

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 837 424**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2017** **E 17205456 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2020** **EP 3495422**

54 Título: **Composición de polipropileno reforzada con fibra**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JERABEK, MICHAEL;
STOCKREITER, WOLFGANG y
LUMMERSTORFER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 837 424 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polipropileno reforzada con fibra

5 La presente invención se refiere a gránulos que comprenden una composición reforzada con fibra (C), comprendiendo dicha composición un polímero de propileno (PP), un copolímero de etileno elastomérico (E) y fibras largas (LF).

10 El rendimiento mecánico de las composiciones de polipropileno reforzadas con fibra, especialmente rigidez y resistencia, se ajustan normalmente con el contenido de fibra. En particular, el aumento del contenido de fibra conduce a un aumento de rigidez y resistencia. La adición de fibras a una composición de polipropileno también conduce a un rendimiento mejorado de impacto de muesca y punción. En tales composiciones, sin embargo, el comportamiento de impacto está totalmente controlado por el contenido de fibra, por lo que es aún más difícil mejorar el rendimiento de impacto de las composiciones de polipropileno reforzadas con fibra.

15 El enfoque más obvio para hacer más tenaz las composiciones de polipropileno reforzadas con fibra es agregar componentes elastoméricos en grandes cantidades. La desventaja de este enfoque es la disminución significativa de rigidez y resistencia.

20 El documento WO 2016/101139 divulga un material compuesto reforzado con fibra que comprende polipropileno, fibras y un fotoestabilizador de amina impedida, en el que dicho estabilizador se usa como estabilizador térmico.

25 El documento WO 2008/074715 describe composiciones de poliolefina cargadas que comprenden: A) del 15 % al 55 % en peso de un componente de polipropileno definido; B) del 20 % al 80 % en peso de una carga; C) del 4 % al 25 % de un polímero elastomérico o composición polimérica.

30 El documento EP 3 095 819 se refiere a una composición de polímero reforzado con fibra que comprende un polipropileno, fibras de carbono y un polipropileno polar modificado como agente de acoplamiento, así como a un artículo que comprende la composición de polímero reforzado con fibra.

35 El documento WO 2009/080281 divulga un proceso para producir una composición de polímero termoplástico reforzada con fibra de vidrio larga, que comprende las etapas posteriores de a) desenrollar de un paquete de al menos una hebra de fibra de vidrio multifilamento continua que contiene como máximo 2 % en masa de una composición de apresto; b) aplicar del 0,5 al 20 % en masa de un agente de impregnación a dicha al menos una hebra de fibra de vidrio multifilamento continua para formar una hebra multifilamento continua impregnada; y c) aplicar una cubierta de polímero termoplástico alrededor de la hebra multifilamento continua impregnada para formar una hebra multifilamento continuo cubierta, en donde el agente de impregnación no es volátil, tiene al menos un punto de fusión de al menos 20 °C por debajo del punto de fusión de la matriz termoplástica, tiene una viscosidad de 2,5 a 100 cS a la temperatura de aplicación, y es compatible con el polímero termoplástico a reforzar.

40 El documento WO 98/16359 describe gránulos en forma de varilla que contienen un polímero termoplástico y fibras de vidrio, extendiéndose las fibras de vidrio en la dirección longitudinal del gránulo y teniendo la longitud del gránulo, en donde los gránulos tienen un núcleo y una cubierta, conteniendo el núcleo una mezcla de fibras de vidrio y fibras de polipropileno, siendo el polipropileno de las fibras un homopolímero o un copolímero aleatorio de propileno y menos del 10 % en peso de una o más olefinas del grupo etileno, 1-olefinas con 4-10 átomos de C y dienos con 4-10 átomos de C, teniendo el polipropileno de las fibras un índice de fluidez (230 °C/2,16 kg) de 5 - 500 dg/min y una densidad de al menos 900 kg/m³ con al menos el 50 % en peso consistiendo en un homopolímero de polipropileno, copolímero aleatorio de propileno y menos del 10 % en peso de una o más olefinas del grupo etileno, 1-olefinas con 4-10 átomos de C y dienos con 4-10 átomos de C o un copolímero de bloques de propileno y como máximo 27 % en peso de una o más olefinas del grupo etileno y buteno y como máximo 8 % en peso de una o más olefinas del grupo de 1-olefinas con 3-10 átomos de C y dienos con 4-10 átomos de C y el propileno contenido en la cubierta que tiene un índice de fusión de 1 - 200 dg/min. (230 °C/2,16 kg) y una densidad de al menos 900 kg/m³.

55 Por consiguiente, existe la necesidad en la técnica de una composición de polipropileno reforzada con fibra que presente un excelente rendimiento de impacto y alta rigidez.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de polipropileno reforzada con fibra caracterizada por un rendimiento mejorado de impacto de muesca y punción sin comprometer las propiedades de tracción.

60 El descubrimiento de la presente invención es proporcionar una composición reforzada con fibra que comprende una baja cantidad de elastómero.

Por tanto, la presente invención se refiere a gránulos que comprenden una composición reforzada con fibra (C), que comprende

65 i) un al menos polímero de propileno (PP) bimodal,

- ii) un copolímero de etileno elastomérico (E) que es un copolímero de etileno y una α -olefina C₄-C₁₀,
- iii) un promotor de adhesión (AP), y
- iv) fibras largas (LF),

5 en donde dicha composición reforzada con fibra (C) cumple la inecuación (I)

$$\frac{w(PP)}{w(E)} > 4,2 \quad (I),$$

10 en donde w(PP) es la fracción de peso [en % en peso] del polímero de propileno (PP), basado en el peso total de la composición de polipropileno (C), y w(E) es la fracción de peso [en % en peso] del copolímero de etileno elastomérico (E), basado en el peso total de la composición reforzada con fibra (C)

De acuerdo con la presente invención, el copolímero de etileno elastomérico (E) es un copolímero de etileno y una α -olefina C₄-C₁₀.

15

De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición reforzada con fibra (C) comprende

- i) del 30,0 al 80,0 % en peso del polímero de propileno (PP),
- ii) del 2,0 al 12,0 % en peso del copolímero de etileno elastomérico (E),
- 20 iii) del 0,1 al 5,0 % en peso del promotor de adhesión (AP), y
- iv) del 10,0 al 60,0 % en peso de fibras largas (LF),

basado en el peso total de la composición reforzada con fibra (C).

25 De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, el promotor de adhesión (AP) es un polipropileno modificado polar (PM-PP) que es un homo o copolímero de propileno injertado con anhídrido maleico que tiene un índice de fluidez MFR (190 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 de al menos 50,0 g/10 min.

30 De acuerdo con una realización de la presente invención, el copolímero de etileno elastomérico (E) tiene un índice de fluidez MFR (190 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 de al menos 25,0 g/10 min.

Según otra realización de la presente invención, el copolímero de etileno elastomérico (E) tiene un contenido de comonomero del 2,0 al 25,0 % en moles.

35 De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, el copolímero de etileno elastomérico (E) tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³.

Es especialmente preferente que el copolímero de etileno elastomérico (E) sea un copolímero de etileno y 1-octeno.

40 De acuerdo con una realización de la presente invención, el polímero de propileno (PP) es un homopolímero de propileno.

Según otra realización de la presente invención, las fibras largas (LF) se seleccionan del grupo que consiste en fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras cerámicas, fibras de carbono y fibras de grafito, preferentemente las fibras largas (LF) son fibras de vidrio largas (LGF).

45

Se prefiere especialmente que las fibras largas tengan un diámetro de al menos 10 μ m.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el polímero de propileno (PP) comprende

50

- i) un primer polímero de propileno (PP1) que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 de al menos 100 g/10 min, y
- ii) un segundo polímero de propileno (PP2) que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 inferior a 150 g/10 min,

55

con la condición de que el primer polipropileno (PP1) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 superior al del segundo polímero de propileno (PP2).

Según otra realización de la presente invención, el segundo polímero de propileno (PP2) es al menos bimodal.

60

De acuerdo con otra realización más de la presente invención, los gránulos comprenden

- a) una capa interior que comprende las fibras largas (LF) y el primer polímero de propileno (PP1), y
- b) una capa exterior revestida sobre el núcleo que comprende el segundo polímero de propileno (PP2) y el copolímero de etileno elastomérico (E),

65

en donde la capa interior y/o la capa exterior comprenden además el promotor de adhesión (AP).

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, los gránulos se obtienen

- 5 a) poniendo en contacto las fibras largas (LF) con el primer polipropileno (PP1) fundido y el promotor de adhesión (AP), obteniendo así fibras impregnadas,
 (b) poniendo en contacto las fibras impregnadas obtenidas en la etapa a) con el segundo polipropileno (PP2) fundido y el copolímero de etileno elastomérico (E), obteniendo así una hebra de polipropileno reforzado con
 10 fibra, y
 c) cortando la hebra de polipropileno reforzado con fibra obtenida en la etapa b) en gránulos.

En lo sucesivo, la presente invención se describe con más detalle.

15 Composición de polipropileno reforzada con fibra (C)

Como se ha explicado anteriormente, la presente invención se refiere a gránulos que comprenden una composición de polipropileno reforzada con fibra (C).

20 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, los gránulos comprenden al menos 80,0 % en peso, más preferentemente al menos 90,0 % en peso, aún más preferentemente al menos 95,0 % en peso, como al menos 99,0 % en peso de la composición de polipropileno reforzada con fibra (C), basado en el peso total de los gránulos. Es especialmente preferido que los gránulos consistan en la composición reforzada con fibra (C).

25 Como se mencionó anteriormente dicha composición de polipropileno reforzada con fibra (C) comprende un polímero de propileno (PP), un copolímero de etileno elastomérico (E), un promotor de adhesión (AP) y fibras largas (LF). En una realización preferente el polímero de propileno (PP), el copolímero de etileno elastomérico (E), el promotor de adhesión (AP) y las fibras largas (LF) constituyen la parte principal de la composición de polipropileno reforzada con fibra (C). Es decir, en una realización preferente la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) comprende el polímero de propileno (PP), el copolímero de etileno elastomérico (E), el promotor de adhesión (AP) y las fibras largas (LF), en donde el polímero de propileno (PP), el copolímero de etileno elastomérico (E) y el promotor de adhesión (AP) son los principales componentes poliméricos en la composición de polipropileno reforzada con fibra (C), es decir, la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) no contiene más de 10 % en peso, preferentemente no más de 5 % en peso, basado en la cantidad total de la composición de polipropileno reforzada con fibra (C), de polímeros distintos del polímero de propileno (PP), el copolímero de etileno elastomérico (E) y el promotor de adhesión (AP). Tales polímeros adicionales pueden ser, por ejemplo, vehículos poliméricos para aditivos (AD). Por tanto, en una realización específica la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) consiste en el polímero de propileno (PP), el copolímero de etileno elastomérico (E), el promotor de adhesión (AP), las fibras largas (LF) y aditivos (AD) incluyendo sus portadores poliméricos.

40 La composición reforzada con fibra (C) comprende el copolímero de etileno elastomérico (E) en cantidades bastante bajas para lograr un buen equilibrio entre rigidez y propiedades de impacto.

45 Por consiguiente, la composición reforzada con fibra (C) cumple la inecuación (I), más preferentemente la inecuación (Ia), aún más preferentemente la inecuación (Ib),

$$\frac{w(PP)}{w(E)} > 4,2 \quad (I),$$

$$40,0 > \frac{w(PP)}{w(E)} > 5,3 \quad (Ia),$$

$$31,0 > \frac{w(PP)}{w(E)} > 6,5 \quad (Ib),$$

55 en donde w(PP) es la fracción de peso [en % en peso] del polímero de propileno (PP), basado en el peso total de la composición de polipropileno (C), y w(E) es la fracción de peso [en % en peso] del copolímero de etileno elastomérico (E), basado en el peso total de la composición reforzada con fibra (C).

60 En particular, es preferente que la composición reforzada con fibra comprenda del 30,0 al 80,0 % en peso, más preferentemente, del 40,0 al 78,0 % en peso, aún más preferentemente del 45,0 al 75,0 % en peso del polímero de propileno (PP), del 2,0 al 12,0 % en peso, más preferentemente del 2,2 al 11,0 % en peso, aún más preferentemente del 2,5 al 10,0 % en peso del copolímero de etileno elastomérico (E), del 0,1 al 5,0 % en peso, más preferentemente, del 1,0 al 3,0 % en peso, aún más preferentemente del 1,5 al 2,0 % en peso del promotor de adhesión (AP) y del 10,0 al 60,0 % en peso, más preferentemente del 15,0 al 50,0 % en peso, aún más preferentemente del 20,0 al 40,0 % en peso de las fibras largas (LF), basado en el peso total de la composición reforzada con fibra (C).

Como se ha indicado anteriormente, la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) puede incluir aditivos (AD).

