediante combinación convencional en un extrusor de doble tornillo corrotatorio Brabender DSE20, acoplado a un granulador subacuático ECON EUP50 (UP). El DSE20 tiene un diámetro del husillo (d) de 20 mm, y una longitud de 800 mm (40d). El moldeo por inyección de CE1, IE1, IE2 e IE3 se realizó en una máquina de moldeo por inyección Battenfeld HM 1300/350. IE1, IE2 e IE3 se prepararon por combinación de DIL1 y DIL3 o DIL2 o DIL4 en una relaciones en peso de aproximadamente 3:1.

Tabla 2: Ejemplos

Ejemplo		**CE1**	**IE1 (DIL1+ DIL3)**	**IE2 (DIL1+ DIL2)**	**IE3 (DIL1+ DIL4)**
hPP	[% en peso]	75,8	65,8	69,0	71,8
CF	[% en peso]	22,2	22,8	22,8	22,8
PF1	[% en peso]	-	9,4	6,2	-
PF2	[% en peso]	-	-	-	3,4
AP	[% en peso]	2,0	2,0	2,0	2,0
Densidad	[kg/m^3]	980	1020	1010	990
Módulo de elasticidad	[MPa]	3094	3619	3424	3753
Resistencia a la tracción	[MPa]	35,4	40,8	39,1	42,3
Elongación a la fluencia en tracción	[%]	3,1	3,4	3,4	3,2
Elongación de rotura en tracción	[%]	3,6	3,8	3,9	3,3
NIS (23 °C)	[kJ/m^2]	2,2	21,9	15,9	4,5
NIS (-20 °C)	[kJ/m^2]	1,2	21,7	16,3	4,0
UNIS (23 °C)	[kJ/m^2]	11,3	25,1	20,4	14,3
HDT A (0,45 MPa)	[°C]	91,9	102,3	101,7	95,1

De la tabla 2, se puede recopilar que los ejemplos de la invención presentan una resistencia al impacto mejorada combinada con una elevada rigidez.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto que tiene un valor de elongación a la rotura comprendido en el intervalo del 2,5 al 7,5 %, comprendiendo el material compuesto

a) del 25 al 92,5 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material base de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de 3,0 a 140,0 g/10 min, en donde el material base de polipropileno es

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

b) del 5 al 50 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra a base de celulosa (CF); y
c) del 2,5 al 25 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de una fibra a base de polímero (PF) que tiene una temperatura de fusión de ≥ 210 °C,

en donde la relación en peso entre la fibra a base de celulosa (CF) y la fibra a base de polímero (PF) [(CF)/(PF)] está comprendida en el intervalo de 2,0 a 20,0.

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

a) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, y/o
b) una fracción soluble en xileno frío (XCS) (25 °C) del 15,0 al 50,0 % en peso, basado en el peso total del copolímero de propileno heterofásico (HECO), y/o
c) un contenido de comonómero de ≤ 30,0 % en moles, basado en el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

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

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

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

a) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 5,0 a 120,0 g/10 min, y/o
b) una temperatura de fusión medida según la norma ISO 11357-3 de al menos 150 °C, y/o
c) un contenido soluble en xileno frío (XCS), es decir, menor del 4,5 % en peso, basado en el peso total del homopolímero de polipropileno (hPP).

5. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fibra a base de celulosa (CF)

a) se selecciona del grupo que consiste en madera, lino, cáñamo, yute, paja, arroz, cartón, cartulina, papel, pulpa, celulosa bruta, celulosa, acetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato de celulosa, propionato acetato de celulosa, butirato acetato de celulosa, nitrocelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, etil metil celulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa (CMC) y cualesquiera mezclas de los mismos, y/o
b) tiene un diámetro momentáneo medio en volumen (D[4,3]) de entre 1 y 200 µm.

6. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fibra a base de polímero (PF) se selecciona de una fibra de poli(alcohol vinílico) (PVA), una fibra de tereftalato de polietileno (PET), una fibra de poliamida (PA) y mezclas de los mismos, preferentemente una fibra de tereftalato de polietileno (PET) o una fibra de poli(alcohol vinílico) (PVA).

7. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fibra a base de polímero (PF) tiene

i) un diámetro de fibra promedio en el intervalo de 10 a 30 µm, y/o
ii) una tenacidad de 3,0 cN/dtex a 17 cN/dtex.

8. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fibra a base de polímero (PF) tiene una temperatura de fusión Tm según la norma ISO 11357-3 que es ≥ 42 °C, preferentemente de

42 a 200 °C, por encima de la temperatura de fusión Tm según la norma ISO 11357-3 del material base de polipropileno.

9. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación en peso entre la fibra a base de celulosa (CF) y la fibra a base de polímero (PF) [(CF)/(PF)] está comprendida en el intervalo de 2,0 a 10,0.

10. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material compuesto comprende un promotor de la adhesión (AP), preferentemente en una cantidad del 0,1 al 6,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto.

11. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material compuesto se puede obtener mediante un proceso como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.

12. Un proceso para la preparación de un material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas de:

a) proporcionar un material base de polipropileno como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
b) proporcionar una fibra a base de celulosa (CF) como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 5 o 9,
c) proporcionar una fibra a base de polímero (PF) como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 6 a 9,
d) fundir por soplado la fibra a base de celulosa (CF) de la etapa b) con el material base de polipropileno de la etapa a) para obtener un material base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa,
e) impregnar la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) con el material base de polipropileno de la etapa a) para obtener una un material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero,
f) combinar el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de celulosa obtenido en la etapa d) y el material base de polipropileno reforzado con fibra a base de polímero obtenido en la etapa e), y
g) moldear por inyección la combinación obtenida en la etapa f),

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

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la etapa de proceso d) se lleva a cabo por extrusión, preferentemente en una extrusora de doble husillo, y/o la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) es una fibra continua.

14. El proceso según las reivindicaciones 12 o 13, en donde la etapa de proceso e) comprende impregnar y revestir la fibra a base de polímero (PF) de la etapa c) con el material base de polipropileno (PBM) de la etapa a), en donde la impregnación y el revestimiento se llevan a cabo con el mismo o diferente material base de polipropileno (PBM).

15. Artículo moldeado que comprende un material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

16. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 15 que es un artículo de automoción.