5 Por consiguiente, es preferente que la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) comprenda, más preferentemente, consista en, del 30,0 al 80,0 % en peso, más preferentemente, del 40,0 al 78,0 % en peso, aún más preferentemente del 45,0 al 75,0 % en peso del polímero de propileno (PP), del 2,0 al 12,0 % en peso, más preferentemente del 2,2 al 11,0 % en peso, aún más preferentemente del 2,5 al 10,0 % en peso del copolímero de etileno elastomérico (E), del 0,1 al 5,0 % en peso, más preferentemente, del 1,0 al 3,0 % en peso, aún más preferentemente del 1,5 al 2,0 % en peso del promotor de adhesión (AP), del 10,0 al 60,0 % en peso, más
10 preferentemente del 15,0 al 50,0 % en peso, aún más preferentemente del 20,0 al 40,0 % en peso de las fibras largas (LF) y opcionalmente del 0,5 al 5,0 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 4,0 % en peso, aún más preferentemente del 1,0 al 3,0 % en peso de aditivos (AD), basado en el peso total de la composición reforzada con fibra (C). Los aditivos (AD) se describen con más detalle posteriormente.

15 Como se ha explicado anteriormente, se entiende que la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) según la presente invención es un material bastante rígido. Por consiguiente, es preferente que la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) tenga un módulo de tracción determinado según ISO 527 de al menos 4.000 MPa, más preferentemente en el intervalo de 4.500 a 17.000 MPa, incluso más preferentemente en un intervalo de 5.000 a 10.500 MPa.

20 Además, es preferente que la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) inventiva presente un comportamiento de impacto mejorado. Por tanto, es preferente que la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) tenga una energía de perforación determinada según ISO 6603 de al menos 8,0 J, más preferentemente al menos 9,5 J, aún más preferentemente al menos 10,0 J.

25 Adicionalmente o como alternativa, es preferente que la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) tenga una resistencia al impacto de muesca Charpy determinada según ISO 179/1eA a 23 °C de al menos 10,0 kJ/m², más preferentemente al menos 12,0 kJ/m², aún más preferentemente al menos 15,0 kJ/m² y/o una resistencia al impacto sin muesca Charpy determinada según ISO 179/1eU a 23 °C de al menos 40,0 kg/m², más preferentemente al menos 50,0 kg/m², aún más preferentemente al menos 60,0 kg/m².

30 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) y/o los gránulos que comprenden dicha composición de polipropileno reforzada con fibra (C) tiene/tienen una estructura de dos capas, preferentemente una estructura de núcleo-cubierta en una vista en sección transversal, en donde la capa interior está compuesta por las fibras largas (LF) que se impregnan con un primer polímero de propileno (PP1) que tiene un índice de fluidez (230 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 de al menos 100 g/10 min y la capa exterior está compuesta por un segundo polímero de propileno (PP2) que tiene un índice de fluidez (230 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 por debajo de 150 g/10 min y el copolímero de etileno elastomérico (E), con la condición de que el primer polipropileno (PP1) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 superior al del segundo polímero de propileno (PP2).

35 Por tanto, la composición de polipropileno reforzado con fibra (C) y/o los gránulos comprende(n) preferentemente un núcleo de fibras que están impregnadas con polipropileno y un revestimiento de polipropileno que está esencialmente exento de fibras. Preferentemente, el polipropileno impregnante, es decir, el primer polímero de propileno (PP1), debe tratarse para poder impregnar completamente las fibras. Por consiguiente, es preferente que el primer propileno (PP1) comprenda el promotor de adhesión (AP).

40 Por consiguiente, como se analiza con más detalle a continuación, es preferente que el polímero de propileno (PP) comprenda

- 50
- i) un primer polímero de propileno (PP1) que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 de al menos 100 g/10 min, y
 - ii) un segundo polímero de propileno (PP2) que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 inferior a 150 g/10 min,

55 con la condición de que el primer polipropileno (PP1) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 superior al del segundo polímero de propileno (PP2).

60 Preferentemente, el polímero de propileno (PP) comprende el primer polímero de propileno (PP1) y el segundo polímero de propileno (PP2) en una relación en peso de 1:99 a 20:80, más preferentemente de 5:95 a 15:85, aún más preferentemente de 7:93 a 12:88, como 10:90.

65 Por consiguiente, es preferente que la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) comprenda del 2,0 al 20,0 % en peso, más preferentemente del 4,0 al 12,0 % en peso, aún más preferentemente del 5,0 al 9,0 % en peso del primer polímero de propileno (PP1), del 30,0 al 75,0 % en peso, más preferentemente del 35,0 al 70,0 % en peso, aún más preferentemente del 39,0 al 67,0 % en peso del segundo polímero de propileno (PP2), del 2,0 al

12,0 % en peso, más preferentemente del 2,2 al 11,0 % en peso, aún más preferentemente del 2,5 al 10,0 % en peso del copolímero de etileno elastomérico (E), del 0,1 al 5,0 % en peso, más preferentemente, del 1,0 al 3,0 % en peso, aún más preferentemente del 1,5 al 2,0 % en peso del promotor de adhesión (AP), del 10,0 al 60,0 % en peso, más preferentemente del 15,0 al 50,0 % en peso, aún más preferentemente del 20,0 al 40,0 % en peso de las fibras largas (LF) y opcionalmente del 0,5 al 5,0 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 4,0 % en peso, aún más preferentemente del 1,0 al 3,0 % en peso de aditivos (AD), basado en el peso total de la composición de polipropileno reforzada con fibra (C).

Preferentemente, los gránulos se obtienen

- a) poniendo en contacto las fibras largas (LF) con el primer polipropileno (PP1) fundido y el promotor de adhesión (AP), obteniendo así fibras impregnadas,
- b) poniendo en contacto las fibras impregnadas obtenidas en la etapa a) con el segundo polipropileno (PP2) fundido y el copolímero de etileno elastomérico (E), obteniendo así una hebra de polipropileno reforzado con fibra, y
- c) cortando la hebra de polipropileno reforzado con fibra obtenida en la etapa b) en gránulos.

En lo sucesivo, el polímero de propileno (PP), el copolímero de etileno elastomérico (E), el promotor de adhesión y las fibras largas (LF) se describen con más detalle.

Polímero de propileno (PP)

Como se ha explicado anteriormente, la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) comprende un polímero de propileno (PP).

El polímero de propileno (PP) puede ser un copolímero de propileno o un homopolímero de propileno, prefiriéndose este último.

En el caso de que el polímero de propileno (PP) sea un copolímero de propileno, el polímero de propileno (PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C_4 a C_8 , en particular, etileno y/o α -olefinas C_4 a C_6 , por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el polímero de propileno (PP) según esta invención comprende, consiste especialmente en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el polímero de propileno (PP) de esta invención comprende - aparte de propileno - unidades obtenibles de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferente, el polímero de propileno (PP) comprende unidades obtenibles de etileno y propileno solamente.

El contenido de comonómero del polímero de propileno (PP) está en el intervalo del 0,0 a 5,0 % en moles, todavía más preferentemente, en el intervalo del 0,0 al 3,0 % en moles, aún más preferentemente, en el intervalo del 0,0 al 1,0 % en moles.

Es especialmente preferente que el polímero de propileno (PP) sea un homopolímero de propileno (H-PP).

Según la presente invención la expresión "homopolímero de propileno" se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, en al menos 99,0 % en peso, más preferentemente en al menos 99,5 % en peso, aún más preferentemente en al menos 99,8 % en peso, como en al menos 99,9 % en peso, de unidades de propileno. En otra realización solo son detectables unidades de propileno, es decir, solo se ha polimerizado propileno.

Preferentemente el polímero de propileno (PP), como el homopolímero de propileno (H-PP), es isotáctico. Por consiguiente, es preferente que el polímero de propileno (PP), como el homopolímero de propileno (H-PP), tenga una concentración de quintuplete bastante alta (% mmmm), es decir, más de 94,1 %, más preferentemente más de 94,4 %, como más de 94,4 a 98,5 %, aún más preferentemente al menos 94,7 %, como en el intervalo de 94,7 a 97,5 %.

Es preferente que el polímero de propileno (PP), como el homopolímero de propileno (H-PP), se caracterice por un contenido soluble en xileno frío (XCS) bastante bajo, es decir, por un contenido soluble en xileno frío (XCS) inferior a 3,1 % en peso. Por tanto, el polímero de propileno (PP), como el homopolímero de propileno (H-PP), tiene preferentemente un contenido soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 1,0 al 3,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 1,5 al 2,8 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 2,0 al 2,6 % en peso.

Como se ha indicado anteriormente, los gránulos de acuerdo con la presente invención tienen una estructura de dos capas, preferentemente una estructura de núcleo-cubierta en una vista en sección transversal, en donde la capa interior está compuesta por fibras largas (LF) que se impregnan con un primer polímero de propileno (PP1) y la capa exterior está compuesta por un segundo polímero de propileno (PP2) y el copolímero de etileno elastomérico (E).

Por consiguiente, es preferente que el polímero de propileno (PP) comprenda un primer polímero de propileno (PP1) y un segundo polímero de propileno (PP2).

5 En lo sucesivo, dicho primer polímero de propileno (PP1) y dicho segundo polímero de propileno (PP2) se describen con más detalle.

Primer polímero de propileno (PP1)

10 Como se ha explicado anteriormente, es preferente que la composición reforzada con fibra (C) y/o los gránulos de acuerdo con la presente invención comprendan un núcleo de fibras que están impregnadas con el primer polímero de propileno (PP1).

El primer polímero de propileno (PP1) puede ser un copolímero de propileno o un homopolímero de propileno.

15 En caso de que el primer polímero de propileno (PP1) sea un copolímero de propileno, este comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C_4 a C_8 , en particular, etileno y/o α -olefinas C_4 a C_6 , por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el primer polímero de propileno (PP1) 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 primer polímero de
20 propileno (PP1) de la presente invención comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el primer polímero de propileno (PP1) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

25 El contenido de comonómero del primer polímero de propileno (PP1) está en el intervalo del 0,0 al 5,0 % en moles, todavía más preferentemente, en el intervalo del 0,0 al 3,0 % en moles, aún más preferentemente, en el intervalo del 0,0 al 1,0 % en moles.

30 Como se ha explicado anteriormente, sin embargo, es preferente que el polímero de propileno (PP) sea un homopolímero de propileno (HPP). Por tanto, es preferente que el primer polímero de propileno (PP1) sea un homopolímero de propileno. Respecto a la expresión "homopolímero de propileno", se hace referencia a la definición proporcionada anteriormente.

35 El primer polímero de propileno (PP1) es preferentemente un polímero de propileno de alto flujo. Por tanto, es preferente que el primer polímero de propileno (PP1) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 de al menos 100 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 150 a 800 g/10 min, incluso más preferentemente en el intervalo de 200 a 500 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 300 a 490 g/10 min, como en el intervalo de 400 a 480 g/10 min.

40 A este respecto, es preferente que el primer polímero de propileno (PP1) tenga viscosidad reducida por craqueo. Salvo que se indique lo contrario, en la presente invención, el índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) del primer polímero de propileno (PP1), es preferentemente el índice de fluidez (230 °C/2,16 kg) después de la reducción de la viscosidad por craqueo.

45 Por consiguiente, el índice de fluidez MFR_2 (inicial) (230 °C/2,16 kg), es decir, el índice de fluidez antes de la reducción de la viscosidad por craqueo, del primer polímero de propileno (PP1) es mucho menor, como de 15 a 150 g/10 min. Por ejemplo, el índice de fluidez MFR_2 (inicial) (230 °C/2,16 kg) del primer polímero de propileno (PP1) antes de la reducción de la viscosidad por craqueo es de 30 a 120 g/10 min, como de 50 a 120 g/10 min.

50 En una realización de la presente invención, el primer polímero de propileno (PP1) tiene una viscosidad reducida por craqueo con una relación de reducción de la viscosidad por craqueo [MFR_2 final (230 °C/2,16 kg)/ MFR_2 inicial (230 °C/2,16 kg)] de al menos 5, en donde " MFR_2 final (230 °C/2,16 kg)" es el MFR_2 (230 °C/2,16 kg) del primer polímero de propileno (PP1) después de la reducción de la viscosidad por craqueo y " MFR_2 inicial (230 °C/2,16 kg)" es el MFR_2 (230 °C/2,16 kg) del primer polímero de propileno (PP1) antes de la reducción de la viscosidad por craqueo. Preferentemente, el primer polímero de propileno (PP1) tiene una viscosidad reducida por craqueo con una
55 relación de reducción de la viscosidad por craqueo [MFR_2 final (230 °C/2,16 kg)/ MFR_2 inicial (230 °C/2,16 kg)] de 5 a 25, en donde " MFR_2 final (230 °C/2,16 kg)" es el MFR_2 (230 °C/2,16 kg) del homopolímero de propileno después de la reducción de la viscosidad por craqueo y " MFR_2 inicial (230 °C/2,16 kg)" es el MFR_2 (230 °C/2,16 kg) del homopolímero de propileno antes de la reducción de la viscosidad por craqueo. Más preferentemente, el primer polímero de propileno (PP1) tiene una viscosidad reducida por craqueo con una relación de reducción de la viscosidad por craqueo [MFR_2 final (230 °C/2,16 kg)/ MFR_2 inicial (230 °C/2,16 kg)] de 5 a 15, en donde " MFR_2 final (230 °C/2,16 kg)" es el MFR_2 (230 °C/2,16 kg) del primer polímero de propileno (PP1) después de la reducción de la viscosidad por craqueo y " MFR_2 inicial (230 °C/2,16 kg)" es el MFR_2 (230 °C/2,16 kg) del primer polímero de propileno (PP1) antes de la reducción de la viscosidad por craqueo.

65 Como se ha mencionado anteriormente, una característica del primer polímero de propileno (PP1) es que el primer polímero de propileno (PP1) tiene una viscosidad reducida por craqueo. Los dispositivos de mezcla preferentes

adecuados para la reducción de la viscosidad por craqueo son amasadoras discontinuas y continuas, extrusoras de doble tornillo y extrusoras de tornillo único con secciones especiales de mezcla y coamasadoras.

5 Al reducir la viscosidad por craqueo del primer polímero de propileno (PP1) con calor o en condiciones más controladas con peróxidos, la distribución de la masa molar (MWD) se vuelve más estrecha porque las cadenas moleculares largas se rompen o cortan más fácilmente y la masa molar M_n , disminuirá, correspondiendo a un aumento de MFR_2 . MFR_2 aumenta con el aumento de la cantidad de peróxido que se usa.

10 Tal reducción de la viscosidad por craqueo puede realizarse de cualquier manera conocida, como mediante el uso de un agente de reducción de la viscosidad por craqueo con peróxido. Los agentes de reducción de la viscosidad por craqueo típicos son 2,5-dimetil-2,5-bis(*terc*-butil-peroxi)hexano (DHBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis(*terc*-butil-peroxi)hexano-3 (DYBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), peróxido de dicumilo (DCUP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), peróxido de di-*terc*-butilo (DTBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Trigonox B y Luperox Di), peróxido de *terc*-butil-cumilo (BCUP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis(*terc*-butilperoxi-isopropil)benzeno (DIPP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Perkadox 14S y Luperox DC). Las cantidades adecuadas de peróxido que se emplearán según la presente invención se conocen en principio por el experto y pueden calcularse fácilmente basándose en la cantidad de primer polímero de propileno (PP1) que se someterá a reducción de la viscosidad por craqueo, el valor de MFR_2 (230 °C/2,16 kg) del primer polímero de propileno (PP1) que se someterá a la reducción de la viscosidad por craqueo y el MFR_2 objetivo deseado (230 °C/2,16 kg) del producto a obtener. Por consiguiente, las cantidades típicas de agente de reducción de la viscosidad por craqueo de peróxido son del 0,005 al 0,7 % en peso, más preferentemente del 0,01 al 0,4 % en peso, basado en la cantidad total de primer polímero de propileno (PP1) empleado.

25 Normalmente, la reducción de la viscosidad por craqueo de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en una extrusora, de modo que, en las condiciones adecuadas, se obtenga un aumento del índice de fluidez. Durante la reducción de la viscosidad por craqueo, las cadenas de masa molar superior del producto de partida se rompen estadísticamente con mayor frecuencia que las moléculas de masa molar inferior, resultando como se indicó anteriormente en una disminución general del peso molecular promedio y un aumento en el índice de fluidez.

30 El primer polímero de propileno (PP1) se obtiene preferentemente mediante reducción de la viscosidad por craqueo del primer polímero de propileno (PP1) preferentemente mediante reducción de la viscosidad por craqueo usando peróxido.

35 Una característica adicional del primer polímero de propileno (PP1) es la baja cantidad de inserciones erróneas de propileno en la cadena del polímero, lo que indica que el primer polímero de propileno (PP1) se produce en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, preferentemente en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C1) como se define con más detalle posteriormente. Por consiguiente, el primer polímero de propileno (PP1) se caracteriza preferentemente por una baja cantidad de regiodefectos 2,1 eritro, es decir, igual o inferior a 0,4 % en moles, más preferentemente igual o inferior a 0,2 % en moles, como no más de 0,1 % en moles, determinado por espectroscopía de RMN de C^{13} . En una realización especialmente preferida, no se detectan regiodefectos 2,1 eritro.

45 Es preferente que el primer polímero de propileno (PP1) tenga un contenido soluble en xileno frío (XCS) bastante bajo, es decir, un contenido soluble en xileno frío (XCS) inferior a 4,1 % en peso. Por tanto, el primer polímero de propileno (PP1) tiene preferentemente un contenido soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 1,0 al 4,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 2,0 al 3,8 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 2,2 al 3,5 % en peso.

50 El contenido soluble en xileno frío (XCS) indica además que el primer polímero de propileno (PP1) está preferentemente libre de cualquier componente de polímero elastomérico, como un caucho de etileno propileno. En otras palabras, el primer polímero de propileno (PP1) no será un polipropileno heterofásico, es decir, un sistema que consista en una matriz de polipropileno en la que se dispersa una fase elastomérica. Tales sistemas se caracterizan por un contenido soluble en xileno frío bastante alto.

55 El contenido soluble en xileno frío (XCS) indica además que el primer polímero de propileno (PP1) preferentemente no contiene (co)polímeros elastoméricos que forman inclusiones como segunda fase para mejorar las propiedades mecánicas. Por el contrario, un polímero que contiene (co)polímeros elastoméricos como inserciones de una segunda fase se denominaría heterofásico y preferentemente no forma parte de la presente invención. La presencia de segundas fases o las denominadas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico dinámico (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.

65 Por consiguiente, es preferente que el primer polímero de propileno (PP1) según esta invención no tenga una temperatura de transición vítrea inferior a -30 °C, preferentemente inferior a -25 °C, más preferentemente inferior a -

20 °C.

Por otro lado, en una realización preferente, el primer polímero de propileno (PP1) según esta invención tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -12 a 5 °C, más preferentemente en el intervalo de -10 a 4 °C.

5 Además, el primer polímero de propileno (PP1) es preferentemente un homopolímero de propileno cristalino. El término "cristalino" indica que el primer polímero de propileno (PP1) tiene una temperatura de fusión bastante alta. Por tanto, en la invención el primer polímero de propileno (PP1) se considera cristalino a menos que se indique lo contrario. Por lo tanto, el primer polímero de propileno (PP1) tiene preferentemente una temperatura de fusión T_m medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 158 °C, más preferentemente al menos 160 °C, aún más preferentemente al menos 161 °C, como en el intervalo de 161 °C a 165 °C.

10 Además, es preferente que el primer polímero de propileno (PP1) tenga una temperatura de cristalización T_c medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) igual o superior a 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 110 a 128 °C, más preferentemente en el intervalo de 114 a 120 °C.

20 Preferentemente, el primer polímero de propileno (PP1) se obtiene polimerizando propileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta como se define posteriormente. Más preferentemente, el primer polímero de propileno (PP1) según esta invención se obtiene mediante un proceso como se define en detalle a continuación usando el catalizador de Ziegler-Natta.

El primer polímero de propileno (PP1) según esta invención se produce preferentemente en presencia de

25 (a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C1) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 al 6 de la IUPAC, un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y un donador interno (DI);
(b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y
(c) opcionalmente un donador externo (DE).

30 Preferentemente, el primer polímero de propileno (PP1) se produce en un proceso de polimerización como se describe adicionalmente posteriormente que comprende al menos un reactor, como dos reactores (R1) y (R2). Preferentemente, el primer polímero de propileno (PP1) se produce en un reactor de polimerización (R1).

35 El proceso para la preparación del homopolímero de propileno, así como el catalizador de Ziegler-Natta, se describen adicionalmente en detalle posteriormente.

El reactor de polimerización (R1) puede ser un reactor de fase gaseosa (GPR) o un reactor de suspensión (SR). Un reactor de fase gaseosa (GPR) según esta invención es preferentemente un reactor de lecho fluido, un reactor de lecho fluido rápido o un reactor de lecho asentado o cualquier combinación de los mismos.

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

45 El segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior, en caso de estar presente, son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de 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 de 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.

50 Si estuviera presente cualquier reactor posterior, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), se alimenta preferentemente directamente al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), sin una etapa instantánea entre las etapas. Este tipo de alimentación directa se describe en los documentos EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A y EP 991684 A. Por "alimentación directa" se entiende un proceso en donde el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir, del reactor de bucle (LR), se conduce directamente a la siguiente etapa del reactor de fase gaseosa.

60 Como alternativa, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), más preferentemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR), también puede dirigirse a una etapa instantánea o a través de una etapa de concentración adicional antes de alimentar al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al reactor de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, esta "alimentación indirecta" se refiere a un proceso en donde el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de bucle (LR), es decir, la suspensión de polímero, se alimenta al segundo reactor de polimerización (R2), al (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), a través de una unidad de separación de medio de reacción y el medio de reacción como gas desde la unidad de separación.

65

Sin embargo, es preferente que el polímero de propileno (PP1) se prepare en un reactor, es decir, siendo el reactor de polimerización (R1) un reactor de bucle (LR).

- 5 Si fuera necesario, antes del reactor de suspensión (SR), es decir, el reactor de bucle (LR), se coloca un reactor de prepolimerización.

10 El catalizador de Ziegler-Natta se alimenta al reactor de polimerización (R1). Si el proceso incluye también una etapa de prepolimerización, es preferente que todo el catalizador de Ziegler-Natta se alimente en el reactor de prepolimerización. Posteriormente, el producto de prepolimerización que contiene el catalizador de Ziegler-Natta se transfiere al reactor de polimerización (R1).

15 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, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315.

20 Se obtienen resultados especialmente buenos en el caso de que la temperatura en los reactores se elija cuidadosamente.

Por tanto, es preferente que la temperatura de funcionamiento en el reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 62 a 90 °C, más preferentemente en el intervalo de 65 a 85 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 67 a 83 °C.

- 25 Normalmente, la presión en el reactor de polimerización (R1), preferentemente en el reactor de bucle (LR), está en el intervalo de 20 a 80 bar, preferentemente 30 a 70 bar, como 35 a 65 bar.

Preferentemente se agrega hidrógeno en cada reactor de polimerización para controlar el peso molecular, es decir, el índice de fluidez MFR₂.

30 Preferentemente, el tiempo de residencia promedio es bastante largo en los reactores de polimerización (R1). En general, el tiempo de residencia promedio (τ) se define como la relación entre el volumen de reacción (V_R) y la tasa de flujo volumétrico de salida del reactor (Q_o) (es decir, V_R/Q_o), es decir, $\tau = V_R/Q_o$ [$\tau = V_R/Q_o$]. En el caso de un reactor de bucle, el volumen de reacción (V_R) es igual al volumen del reactor.

35 Por tanto, el tiempo de residencia promedio (τ) en el reactor de polimerización (R1) es preferentemente al menos 15 minutos, más preferentemente en el intervalo de 15 a 90 min, aún más preferentemente en el intervalo de 20 a 80 min, como en el intervalo de 24 a 60 min.

- 40 Como se mencionó anteriormente, la preparación del homopolímero de propileno puede comprender además de la polimerización (principal) del homopolímero de propileno en el reactor de polimerización (R1) antes de esto una prepolimerización en un reactor de prepolimerización (PR) corriente arriba del reactor de polimerización (R1).

45 En el reactor de prepolimerización (PR) se produce un polipropileno (Pre-PP). La prepolimerización se realiza en presencia del catalizador de Ziegler-Natta. Según esta realización el catalizador de Ziegler-Natta, el cocatalizador (Co) y el donador externo (DE) se introducen en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, esto no excluirá la opción de que en una etapa posterior, por ejemplo, se agregue más cocatalizador (Co) y/o donador externo (DE) en el proceso de polimerización, por ejemplo en el primer reactor (R1). En una realización el catalizador de Ziegler-Natta, el cocatalizador (Co) y el donador externo (DE) solo se agregan en el reactor de prepolimerización (PR), si se aplica una prepolimerización.

La reacción de prepolimerización se realiza normalmente a una temperatura de 0 a 60 °C, preferentemente, de 15 a 50 °C, y más preferentemente, de 20 a 45 °C.

- 55 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 tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bar, por ejemplo, de 30 a 70 bar.

60 En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con componentes opcionalmente inertes disueltos en el mismo. Asimismo, de acuerdo con la presente invención, se emplea una alimentación de etileno durante la prepolimerización como se mencionó anteriormente.

65 Es posible agregar otros componentes también a la etapa de prepolimerización. Por tanto, puede agregarse hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del polipropileno (Pre-PP) 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 está dentro de la habilidad de la técnica.

5 Debido a las condiciones de proceso definidas anteriormente en la prepolimerización, preferentemente se obtiene una mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR). Preferentemente, el catalizador de Ziegler-Natta está (finamente) disperso en el polipropileno (Pre-PP). En otras palabras, las partículas de catalizador de Ziegler-Natta introducidas en el reactor de prepolimerización (PR) se dividen en fragmentos más pequeños que se distribuyen uniformemente dentro del polipropileno en crecimiento (Pre-PP). Los tamaños de las partículas de catalizador de Ziegler-Natta introducidas, así como de los fragmentos obtenidos, no son de relevancia esencial para la presente invención y están dentro del conocimiento del experto.

15 Como se ha mencionado anteriormente, si se usa una prepolimerización, después de dicha prepolimerización, la mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta y el polipropileno (Pre-PP) producida en el reactor de prepolimerización (PR) se transfiere al primer reactor (R1). Normalmente, la cantidad total de polipropileno (Pre-PP) en el polímero de propileno final (PP1) es bastante baja y normalmente no más de 5,0 % en peso, más preferentemente no más de 4,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 4,0 % en peso, como en el intervalo del 1,0 al 3,0 % en peso.

20 En caso de que no se use prepolimerización, el propileno y los otros ingredientes tales como el catalizador de Ziegler-Natta se introducen directamente en el primer reactor de polimerización (R1).

25 Por consiguiente, el homopolímero de propileno se produce preferentemente en un proceso que comprende las siguientes etapas en las condiciones establecidas anteriormente (a) en el primer reactor de polimerización (R1), es decir, en un reactor de bucle (LR), se polimeriza propileno obteniendo el primer polímero de propileno (PP1).

Se puede realizar una prepolimerización como se describió anteriormente antes de la etapa (a).

30 En el proceso descrito anteriormente, se aplica un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C1) para la preparación del primer polímero de propileno (PP1). Este catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C1) puede ser cualquier catalizador estereoespecífico de Ziegler-Natta (ZN-C1) para polimerización de propileno, que preferentemente puede catalizar la polimerización y copolimerización de propileno y comonómeros opcionales a una presión de 500 a 10000 kPa, en particular de 2500 a 8000 kPa, y a una temperatura de 40 a 110 °C, en particular de 60 a 110 °C.

35 Preferentemente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C1) comprende un catalizador de tipo Ziegler-Natta de alto rendimiento que incluye un componente donador interno, que puede usarse a altas temperaturas de polimerización de 80 °C o más. Tal catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento (ZN-C1) puede comprender un succinato, un diéter, un ftalato, etc., o mezclas de los mismos como donador interno (DI) y están disponibles comercialmente, por ejemplo, en LyondellBasell con el nombre comercial Avant ZN. Ejemplos de la serie Avant ZN son Avant ZN 126 y Avant ZN 168. Avant ZN 126 es un catalizador de Ziegler-Natta con 3,5 % en peso de titanio y un compuesto de diéter como donador electrónico interno, que está disponible comercialmente en LyondellBasell. Avant ZN 168 es un catalizador de Ziegler-Natta con 2,6 % en peso de titanio y un compuesto succinato como donador electrónico interno, que está disponible comercialmente en LyondellBasell. Otro ejemplo de la serie Avant ZN es el catalizador ZN180M de LyondellBasell.

Se describen catalizadores adecuados adicionales, por ejemplo, en los documentos WO 2012/007430, EP2610271, EP261027 y EP2610272.

50 El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C1) se usa preferentemente en asociación con un cocatalizador de alquilaluminio y, opcionalmente, donadores externos.

Como componente adicional en el proceso de polimerización instantánea, preferentemente está presente un donador externo (DE). Los donadores externos (DE) adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de los mismos. Es especialmente preferente usar un silano. Lo más preferente es usar silanos de fórmula general



60 en donde R^a, R^b y R^c indican un radical hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en donde p y q son números que varían de 0 a 3 siendo su suma p + q igual o menor que 3. R^a, R^b y R^c pueden elegirse independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales silanos son (*tert*-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂, o de fórmula general



en donde R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

R³ y R⁴ 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. En particular, es preferente que R³ y R⁴ 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 tanto R³ como R⁴ son iguales, aún más preferentemente tanto R³ como R⁴ son un grupo etilo.

Los donadores externos (DE) especialmente preferentes son el donador dicitlopentildimetoxisilano (donador D) o el donador ciclohexilmetildimetoxisilano (donador C).

Además del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C1) y el donador externo (DE) opcional puede usarse un cocatalizador. El cocatalizador es preferentemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, un organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio, del tipo alquil aluminio, haluro de aluminio o un compuesto de alquilhaluro de aluminio. Por consiguiente, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquilaluminio o dicloruro de alquilaluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica, el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

Preferentemente, la relación entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (DE) [Co/DE] y/o la relación entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] deben elegirse cuidadosamente.

Por consiguiente,

(a) la relación molar entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (DE) [Co/DE] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferentemente está en el intervalo de 5 a 35, más preferentemente está en el intervalo de 5 a 25; y, opcionalmente

(b) la relación molar entre el cocatalizador (Co) y el compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar en el intervalo de más de 80 a 500, preferentemente está en el intervalo de 90 a 350, aún más preferentemente está en el intervalo de 100 a 300.

Segundo polímero de propileno (PP2)

El segundo polímero de propileno (PP2) tiene preferentemente un índice de fluidez moderado. Por consiguiente, es preferente que el índice de fluidez MFR₂ (230 °C/2,16 kg) determinado según ISO 1133 del segundo polímero de propileno (PP2) esté en el intervalo de 20,0 a 200,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 40,0 a 100,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 45,0 a 80,0 g/10 min, como en el intervalo de 50,0 a 70,0 g/10 min.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el segundo polímero de propileno (PP2) es al menos bimodal. Por tanto, es preferente que el segundo polímero de propileno (PP2) comprenda al menos dos fracciones de polipropileno diferentes. Preferentemente, dichas fracciones de polipropileno diferentes tienen diferentes índices de fluidez.

Por tanto, es preferente que el segundo polímero de propileno (PP2) comprenda un primer polímero de propileno (PP2a) y un segundo polímero de propileno (PP2b).

Preferentemente, el segundo polímero de propileno (PP2) comprende el polímero de propileno (PP2a) y el polímero de propileno (PP2b) en una relación en peso de 5:1 a 1:5, más preferentemente de 3:1 a 1:3, aún más preferentemente de 2:1 a 1:2, como 1:1.

El polímero de propileno (PP2a) y el polímero de propileno (PP2b) pueden ser copolímeros de propileno u homopolímeros de propileno.

En el caso de que el polímero de propileno (PP2a) y el polímero de propileno (PP2b) sean copolímeros de propileno, el polímero de propileno (PP2a) y el polímero de propileno (PP2b) comprenden monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, en particular, etileno y/o α -olefinas C₄ a C₆, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferentemente, el polímero de propileno (PP2a) y el polímero de propileno (PP2b) de acuerdo con la presente invención comprenden, especialmente consisten en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el polímero de propileno (PP2a) y el polímero de propileno (PP2b) de la presente invención comprenden, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el polímero de propileno (PP2a) y el polímero de propileno (PP2b) comprenden unidades derivables de etileno y propileno solamente.

El contenido de comonomero del polímero de propileno (PP2a) y el polímero de propileno (PP2b) está en el intervalo del 0,0 al 5,0 % en moles, todavía más preferentemente, en el intervalo del 0,0 al 3,0 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo del 0,0 al 1,0 % en moles, respectivamente.

5 Sin embargo, es preferente que el polímero de propileno (PP2a) y el polímero de propileno (PP2b) sean homopolímeros de propileno. Respecto a la expresión "homopolímero de propileno", se hace referencia a la definición proporcionada anteriormente.

10 El polímero de propileno (PP2a) tiene preferentemente un índice de fluidez moderado. Por consiguiente, es preferente que el índice de fluidez MFR₂ (230 °C/2,16 kg) determinado según ISO 1133 del polímero de propileno (PP2a) esté en el intervalo de 20,0 a 150,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 40,0 a 120,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 60,0 a 90,0 g/10 min.

15 Es preferente que el polímero de propileno (PP2a) tenga un contenido soluble en xileno frío (XCS) bastante bajo, es decir, un contenido soluble en xileno frío (XCS) inferior a 4,1 % en peso. Por tanto, el segundo polímero de propileno (PP2b) tiene preferentemente un contenido soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 1,0 al 4,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 2,0 al 3,8 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 2,2 al 3,5 % en peso.

20 Por tanto, similar al primer polímero de propileno (PP1), es preferente que el polímero de propileno (PP2a) esté libre de cualquier componente elastomérico. A este respecto, se hace referencia a las definiciones proporcionadas anteriormente.

25 Por consiguiente, es preferente que el polímero de propileno (PP2a) de acuerdo con la presente invención no tenga una temperatura de transición vítrea inferior a -30 °C, preferentemente inferior a -25 °C, más preferentemente inferior a -20 °C.

30 Por otro lado, en una realización preferida, el polímero de propileno (PP2a) de acuerdo con la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -12 a 5 °C, más preferentemente en el intervalo de -10 a 4 °C.

35 Además, el polímero de propileno (PP2a) es preferentemente un homopolímero de propileno cristalino. Respecto al término "cristalino", se hace referencia a la definición proporcionada anteriormente. Por lo tanto, el polímero de propileno (PP2a) tiene preferentemente una temperatura de fusión T_m medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 158 °C, más preferentemente al menos 160 °C, aún más preferentemente al menos 161 °C, como en el intervalo de 161 °C a 165 °C.

40 Además, es preferente que el polímero de propileno (PP2a) tenga una temperatura de cristalización T_c medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) igual o superior a 108 °C, más preferentemente en el intervalo de 110 a 128 °C, más preferentemente en el intervalo de 112 a 120 °C.

45 Preferentemente, el polímero de propileno (PP2a) se obtiene polimerizando propileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta. Más preferentemente, el polímero de propileno (PP2a) según esta invención se obtiene mediante un proceso que utiliza el catalizador de Ziegler-Natta.

50 Para la preparación del polímero de propileno (PP2a), puede usarse el proceso de polimerización y el catalizador de Ziegler-Natta descritos anteriormente para el primer polímero de propileno (PP1). Por lo tanto, se hace referencia al proceso y al catalizador de Ziegler-Natta descritos anteriormente para el primer polímero de propileno (PP1).

El polímero de propileno (PP2b) tiene preferentemente un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 en el intervalo de 0,1 a 50,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 30,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 10,0 a 28,0 g/10 min.

55 También es preferente que el polímero de propileno (PP2b) tenga un contenido soluble en xileno frío (XCS) bastante bajo, es decir, un contenido soluble en xileno frío (XCS) inferior a 4,1 % en peso. Por tanto, el polímero de propileno (PP2b) tiene preferentemente un contenido soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 1,0 al 4,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 1,5 al 3,8 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 2,0 al 3,5 % en peso.

60 Por tanto, similar al primer polímero de propileno (PP1) y el polímero de propileno (PP2a), es preferente que el polímero de propileno (PP2b) esté libre de cualquier componente elastomérico. A este respecto, se hace referencia a las definiciones proporcionadas anteriormente.

65 Por consiguiente, es preferente que el polímero de propileno (PP2b) de acuerdo con la presente invención no tenga una temperatura de transición vítrea inferior a -30 °C, preferentemente inferior a -25 °C, más preferentemente inferior

a -20 °C.

Por otro lado, en una realización preferida, el polímero de propileno (PP2b) de acuerdo con la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -12 a 5 °C, más preferentemente en el intervalo de -10 a 4 °C.

Además, el polímero de propileno (PP2b) es preferentemente un homopolímero de propileno cristalino. Respecto al término "cristalino", se hace referencia a la definición proporcionada anteriormente. Por lo tanto, el polímero de propileno (PP2b) tiene preferentemente una temperatura de fusión T_m medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 160 °C, más preferentemente al menos 161 °C, aún más preferentemente al menos 163 °C, como en el intervalo de 163 °C a 167 °C.

Además, es preferente que el polímero de propileno (PP2b) tenga una temperatura de cristalización T_c medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) igual o superior a 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 110 a 130 °C, más preferentemente en el intervalo de 114 a 128 °C.

Preferentemente, el polímero de propileno (PP2b) está nucleado, más preferentemente α -nucleado. Por consiguiente, es preferente que el polímero de propileno (PP2b) se prepare en presencia de un agente nucleante, preferentemente un agente α -nucleante.

En el caso de que el polímero de propileno (PP2b) comprenda un agente α -nucleante, es preferente que esté libre de agentes β -nucleantes. El agente α -nucleante se selecciona preferentemente entre el 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 (como se describirán más detalladamente a continuación), y
- (v) mezclas de los mismos.

Tales aditivos generalmente están disponibles en el mercado y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", páginas 871 a 873, 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel.

Preferentemente, el polímero de propileno (PP2b) contiene hasta 5,0 % en peso del agente α -nucleante. En una realización preferida, el homopolímero de propileno no contiene más de 500 ppm, más preferentemente de 0,025 a 200 ppm, más preferentemente de 0,1 a 200 ppm, incluso más preferentemente de 0,3 a 200 ppm, lo más preferentemente de 0,3 a 100 ppm de un agente α -nucleante, en particular, seleccionado entre el grupo que consiste en dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 dibencilidensorbitol), derivado de dibencilidensorbitol, preferentemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 di(metilbenciliden)sorbitol) o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, 2,2'-metilenbis(4, 6,-*di*-*terc*-butilfenil)fosfato sódico, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

El polímero de propileno (PP2b) según esta invención se produce preferentemente en presencia de

- (a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 al 6 de la IUPAC, un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y un donador interno (DI);
- (b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y
- (c) opcionalmente un donador externo (DE).

Preferentemente, el polímero de propileno (PP2b) se produce en un proceso de polimerización secuencial como se describe posteriormente que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2), en el primer reactor (R1) se produce una fracción de homopolímero de propileno (A) y posteriormente se transfiere al segundo reactor (R2), en el segundo reactor (R2) se produce una segunda fracción de homopolímero de propileno (B) en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno (PP3a).

El proceso para la preparación del homopolímero de propileno así como el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) se describen adicionalmente en detalle posteriormente.

Como ya se indicó anteriormente, el polímero de propileno (PP2b) se produce preferentemente en un proceso de polimerización secuencial.

La expresión "sistema de polimerización secuencial" indica que el polímero de propileno (PP2b) se produce en al menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2), y opcionalmente un tercer reactor de polimerización (R3). La expresión "reactor de polimerización" debe indicar que tiene lugar la polimerización principal. Por tanto, en el caso de que el proceso consista en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el sistema global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "consiste en" es solo una formulación cerrada a la vista de los reactores de polimerización principales.

Preferentemente, al menos uno de los dos reactores de polimerización (R1) y (R2) es un reactor de fase gaseosa (GPR). Aún más preferentemente el segundo reactor de polimerización (R2) y el tercer reactor de polimerización opcional (R3) son reactores de fase gaseosa (GPR), es decir, un primer reactor de fase gaseosa (GPR1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2). Un reactor de fase gaseosa (GPR) según esta invención es preferentemente un reactor de lecho fluido, un reactor de lecho fluido rápido o un reactor de lecho asentado o cualquier combinación de los mismos.

Por consiguiente, 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 el 60 % (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (LR) (en masa). Por consiguiente, la concentración promedio de la primera fracción (1ª F) del polímero de propileno (PP2b) (es decir la primera fracción de homopolímero de propileno (A), en la suspensión de polímero dentro del primer reactor de bucle (LR) es normalmente del 15 % en peso al 55 % en peso, basado en el peso total de la suspensión de polímero en el reactor de bucle (LR). En una realización preferente de la presente invención la concentración promedio de la primera fracción de homopolímero de propileno (A) en la suspensión de polímero dentro del reactor de bucle (LR) es del 20 % en peso al 55 % en peso y más preferentemente del 25 % en peso al 52 % en peso, basado en el peso total de la suspensión de polímero en el reactor de bucle (LR).

Preferentemente, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción de homopolímero de propileno (A), más preferentemente la suspensión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción de homopolímero de propileno (A), se alimenta directamente al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), sin una etapa instantánea entre las etapas. Este tipo de alimentación directa se describe en los documentos EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A y EP 991684 A. Por "alimentación directa" se entiende un proceso en donde el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir, del reactor de bucle (LR), la suspensión de polímero que comprende la primera fracción de homopolímero de propileno (A), se conduce directamente a la siguiente etapa del reactor de fase gaseosa.

Como alternativa, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción de homopolímero de propileno (A), también puede dirigirse a una etapa instantánea o a través de una etapa de concentración adicional antes de alimentar al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al reactor de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, esta "alimentación indirecta" se refiere a un proceso en donde el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de bucle (LR), es decir, la suspensión de polímero, se alimenta al segundo reactor de polimerización (R2), al (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), a través de una unidad de separación de medio de reacción y el medio de reacción como gas desde la unidad de separación.

De manera más específica, el segundo reactor de polimerización (R2), y cualquier reactor posterior, por ejemplo, el tercer reactor de polimerización (R3), son preferentemente reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de 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 de 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 preferente, el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior opcional, como el tercer reactor de polimerización (R3), son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente proceso, se usan al menos dos, preferentemente dos reactores de polimerización (R1) y (R2) o tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), concretamente, un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR) y un (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1) y opcionalmente un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2) conectados en serie. Si fuera necesario, antes del reactor de suspensión (SR), se coloca un reactor de prepolimerización.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) se alimenta al primer reactor de polimerización (R1) y se transfiere con el polímero (suspensión) obtenido en el primer reactor de polimerización (R1) a los reactores posteriores. Si el proceso incluye también una etapa de prepolimerización, es preferente que todo el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) se alimente en el reactor de prepolimerización. Posteriormente, el producto de prepolimerización que contiene el

catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) se transfiere al primer reactor de polimerización (R1).

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, WO 2004/111095, 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.

Se obtienen resultados especialmente buenos en el caso de que la temperatura en los reactores se elija cuidadosamente.

Por tanto, es preferente que la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 62 a 90 °C, más preferentemente en el intervalo de 65 a 85 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 67 a 82 °C.

Alternativa o adicionalmente al párrafo previo, es preferente que la temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de polimerización (R2) y opcional en el tercer reactor (R3) esté en el intervalo de 62 a 95 °C, más preferentemente en el intervalo de 67 a 92 °C.

Preferentemente la temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de polimerización (R2) es igual o mayor que la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1). Por tanto, es preferente que la temperatura de funcionamiento

(a) del primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de 62 a 85 °C, más preferentemente en el intervalo de 65 a 90 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 67 a 85 °C, como de 70 a 82 °C;

y

(b) del segundo reactor de polimerización (R2) esté en el intervalo de 75 a 95 °C, más preferentemente en el intervalo de 78 a 92 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 78 a 88 °C, con la condición de que la temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o mayor a la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1).

Normalmente, la presión en el primer reactor de polimerización (R1), preferentemente en el reactor de bucle (LR), está en el intervalo de 20 a 80 bar, preferentemente 30 a 70 bar, como 35 a 65 bar, mientras que la presión en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir, en el (primer) reactor de fase gaseosa (GPR1), y opcionalmente en cualquier reactor posterior, como en el tercer reactor de polimerización (R3), por ejemplo, en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR2), está en el intervalo de 5 a 50 bar, preferentemente 15 a 40 bar.

Preferentemente se agrega hidrógeno en cada reactor de polimerización para controlar el peso molecular, es decir, el índice de fluidez MFR₂.

Preferentemente el tiempo de residencia promedio es bastante largo en los reactores de polimerización (R1) y (R2). En general, el tiempo de residencia promedio (τ) se define como la relación entre el volumen de reacción (V_R) y la tasa de flujo volumétrico de salida del reactor (Q_o) (es decir, V_R/Q_o), es decir, $\tau = V_R/Q_o$ [$\tau = V_R/Q_o$]. En el caso de un reactor de bucle, el volumen de reacción (V_R) es igual al volumen del reactor.

Por tanto, el tiempo de residencia promedio (τ) en el primer reactor de polimerización (R1) es preferentemente al menos 15 min, más preferentemente en el intervalo de 15 a 90 min, aún más preferentemente en el intervalo de 20 a 80 min, como en el intervalo de 24 a 60 min, y/o el tiempo de residencia promedio (τ) en el segundo reactor de polimerización (R2) es preferentemente al menos 70 min, más preferentemente en el intervalo de 70 a 220 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 80 a 210 min, aún más preferentemente en el intervalo de 90 a 200 min, como en el intervalo de 90 a 190 min. Preferentemente el tiempo de residencia promedio (τ) en el tercer reactor de polimerización (R3), si está presente, es preferentemente al menos 30 min, más preferentemente en el intervalo de 30 a 120 min, aún más preferentemente en el intervalo de 40 a 100 min, como en el intervalo de 50 a 90 min.

Como se mencionó anteriormente, la preparación del homopolímero de propileno puede comprender además de la polimerización (principal) del homopolímero de propileno en los al menos dos reactores de polimerización (R1, R3 y R3 opcional) antes de esto una prepolimerización en un reactor de prepolimerización (PR) corriente arriba del primer reactor de polimerización (R1).

En el reactor de prepolimerización (PR) se produce un polipropileno (Pre-PP). La prepolimerización se realiza en presencia del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2). Según esta realización el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2), el cocatalizador (Co), y el donador externo (DE) se introducen en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, esto no excluirá la opción de que en una etapa posterior, por ejemplo, se agregue más cocatalizador (Co) y/o donador externo (DE) en el proceso de polimerización, por ejemplo en el primer reactor (R1). En una realización el catalizador

de Ziegler-Natta (ZN-C2), el cocatalizador (Co) y el donador externo (DE) solo se agregan en el reactor de prepolimerización (PR), si se aplica una prepolimerización.

5 La reacción de prepolimerización se realiza normalmente a una temperatura de 0 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 tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bar, por ejemplo, de 30 a 70 bar.

10 En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con componentes opcionalmente inertes disueltos en el mismo. Asimismo, de acuerdo con la presente invención, se emplea una alimentación de etileno durante la prepolimerización como se mencionó anteriormente.

15 Es posible agregar otros componentes también a la etapa de prepolimerización. Por tanto, puede agregarse hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del polipropileno (Pre-PP) 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.

20 El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción está dentro de la habilidad de la técnica.

Debido a las condiciones de proceso definidas anteriormente en la prepolimerización, preferentemente se obtiene una mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) y el polipropileno (Pre-PP) producida en el reactor de prepolimerización (PR). Preferentemente el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) está (finamente) disperso en el polipropileno (Pre-PP). En otras palabras, Las partículas de catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) introducidas en el reactor de prepolimerización (PR) se dividen en fragmentos más pequeños que se distribuyen uniformemente en el polipropileno en crecimiento (Pre-PP). Los tamaños de las partículas de catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) introducidas, así como de los fragmentos obtenidos, no son de relevancia esencial para la presente invención y es tan dentro del conocimiento del experto.

25

30

Como se ha mencionado anteriormente, si se usa una prepolimerización, después de dicha prepolimerización, la mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) y el polipropileno (Pre-PP) producida en el reactor de prepolimerización (PR) se transfiere al primer reactor (R1). Normalmente, la cantidad total de polipropileno (Pre-PP) en el copolímero de propileno final (R-PP) es bastante baja y normalmente no más de 5,0 % en peso, más preferentemente no más de 4,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 4,0 % en peso, como en el intervalo del 1,0 al 3,0 % en peso.

35

En caso de que no se use prepolimerización, El propileno y los demás ingredientes tales como el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) se introducen directamente en el primer reactor de polimerización (R1).

40

Por consiguiente, el homopolímero de propileno se produce preferentemente en un proceso que comprende las siguientes etapas en las condiciones expuestas anteriormente

45 (a) en el primer reactor de polimerización (R1), es decir, en un reactor de bucle (LR), se polimeriza propileno obteniendo una primera fracción de homopolímero de propileno (A) del polímero de propileno (PP2b),
 (b) transferir dicha primera fracción de homopolímero de propileno (A) a un segundo reactor de polimerización (R2),
 (c) en el segundo reactor de polimerización (R2) se polimeriza propileno en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno (A) obteniendo una segunda fracción de homopolímero de propileno (B) del polímero de propileno (PP2b), dicha primera fracción de homopolímero de propileno (A) y dicha segunda fracción de homopolímero de propileno (B) forman el polímero de propileno (PP2b).

50

Se puede realizar una prepolimerización como se describió anteriormente antes de la etapa (a).

55

El catalizador utilizado en la presente invención es un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) sólido, que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 al 6 de IUPAC, como titanio, un compuesto metálico del Grupo 2 (MC), como magnesio, y un donador interno (DI) que es un ftalato o preferentemente 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 tanto, el catalizador está, en una realización preferente, completamente libre de compuestos ftálicos no deseados. Además, el catalizador sólido no tiene ningún material de soporte externo, como sílice o $MgCl_2$, sino que el catalizador está autosoportado.

60

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) puede definirse adicionalmente por la forma en que se obtiene. Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) se obtiene preferentemente mediante un proceso que comprende las etapas de

65

a)

- 5 a1) proporcionar una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 (MC) y un alcohol monohídrico (A) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o
- 10 a2) una solución de al menos un compuesto alcoxi 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 monohídrico (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o
- 15 a3) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax) y un compuesto alcoxi 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; o
- a4) proporcionar una solución del compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 de fórmula $M(OR^1)_n(OR^2)_mX_{2-n-m}$ o mezcla de alcóxidos del Grupo 2 $M(OR^1)_nX_{2-n}$ y $M(OR^2)_mX_{2-m}$, donde M es un metal del Grupo 2, X es halógeno, R¹ y R² son grupos alquilo diferentes de C₂ a C₁₆ átomos de carbono y $0 < n < 2$, $0 < m < 2$ y $n+m+(2-n-m) = 2$, siempre que tanto n como m ≠ 0, $0 < n' < 2$ y $0 < m' < 2$; 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

20 c) obtener las partículas sólidas del componente catalizador,

y añadir un donador electrónico interno (DI), preferentemente un donador interno (DI) no ftálico, en cualquier etapa anterior a la etapa c).

25 El donador interno (DI) o el precursor del mismo se añade así preferentemente a la solución de la etapa a) o al compuesto metálico de transición antes de agregar la solución de la etapa a).

30 Según el procedimiento anterior, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se puede obtener mediante un método de precipitación o mediante un método de solidificación en emulsión dependiendo de las condiciones físicas, especialmente la temperatura utilizada en las etapas b) y c). También se denomina emulsión en este sistema de aplicación líquido/líquido de dos fases.

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

35 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).

40 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 a 30 °C. Las gotitas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición catalítica activa. 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 catalizador preparado mediante el método de solidificación en emulsión se usa preferentemente en la presente invención.

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

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

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

60 Ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son glicol monoéteres. Los alcoholes preferentes (A) son glicol C₂ a C₄ 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, 1,3-propilenglicol-monobutil éter, y 3-butoxi-2-propanol, prefiriéndose particularmente 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 1,3-propilenglicol-monobutil éter, y 3-butoxi-2-propanol.

Los alcoholes monohídricos ilustrativos (B) son de fórmula ROH, siendo R un resto alquilo C₂-C₁₆ de cadena lineal o ramificada, preferentemente C₄ a C₁₀, más preferentemente un resto alquilo C₆ a C₈. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

5 Preferentemente, una mezcla de compuestos alcoxi 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 10:1 a 1:10, más preferentemente de 6:1 a 1:6, más preferentemente de 4,1 a 1:4.

10 El compuesto alcoxi de magnesio puede ser un producto de reacción de alcoholes, como se definió anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado de dialquilmagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoximagnesio y haluros de alquilmagnesio. Además, se pueden usar dialcóxidos de magnesio, diarilóxidos de magnesio, ariloxihaluros de magnesio, arilóxidos de magnesio y alquilarilóxidos de magnesio. Los grupos alquilo pueden ser grupos alquilo C₁-C₂₀ iguales o diferentes, preferentemente alquilo C₂-C₁₀.
15 Compuestos típicos de alquil-alcoximagnesio, cuando se usan, son butóxido de etilmagnesio, pentóxido de butilmagnesio, butóxido de octilmagnesio y octóxido de octilmagnesio. Preferentemente se usa dialquilmagnesio. Los dialquilmagnesios más preferentes son butiltoctilmagnesio o butiletilmagnesio.

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

25 Los compuestos alcoxi de magnesio de la etapa a) se seleccionan así del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloximagnesio, 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.

30 Los disolventes que se emplearán para la preparación del presente catalizador pueden seleccionarse entre cadenas lineales aromáticas y alifáticas, hidrocarburos ramificados y cíclicos con 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, xileno, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Son particularmente preferidos hexanos y pentanos.

35 La reacción para la preparación del compuesto alcoxi 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.

40 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 TiCl₄.

45 El donador 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 donadores 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.

50 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 C₁₂ a C₂₀ no ramificados tales como polimetacrilato de hexadecilo y polimetacrilato de octadecilo y mezclas de los mismos. El
55 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 poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o polidodeceno o mezclas de los mismos. Lo más preferentemente es polideceno.

60 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, más preferentemente al menos tres veces con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferentemente con tolueno, heptano o pentano y/o con TiCl₄. Las soluciones de lavado también pueden contener donadores y/o compuestos del Grupo 13, como trialquilaluminio, compuestos de aluminio alquilado halogenados o compuestos alcoxi de aluminio. Los compuestos de aluminio también pueden añadirse durante la síntesis del catalizador. El catalizador puede secarse adicionalmente, como por
65 evaporación o lavado con nitrógeno, o puede convertirse en un líquido aceitoso sin ninguna etapa de secado.

5 El catalizador de Ziegler-Natta 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 del 1 al 6 % en peso, Mg del 10 al 20 % en peso y donador del 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 2610270 y EP2610272 que se incorporan en este documento por referencia.

10 El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) se usa preferentemente en asociación con un cocatalizador de alquilaluminio y, opcionalmente, donadores externos.

15 Como componente adicional en el proceso de polimerización instantánea, está presente preferentemente un donador externo (DE). Los donadores externos (DE) adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de los mismos. Es especialmente preferente usar un silano. Lo más preferente es usar silanos de fórmula general



20 en donde R^a , R^b y R^c indican un radical hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en donde p y q son números que varían de 0 a 3, siendo su suma $p + q$ igual o menor que 3. R^a , R^b y R^c pueden elegirse independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales silanos son (*tert*-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂, o de fórmula general



25 en donde R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

30 R^3 y R^4 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. En particular, es preferente que R^3 y R^4 se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, *tert*-butilo, *tert*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferentemente tanto R^3 como R^4 son iguales, aún más preferentemente tanto R^3 como R^4 son un grupo etilo.

40 Los donadores externos (DE) especialmente preferentes son el donador pentildimetoxisilano (donador D) o el donador ciclohexilmetildimetoxisilano (donador C).

45 Además del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) y el donador externo (DE) opcional puede usarse un cocatalizador. El cocatalizador es preferentemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, un organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio, del tipo alquil aluminio, haluro de aluminio o un compuesto de alquilhaluro de aluminio. Por consiguiente, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquil aluminio o dicloruro de alquilaluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica, el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

50 Preferentemente, la relación entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (DE) [Co/DE] y/o la relación entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] deben elegirse cuidadosamente.

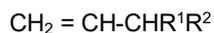
Por consiguiente,

55 la relación molar de cocatalizador (Co) a donador externo (DE) [Co/DE] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferentemente está en el intervalo de 5 a 35, más preferentemente está en el intervalo de 5 a 25; y, opcionalmente

(b) la relación molar entre el cocatalizador (Co) y el compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar en el intervalo de más de 80 a 500, preferentemente está en el intervalo de 100 a 350, de forma aún más preferente en el intervalo de 120 a 300.

60 Como se mencionó anteriormente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C2) se modifica preferentemente mediante la denominada tecnología BNT durante la etapa de prepolimerización descrita anteriormente para introducir el agente nucleante polimérico.

65 Tal agente nucleante polimérico es como se describió anteriormente un polímero de vinilo, tal como un polímero de vinilo derivado de monómeros de fórmula



5 en donde R¹ y R², junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático opcionalmente sustituido o un sistema de anillos condensados, en donde el resto del anillo o anillos condensados contiene cuatro a 20 átomos de carbono, preferentemente un anillo de 5 a 12 miembros saturado o insaturado o aromático o un sistema de anillos condensados o representan independientemente un alcano C₄-C₃₀ lineal o ramificado, cicloalcano C₄-C₂₀ o anillo aromático C₄-C₂₀. Preferentemente, R¹ y R², junto con el átomo de C al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático de cinco o seis miembros o representan independientemente un grupo alquilo inferior que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. Los compuestos de vinilo preferentes para la preparación de un agente nucleante polimérico para usarse según la presente invención son en particular vinilcicloalcanos, en particular vinilciclohexano (VCH), vinilciclopentano y vinil-2-metilciclohexano, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno o mezclas de los mismos. VCH es un monómero particularmente preferente.

15 La relación en peso de compuesto de vinilo a catalizador de polimerización en la etapa de modificación del catalizador de polimerización es preferentemente 0,3 o más hasta 40, tal como 0,4 a 20 o más preferentemente 0,5 a 15, como 0,5 a 2,0.

20 La polimerización del compuesto de vinilo, por ejemplo, VCH, puede hacerse en cualquier fluido inerte que no disuelva el polímero formado (por ejemplo, poliVCH). Es importante asegurar de que la viscosidad de la mezcla final de catalizador/compuesto de vinilo polimerizado/fluido inerte sea suficientemente alta para evitar que las partículas de catalizador se depositen durante el almacenamiento y transporte.

25 **Copolímero de etileno elastomérico (E)**

La composición de polipropileno reforzada con fibra (C) según la presente invención comprende además un copolímero de etileno elastomérico (E).

30 Preferentemente, el copolímero de etileno elastomérico (E) es una poliolefina de muy baja densidad, más preferentemente, una poliolefina de muy baja densidad polimerizada usando catálisis de sitio único, preferentemente, catálisis de metaloceno.

35 En una realización preferida, el copolímero de etileno elastomérico (E) tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³. Más preferentemente, la densidad del copolímero de etileno elastomérico (E) es igual o inferior a 0,890 g/cm³, aún más preferentemente en el intervalo de 0,845 a 0,890 g/cm³, como en el intervalo de 0,870 a 0,885 g/cm³.

40 Preferentemente, el copolímero de etileno elastomérico (E) tiene un índice de fluidez MFR₂ (190 °C, 2,16 kg) de al menos 25 g/10 min, más preferentemente de 25 a 50 g/10 min, aún más preferentemente de 28 a 40 g/10 min, como un intervalo de 29 a 35 g/10 min.

El copolímero de etileno elastomérico (E) comprende unidades obtenidas de etileno y una α-olefina C₄ a C₁₀.

45 El copolímero de etileno elastomérico (E) comprende, preferentemente, consiste en, unidades derivables de (i) etileno y (ii) al menos otras α-olefinas C₄ a C₁₀, más preferentemente, unidades derivables de (i) etileno e (ii) al menos otra α-olefina seleccionada del grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Es especialmente preferente que el copolímero de etileno elastomérico (E) comprenda al menos unidades obtenibles de (i) etileno y (ii) 1-buteno o 1-octeno.

50 En una realización especialmente preferida, el copolímero de etileno elastomérico (E) consiste en unidades obtenibles de (i) etileno y (ii) 1-buteno o 1-octeno. En particular, es preferente que el copolímero de etileno elastomérico (E) sea un copolímero de etileno y 1-octeno.

55 El contenido de comonómero, como el contenido de α-olefina C₄ a C₂₀, del copolímero de etileno elastomérico (E) está en el intervalo del 4 al 25 % en moles, más preferentemente, en el intervalo del 5 al 20 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo del 6 al 12 % en moles, como en el intervalo del 5 al 10 % en moles.

60 En una realización preferente el copolímero de etileno elastomérico (E) se prepara con al menos un catalizador de metaloceno. El copolímero de etileno elastomérico (E) también puede prepararse con más de un catalizador de metaloceno o puede ser una mezcla de múltiples elastómeros preparados con diferentes catalizadores de metaloceno. En algunas realizaciones, el copolímero de etileno elastomérico (E) es un polímero de etileno sustancialmente lineal (SLEP). Los SLEP y otros copolímeros de etileno elastoméricos catalizados con metaloceno (E) se conocen en la técnica, por ejemplo, en el documento US 5.272.236. Estas resinas también están disponibles en el mercado, por ejemplo, como plastómeros Queo™ disponibles en Borealis, resinas de plastómero ENGAGE™ disponibles en Dow Chemical Co., polímeros EXACT™ de Exxon o polímeros TAFMER™ de Mitsui, polímeros Lucene de LG, polímeros Fortify de Sabcic o polímeros Solumer de SK Chemicals.

Promotor de adhesión (AP)

Según la presente invención, la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) comprende además un promotor de adhesión (AP). El promotor de adhesión (AP) se especifica como un homo o copolímero de polipropileno modificado polar (PM-PP).

El homo o copolímero de polipropileno modificado (PM-PP) polar comprende un compuesto de bajo peso molecular que tiene grupos polares reactivos. Los homopolímeros y copolímeros de polipropileno modificado, como copolímeros de propileno y etileno o con otras α -olefinas, por ejemplo, α -olefinas C₄ a C₁₀, son los más preferidos, ya que son altamente compatibles con el polímero de propileno (PP) de la composición inventiva de polipropileno reforzada con fibra (C).

En términos de estructura, el homopolímero o copolímero de polipropileno modificado (PM-PP) polar se selecciona preferentemente de homo o copolímeros de injerto.

En este contexto, se da preferencia a homo o copolímeros de polipropileno modificado (PM-PP) que contienen grupos obtenidos 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.

Ejemplos específicos de dichos compuestos polares son anhídridos cíclicos insaturados y sus diésteres alifáticos, y los derivados de diácidos. En particular, se puede usar anhídrido maleico y compuestos seleccionados entre maleatos de dialquilo ramificados y lineales C₁ a C₁₀, fumaratos de dialquilo ramificados y lineales C₁ a C₁₀, anhídrido itacónico, ésteres de dialquilo de ácido itacónico ramificados y lineales C₁ a C₁₀, ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y mezclas de los mismos.

Se da preferencia particular al uso de un homo o copolímero de polipropileno injertado con anhídrido maleico o ácido acrílico como homo o copolímero de polipropileno modificado polar (PM-PP), es decir, el promotor de adhesión (AP).

El polímero modificado, es decir, el promotor de adhesión, puede producirse de manera sencilla mediante extrusión reactiva del polímero, por ejemplo con anhídrido maleico o ácido acrílico en presencia de generadores de radicales libres (tales como peróxidos orgánicos), como se describe, por ejemplo, en los documentos US 4.506.056, US 4.753.997 o EP 1 805 238.

Las cantidades preferentes de grupos obtenidos de compuestos polares en el homo o copolímero de polipropileno modificado polar (PM-PP), es decir, el promotor de adhesión (AP), son del 0,5 al 10 % en peso. Por ejemplo, en el intervalo del 0,5 % en peso al 8 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,5 % en peso al 6 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,5 % en peso al 4 % en peso y lo más preferentemente en el intervalo del 0,5 % en peso al 3,5 % en peso.

Los valores preferentes del índice de fluidez MFR₂ (190 °C) para el homo o copolímero de polipropileno modificado polar (PM-PP), es decir, para el promotor de adhesión (AP), son de 2 a 500 g/10 min. Es particularmente preferente que el homo- o copolímero de polipropileno modificado polar (PM-PP) tenga un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) de al menos 50 g/10 min.

En una realización preferente de la presente invención, el promotor de adhesión (AP) es un homo o copolímero de polipropileno modificado con anhídrido maleico y/o un homo o copolímero de polipropileno modificado con ácido acrílico. Preferentemente, el promotor de adhesión (AP) es un homopolímero de polipropileno modificado con anhídrido maleico y/o un homopolímero de polipropileno modificado con ácido acrílico y preferentemente un homopolímero de polipropileno modificado con anhídrido maleico. Por ejemplo, los homo o copolímeros de polipropileno modificado (PM-PP) adecuados incluyen, por ejemplo, un homopolímero de polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-g-MAH) y un homopolímero de polipropileno injertado con ácido acrílico (PP-g-AA).

Fibras largas (LF)

Los componentes esenciales de la presente composición de polipropileno reforzada con fibra (C) son las fibras largas (LF).

Preferentemente, las fibras largas (LF) se seleccionan del grupo que consiste en fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras minerales, fibras cerámicas, fibras de carbono y fibras de grafito. Son preferentes las fibras de vidrio. En particular, las fibras largas (LF) se obtienen de mechas de vidrio.

Las fibras largas (LF) utilizadas en la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) tienen preferentemente un diámetro promedio de al menos 8 μ m, más preferentemente de 12 a 25 μ m, más preferentemente de 14 a 20 μ m, por ejemplo, de 15 a 18 μ m.

Como se ha explicado anteriormente, los gránulos según la presente invención se obtienen preferiblemente mediante una hebra de polipropileno reforzado con fibra obtenida al poner en contacto las fibras largas (LF) con el primer polipropileno (PP1) fundido y el promotor de adhesión (AP) y posteriormente poniendo en contacto las fibras impregnadas así obtenidas con el segundo polipropileno (PP2) fundido y el copolímero de etileno elastomérico (E). La hebra así obtenida se corta posteriormente en gránulos.

Por consiguiente, la longitud de las fibras largas (LF) cortadas en los gránulos depende del tamaño de los gránulos. Preferentemente, la longitud de las fibras largas (LF) cortadas está en el intervalo de 8,0 a 25,0 mm, más preferentemente en el intervalo de 9,0 a 18,0 mm, como en el intervalo de 10,0 a 15,0 mm.

Aditivos (AD)

Además del polímero de propileno (PP), el copolímero de etileno elastomérico (E), el promotor de adhesión (AP) y las fibras largas (LF), la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) de la invención puede incluir aditivos (AD). Los aditivos típicos son secuestrantes de ácidos, antioxidantes, colorantes, fotoestabilizantes, plastificantes, agentes de deslizamiento, agentes contra el rayado, agentes dispersantes, adyuvantes de procesamiento, lubricantes, pigmentos y similares.

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 (AD)", de acuerdo con la presente invención, también incluye materiales de vehículos, en particular, materiales portadores poliméricos.

Material portador polimérico

Preferentemente, la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) de la invención no comprende (a) polímeros adicionales diferentes al polímero de propileno (PP), el copolímero de etileno elastomérico (E) y el promotor de adhesión (AP), en una cantidad superior al 15 % en peso, preferentemente, en una cantidad superior al 10 % en peso, más preferentemente, en una cantidad superior a 9 % en peso, basado en el peso de la composición de polipropileno reforzada con fibra (C). Cualquier polímero que sea un material portador para aditivos (AD) no se calcula respecto a la cantidad de compuestos poliméricos que se indica en la presente invención, sino respecto a la cantidad del aditivo respectivo.

El material portador polimérico de los aditivos (AD) es un polímero portador que asegura una distribución uniforme en la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) de la invención. El material portador polimérico no está limitado a un polímero particular. El material portador polimérico puede ser homopolímero de etileno, copolímero de etileno obtenido a partir de etileno y comonómero de α -olefina, tal como comonómero de α -olefina C₃ a C₈, 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 C₄ a C₈. Se prefiere que el material portador polimérico no contenga unidades monoméricas obtenibles de estireno o derivados del mismo.

Artículo

La presente invención también se refiere a un artículo moldeado por inyección, como un artículo de automoción moldeado por inyección, que comprende la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) definida anteriormente. La presente invención, en particular, se refiere a un artículo moldeado por inyección, como un artículo de automoción moldeado por inyección, que comprende al menos el 60 % en peso, más preferentemente, al menos el 80 % en peso, todavía más preferentemente al menos el 90 % en peso, tal como al menos el 95 % en peso o al menos el 99 % en peso, de la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) como se ha definido anteriormente. En una realización especialmente preferente la presente invención se refiere a un artículo moldeado por inyección, como un artículo de automoción moldeado por inyección, que consiste en la composición de polipropileno reforzada con fibra (C) como se definió anteriormente.

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

Ejemplos

1. Métodos de medición

MFR₂ (230 °C) se mide según ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

MFR₂ (190 °C) se mide según ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga).

El índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del segundo polímero de propileno (PP2) se calcula según la ecuación (I)

$$\log MFR(PP2) = w(PP2a) \cdot \log MFR(PP2a) + w(PP2b) \cdot \log MFR(PP2b) \quad (I),$$

En donde

- 5
 w(PP2a) es la fracción de peso del polímero de propileno (PP2a)
 w(PP2b) es la fracción de peso del polímero de propileno (PP2b)
 MFR(PP2a) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) en g/10 min del segundo polímero de propileno (PP2a)
 MFR(PP2b) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) en g/10 min del polímero de propileno (PP2b), y
 10 MFR(PP2) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) en g/10 min del segundo polímero de propileno (PP2)

Quantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN

15 Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de secuencia de comonomero de los polímeros. Se registraron espectros de RMN de ¹³C{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 ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando una cabeza de sonda de temperatura ampliada de 10 mm optimizada para ¹³C 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
 20 (TCE-*d*₂) junto con acetilacetato de cromo (III) (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
 25 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 WALTZ 16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128). Se adquirió un total de 6144 (6k) transitorios por espectro. Se procesaron los espectros
 30 de RMN cuantitativa de ¹³C{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 por Cheng, H. N.,
 35 *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

En cuanto a los homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos sirven de referencia interna al elemento pentavalente isotáctico de metilo (m₁m₁m₁m₁) a 21,85 ppm.

40 Las señales características que corresponden a los regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950) o el comonomero se observaron.

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

50 Específicamente, la influencia de los regio-defectos y el comonomero en la cuantificación de la distribución de la tacticidad se corrigió mediante la sustracción del regio-defecto representativo y las integrales de comonomero de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

Se determinó la isotacticidad al nivel de quintuplete y se indicó como el porcentaje de secuencias de quintuplete isotáctico (m₁m₁m₁m₁m₁) con respecto a todas las secuencias de quintuplete:

$$55 \quad \% \text{ de } [m_1m_1m_1m_1m_1] = 100 \cdot (m_1m_1m_1m_1m_1 / \text{suma de todos los quintupletes})$$

La presencia de regio-defectos 2,1 eritro se indicó mediante la presencia de los dos sitios de metilo a 17,7 y 17,2 ppm, y se confirmó mediante otros sitios característicos.

60 No se observaron las señales características que correspondían a otros tipos de regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253).

La presencia de regio-defectos de 2,1 eritro se cuantificó usando la integral media de los dos sitios característicos de metilo a 17,7 y 17,2 ppm:

$$65 \quad P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8})/2$$

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

5

$$P_{12} = I_{CH_3} + P_{12e}$$

Se cuantificó la cantidad total de propeno como la suma de propeno con inserción primaria y el resto de los regio-defectos presentes:

10

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

Se cuantificó el porcentaje en moles de los regio-defectos 2,1 eritro con respecto a todo el propeno:

15

$$[21e] \% \text{ en moles} = 100 * (P_{21e} / P_{total})$$

Se observaron señales características de copolímero que correspondieron a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

20

Con los regiodefectos también observados (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950) también se precisó la corrección de la influencia de dichos defectos en el contenido de comonomero.

25

Se cuantificó la fracción de comonomero 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 integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenido de comonomero encontrado.

30

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:

35

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

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

40

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

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.

45

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

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

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

50

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

55

Se determinó la distribución de la secuencia del comonomero 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 comonomero.

Peso molecular medio en número (PM_n), peso molecular medio en peso (PM_p) y distribución de peso molecular (DPM)

60

Los pesos moleculares medios (PM_p, PM_n) y la distribución de peso molecular (DPM), es decir, PM_p/PM_n (en donde PM_n es el peso molecular medio en número y PM_p es el peso molecular medio en peso), se determinaron mediante cromatografía

65

de permeación en gel (GPC) según ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento GPC PolymerChar, equipado con detector de infrarrojos (IR) con 3 columnas Olexis y 1 columna Olexis Guard de Polymer Laboratories y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol) como

disolvente a 160 °C y un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µl de solución de muestra por análisis. Se calibró el conjunto de columnas usando calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2:2003) con patrones de poliestireno (PS) de valor de DPM de al menos 15 dentro del intervalo de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP usadas son como se describe para la norma ASTM D 6474-99. Se prepararon todas las muestras por medio de disolución de 5,0-9,0 mg de polímero en 8 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (mismo que en la fase móvil) durante 2,5 horas para PP o durante 3 horas para PE, a un máximo de 160 °C bajo agitación moderada continua en el dispositivo automatizado de toma de muestra del instrumento de GPC.

Análisis de DSC, temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y entalpía de fusión (H_m): medidos con un calorímetro de barrido diferencial (DSC) TA Instrument Q200 en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se realiza según ISO 11357/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de exploración de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225 °C. La temperatura de cristalización (T_c) se determina a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión (T_m) y entalpía de fusión (H_m) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento. La cristalinidad se calcula a partir de la entalpía de fusión suponiendo un valor H_m de 209 J/g para un polipropileno completamente cristalino (ver Brandrup, J., Immergut, E. H., Eds. Polymer Handbook, 3ª ed. Wiley, New York, 1989; Capítulo 3).

La **temperatura de transición vítrea T_g** se determinó mediante análisis dinámomecánico según ISO 6721-7. Las mediciones se realizan en modo de torsión en muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm³) entre -100 °C y + 150 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

El contenido de comonomero en el elastómero (E) se midió de manera conocida basándose en espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN de ¹³C, utilizando el espectrómetro IR Nicolet Magna 550 junto con el software Nicolet Omnic FTIR. Se moldearon por compresión películas que tenían un grosor de aproximadamente 250 µm a partir de las muestras. Se prepararon películas similares a partir de las muestras de calibración que tenían un contenido conocido del comonomero. El contenido de comonomero se determinó a partir del espectro a partir del intervalo de número de onda de 1430 a 1100 cm⁻¹. La absorbancia se mide como la altura del pico mediante la selección del denominado momento basal corto o largo o ambos. La línea basal corta se traza en aproximadamente 1410-1320 cm⁻¹ a través de los puntos mínimos y la línea basal larga aproximadamente entre 1410 y 1220 cm⁻¹. Resulta necesario realizar, de manera específica, las calibraciones para cada tipo de línea basal. También, el contenido de comonomero de la muestra no conocida necesita encontrarse dentro del intervalo del contenido de comonomero de las muestras de calibración. El **contenido de ceniza** se mide según la norma ISO 3451-1 (1997).

La **densidad** se mide según ISO 1183-187. La preparación de las muestras se realiza mediante moldeo por compresión según ISO 1872-2:2007.

El **diámetro medio de fibra** se determina según ISO 1888:2006 (E), Método B, aumento de microscopio de 1.000.

La **resistencia al impacto sin muesca y con muesca Charpy** se determina según ISO 179-1/1eA e ISO 179-1/1eU a 23 °C utilizando muestras de ensayo moldeadas por inyección (80 x 10 x 4 mm) preparadas según ISO 19069-2 con las modificaciones descritas a continuación. Las propiedades de tracción se determinaron en muestras en forma de hueso de perro moldeadas por inyección preparadas según ISO 19069-2 con las modificaciones descritas a continuación. El módulo de tracción se determinó según ISO 527-1A a 1 mm/min y 23 °C. Para determinar el límite elástico y la deformación elástica, se usó una velocidad de 50 mm/min.

Ensayo de peso en caída instrumentado: La energía de perforación, la fuerza máxima y la desviación de perforación se determinaron en el ensayo de peso en caída instrumentado según ISO 6603-2 usando placas moldeadas por inyección de 60x60x3 mm preparadas según ISO 19069-2 con las modificaciones descritas a continuación y una velocidad de ensayo de 4,4 m/s. La energía de perforación informada es el resultado de una integral de la curva de energía de fallo medida a +23 °C y -30 °C.

Las **muestras de ensayo** para determinar la resistencia al impacto sin muesca y con muesca Charpy, las propiedades de tracción y el ensayo de peso en caída instrumentado que se describieron anteriormente se prepararon según ISO 19069-2 con las siguientes modificaciones:

Velocidad frontal de flujo:	100 mm/s
Temperatura de la masa:	250 °C
Contrapresión hidráulica:	1 bar
Tiempo de mantenimiento de presión:	30 s
Tiempo de enfriamiento:	25 s.

2. Ejemplos

Las composiciones según los ejemplos EC1, EC2 y EI1 a EI3 se obtuvieron impregnando mechas de vidrio (LF)

- usando una herramienta de impregnación según EP 0 397 505 B1 con una composición que comprende el homopolímero de propileno de alto flujo comercial HL504FB de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de 450 g/10 min (PP1) y el promotor de adhesión (AP) (SCONA TPPP 9012 GA de Scona). Las mechas impregnadas se combinaron y procesaron a través de una matriz de revestimiento donde se revistieron con una
- 5 composición que comprende el homopolímero de propileno comercial HJ120UB de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de 75 g/10 min (PP2a), el homopolímero de propileno comercial HF955MO de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de 20 g/10 min (PP2b) y el copolímero comercial de etileno-octeno Queo8230 de Borealis con una densidad de 0,885 g/cm³ (E) en las relaciones en peso según la Tabla 1. Las hebras se produjeron con una velocidad de 40 m/min e inmediatamente después de la producción se empujaron a través de
- 10 un baño de agua con una longitud de aproximadamente 8 m. Las hebras enfriadas se secaron luego durante una distancia de aproximadamente 5 m. Las hebras secas se procesaron luego a través de un granulador donde se cortaron en gránulos con una longitud de 15 mm.
- La composición según el ejemplo EC3 se obtuvo revistiendo mechas de vidrio (LF) con una composición que
- 15 comprende el homopolímero de propileno comercial HK060UB de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de 125 g/10 min (PP3), el promotor de adhesión (AP) (SCONA TPPP 9012 GA de Scona) y el copolímero de etileno-octeno comercial Queo8230 de Borealis con una densidad de 0,880 g/cm³ (E) en una relación en peso según la Tabla 1. La hebra se procesó como se describió anteriormente.
- 20 Las composiciones según los ejemplos EC4, EC5 y EI4 a EI7 se prepararon de forma análoga a las composiciones según el EC1, EC2 y EI1 a EI3 con la diferencia de que los polímeros de propileno y las mechas de vidrio descritas anteriormente se usaron en las relaciones en peso según la Tabla 2 y que los hilos se produjeron con una velocidad de 65 m/min.
- 25 Las propiedades de las composiciones inventivas y comparativas se resumen en las Tablas 3 y 4.

Tabla 1: Composición de las composiciones reforzadas con fibra que contienen 20,0 % en peso de fibras largas

		EC1	EC2	EC3	EI1	EI2	EI3
PP1	[% en peso]	34,80	27,30		33,55	32,30	29,80
PP2a	[% en peso]	34,80	27,30		33,55	32,30	29,80
PP2b	[% en peso]	8,0	8,0		8,0	8,0	8,0
PP3	[% en peso]			65,25			
E	[% en peso]		15,0	10,0	2,50	5,00	10,0
LF	[% en peso]	20,0	20,0	22,0	20,0	20,0	20,0
AP	[% en peso]	1,04	1,04	1,50	1,04	1,04	1,04
Pigmento 1	[% en peso]	0,64	0,64		0,64	0,64	0,64
Pigmento 2	[% en peso]			0,50			
AD	[% en peso]	0,72	0,72	0,75	0,72	0,72	0,72

Tabla 2: Composición de las composiciones reforzadas con fibra que contienen 40,0 % en peso de fibras largas

		EC4	EC5	EI4	EI5	EI6	EI7
PP1	[% en peso]	25,51	18,01	24,26	23,01	21,76	20,51
PP2a	[% en peso]	25,51	18,01	24,26	23,01	21,76	20,51
PP2b	[% en peso]	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
E	[% en peso]		15,0	2,50	5,0	7,5	10,0
LF	[% en peso]	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
AP	[% en peso]	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97
Pigmento 1	[% en peso]	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47

AD	[% en peso]	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
----	-------------	------	------	------	------	------	------

Tabla 3: Propiedades de las composiciones reforzadas con fibra que contienen 20,0 % en peso de fibras largas

		EC1	EC2	EC3	EI1	EI2	EI3
Contenido de ceniza	[% en peso]	19,4	19,5	21,7	19,7	19,6	19,5
Módulo de tracción	[MPa]	5712	5021	5350	5678	5543	5367
Resistencia a la tracción	[MPa]	114,4	103,6	103,0	115,2	115,3	112,1
Deformación en la resistencia a la tracción	[%]	2,60	2,75	2,56	2,65	2,75	2,73
Tensión de tracción a la rotura	[MPa]	114,39	103,61	103,0	115,16	115,34	112,14
Deformación por tracción a la rotura	[%]	2,60	2,75	2,56	2,65	2,74	2,73
Resistencia al impacto con muesca Charpy (23 °C)	[kJ/m ²]	14,31	18,79	16,6	13,61	14,14	16,43
Resistencia al impacto sin muesca Charpy (23 °C)	[kJ/m ²]	43,88	59,75	52,3	51,74	57,09	55,05
Fuerza máxima	[N]	1748,4	1769,6	nd	1735,7	1874,0	1794,4
Desviación a fuerza máxima	[mm]	5,24	6,31	nd	5,23	6,08	5,95
Energía para fuerza máxima	[J]	5,21	7,44	nd	5,39	6,92	6,99
Desviación de perforación	[mm]	7,59	8,75	nd	7,01	8,91	8,73
Energía de perforación	[J]	8,32	10,8	9,96	7,75	10,6	10,65

nd No determinado

Tabla 4: Propiedades de las composiciones reforzadas con fibra que contienen 40,0 % en peso de fibras largas

		EC4	EC5	EI4	EI5	EI6	EI7
Contenido de ceniza	[% en peso]	39,9	40,3	39,7	39,8	39,8	39,9
Módulo de tracción	[MPa]	10559	9367	10337	10143	10103	9984
Resistencia a la tracción	[MPa]	175,2	144,9	174,2	167,3	165,8	161,5
Deformación en la resistencia a la tracción	[%]	2,20	2,28	2,25	2,24	2,28	2,29
Tensión de tracción a la rotura	[MPa]	175,2	144,9	174,2	167,3	165,8	161,5
Deformación por tracción a la rotura	[%]	2,20	2,28	2,25	2,24	2,28	2,29
Resistencia al impacto con muesca Charpy (23 °C)	[kJ/m ²]	26,55	29,28	29,76	32,04	30,21	33,53
Resistencia al impacto sin muesca Charpy (23 °C)	[kJ/m ²]	83,6	74,8	80,49	82,34	80,26	76,87
Fuerza máxima	[N]	2498,0	2568,3	2704,2	2688,8	2659,2	2693,5
Desviación a fuerza máxima	[mm]	4,67	5,24	5,18	5,66	5,53	5,67
Energía para fuerza máxima	[J]	7,02	8,26	8,56	9,72	9,33	9,67
Desviación de perforación	[mm]	7,58	9,88	8,49	8,60	9,19	9,50
Energía de perforación	[J]	12,7	17,9	15,55	15,93	17,33	17,82

- 5 **PP1** es el homopolímero de propileno comercial de alto flujo HL504FB de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de 450 g/10 min y una temperatura de transición vítrea Tg de +0 °C.
- 10 **PP2a** es el homopolímero de propileno comercial HJ120UB de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de 75 g/10 min, una densidad de 905 kg/m³ y una temperatura de transición vítrea Tg de +2 °C.
- PP2b** es el homopolímero de propileno comercial HF955MO de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de 20 g/10min, una densidad de 908 kg/m³ y una temperatura de transición vítrea Tg de +4 °C. El homopolímero de propileno HF955MO está α-nucleado con polivinilciclohexano (poliVCH).
- 15 **PP3** es el homopolímero de propileno comercial HK060UB de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de 125 g/10 min.
- E** es el copolímero de etileno-octeno comercial Queo8230 de Borealis que tiene una densidad de 0,885 g/cm³, un índice de fluidez MFR₂ (190 °C) de 30,0 g/10 min y un contenido de 1-octeno del 7,5 % en moles.
- 20 **LF** es la mecha de fibra de vidrio comercial Performax SE4849 de Owens Corning.
- AP** es el promotor de adhesión SCONA TPPP 9012 GA de Scona que es un polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico que tiene un contenido de anhídrido maleico de 1,4 % en peso y un MFR (190 °C) superior a 50 g/10 min.
- 25 **Pigmento 1** es un lote maestro que comprende 1 % en peso de Remafin Schwarz P-AP (MP 99-BLACK 7-PP-30) de Clariant.

Pigmento 2 es el pigmento negro PCD PP-3719 BMB PPINJ PB25/1250 (MB 990 - negro 7-PP-40).
AD es una composición que comprende 1 parte en peso de fosfito de tris(2,4-di-*t*-butilfenilo) (Kinox-68- G de aditivos HPL) y 2 partes en peso de pentaeritritil-tetraquis(3-(3',5'-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)-propionato (Irganox 1010FF de BASF)

5 Como puede observarse en las Tablas 3 y 4, la composición según el ejemplo comparativo EC2 que contiene 15,0 % en peso del compuesto elastomérico se caracteriza por una alta energía de perforación y, por lo tanto, excelentes propiedades de impacto, pero el módulo de tracción disminuye significativamente en comparación con el EC1 que contiene la misma cantidad de fibras, pero no compuesto elastomérico. Las composiciones según los ejemplos de la invención E11 a E17 que contienen de 2,5 a 10,0 % en peso del compuesto elastomérico también muestran altas energías de perforación, pero el módulo de tracción permanece en un nivel elevado. Por tanto, se consigue un buen equilibrio entre rigidez y comportamiento de impacto.

10

REIVINDICACIONES

1. Gránulos que comprenden una composición reforzada con fibra (C), que comprende

- 5 i) un polímero de propileno (PP) al menos bimodal,
 ii) un copolímero de etileno elastomérico (E) que es un copolímero de etileno y una α -olefina C₄-C₁₀,
 iii) un promotor de adhesión (AP), y
 iv) fibras largas (LF),

10 en donde dicha composición reforzada con fibra (C) cumple la inecuación (I)

$$\frac{w(PP)}{w(E)} > 4,2 \quad (I),$$

15 en donde w(PP) es la fracción de peso [en % en peso] del polímero de propileno (PP), basado en el peso total de la composición de polipropileno (C), y w(E) es la fracción de peso [en % en peso] del copolímero de etileno elastomérico (E), basado en el peso total de la composición reforzada con fibra (C).

2. Gránulos de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición reforzada con fibra (C) comprende

- 20 i) del 30,0 al 80,0 % en peso del polímero de propileno (PP),
 ii) del 2,0 al 12,0 % en peso del copolímero de etileno elastomérico (E),
 iii) del 0,1 al 5,0 % en peso del promotor de adhesión (AP), y
 iv) del 10,0 al 60,0 % en peso de fibras largas (LF),

25 basado en el peso total de la composición reforzada con fibra (C).

3. Gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el promotor de adhesión (AP) es un polipropileno modificado polar (PM-PP) que es un homo o copolímero de propileno injertado con anhídrido maleico que tiene un índice de fluidez MFR (190 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 de al menos 50,0 g/10 min.

4. Gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de etileno elastomérico (E) tiene un índice de fluidez MFR (190 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 de al menos 25,0 g/10 min.

5. Gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de etileno elastomérico (E) tiene un contenido de comonomero del 2,0 al 25,0 % en moles.

6. Gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de etileno elastomérico (E) tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³.

7. Gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de etileno elastomérico (E) es un copolímero de etileno y 1-octeno.

8. Gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero de propileno (PP) es un homopolímero de propileno.

9. Gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las fibras largas (LF) se seleccionan del grupo que consiste en fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras cerámicas, fibras de carbono y fibras de grafito, preferentemente las fibras largas (LF) son fibras de vidrio largas (LGF).

10. Gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las fibras largas tienen un diámetro de al menos 10 μ m.

11. Gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero de propileno (PP) comprende

- i) un primer polímero de propileno (PP1) que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 de al menos 100 g/10 min, y
 ii) un segundo polímero de propileno (PP2) que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 inferior a 150 g/10 min,

con la condición de que el primer polipropileno (PP1) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) determinado según ISO 1133 superior al del segundo polímero de propileno (PP2).

65

12. Gránulos de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el segundo polímero de propileno (PP2) es al menos bimodal.
- 5 13. Gránulos de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, que comprenden
- a) una capa interior que comprende las fibras largas (LF) y el primer polímero de propileno (PP1), y
 - b) una capa exterior revestida sobre el núcleo que comprende el segundo polímero de propileno (PP2) y el copolímero de etileno elastomérico (E),
- 10 en donde la capa interior y/o la capa exterior comprenden además el promotor de adhesión (AP).
14. Gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en donde dichos gránulos se obtienen
- 15 a) poniendo en contacto las fibras largas (LF) con el primer polipropileno (PP1) fundido y el promotor de adhesión (AP), obteniendo así fibras impregnadas,
 - b) poniendo en contacto las fibras impregnadas obtenidas en la etapa a) con el segundo polipropileno (PP2) fundido y el copolímero de etileno elastomérico (E), obteniendo así una hebra de polipropileno reforzado con fibra, y
 - c) cortando en gránulos la hebra de polipropileno reforzado con fibra obtenida en la etapa b).