

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 015 219**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2022** **E 22176447 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2025** **EP 4286476**

54 Título: **Material compuesto de fibra de vidrio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
30.04.2025

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.00%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT

72 Inventor/es:

WANG, JINGBO;
GAHLEITNER, MARKUS;
BERNREITNER, KLAUS;
LESKINEN, PAULI;
GRESTENBERGER, GEORG y
ALBRECHT, ANDREAS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 3 015 219 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

Material compuesto de fibra de vidrio

- 5 La presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibra que comprende un polipropileno, un copolímero de propileno heterofásico y fibras de vidrio, así como a artículos que comprenden dicho material compuesto reforzado con fibra.

10 El polipropileno es un material utilizado en una amplia variedad de campos técnicos y los polipropilenos reforzados han ganado relevancia en campos que anteriormente dependían exclusivamente de materiales no poliméricos, en particular metales. Un ejemplo particular de polipropilenos reforzados son los materiales compuestos de polipropileno reforzado con fibra de vidrio. Dichos materiales permiten adaptar las propiedades de los materiales compuestos seleccionando el tipo de polipropileno, la cantidad de fibra de vidrio y, a veces, seleccionando el tipo de agente compatibilizador utilizado. Por consiguiente, los materiales compuestos de polipropileno reforzado con fibra de vidrio son, hoy en día, materiales bien establecidos para aplicaciones que requieren una alta rigidez, resistencia a la deflexión térmica y resistencia al impacto. Sin embargo, un inconveniente de los materiales compuestos de polipropileno reforzado con fibra comercializados es su emisión bastante alta causada por una cantidad bastante alta de oligómeros obtenidos como producto secundario en el proceso de polimerización y una posible degradación necesaria inducida por radicales, comúnmente denominada viscorreducción, para aumentar el índice de fluidez (MFR₂) y procesabilidad.

15 Esto está relacionado con el hecho de que no solo deben considerarse las propiedades finales de los materiales compuestos de polipropileno reforzado con fibra, sino también la fabricación de artículos elaborados a partir de ellos de manera eficaz, es decir, la fluidez del material compuesto debe ser bastante alta.

20 Por consiguiente, existe la necesidad de contar con materiales compuestos de polipropileno reforzado con fibra de vidrio que sean rígidos y tengan una resistencia a la deflexión térmica bastante alta, junto con bajas emisiones y que puedan procesarse posteriormente con una alta tasa de rendimiento.

25 El hallazgo de la presente invención es que el compuesto de polipropileno reforzado con fibra debe comprender un polipropileno catalizado con metalloceno que tenga una amplia distribución del peso molecular y un copolímero de propileno heterofásico catalizado con un catalizador Ziegler-Natta. En consecuencia, se prefiere que ambos polímeros no hayan sufrido viscorreducción, es decir, que no se hayan modificado en un proceso inducido por radicales para reducir el peso molecular.

30 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibra que comprende

- 35 (a) del 30 al 60 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un polipropileno (PP1),
 (b) del 10 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un copolímero de propileno heterofásico (HECO), en donde dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende un homopolímero de propileno (H-PP2) y un caucho de etileno-propileno (EPR),
 40 (c) del 10 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio (GF), y
 (d) del 0,05 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador (CA), siendo la cantidad total del polipropileno (PP1), el copolímero de propileno heterofásico (HECO), las fibras de vidrio (GF) y el compatibilizador (CA) en el material compuesto reforzado con fibra al menos el 95 % en peso,

45 en donde además el polipropileno (PP1) tiene

- (i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min,
 (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia de RMN de ¹³C de no más del 0,5 % en peso,
 50 el comonomero, si está presente, es etileno,
 (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de más de 4,5 a menos de 8,5, y
 (iv) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopia de RMN de ¹³C en el intervalo del 0,20 al 1,00 %, en donde además el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
 55 (v) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopia de RMN de ¹³C en el intervalo de 0 a menos del 0,10 %.

Otras realizaciones preferidas de dicho material compuesto se definen en las reivindicaciones dependientes de la reivindicación 1 y también se definen con más detalle a continuación.

60 La presente invención también se refiere a artículos, preferentemente, un artículo de automoción, que comprende al menos el 95 % en peso del material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención.

A continuación, se define con más detalle el material compuesto reforzado con fibra y posteriormente los componentes de dicho material compuesto.

El material compuesto reforzado con fibra

La presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibra que comprende un polipropileno (PP1), un copolímero de propileno heterofásico (HECO), fibras de vidrio (GF) y un compatibilizador (CA). El material compuesto reforzado con fibra se entiende como conocido en la técnica. Es decir, el polipropileno (PP1) junto con el copolímero de propileno heterofásico (HECO) forma la parte dominante de la fase continua en la que están incrustadas las fibras de vidrio. En caso de que las fibras de vidrio sean fibras de vidrio cortas, dichas fibras están dispersas en la mezcla polimérica que comprende el polipropileno (PP1) y el copolímero de propileno heterofásico (HECO), en donde la mezcla de polímeros actúa como fase continua. El compatibilizador (CA) mejora la adhesión entre las fibras de vidrio polares y la mezcla de polímeros no polares que comprende el polipropileno (PP1) y el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibra que comprende

- (a) del 30 al 60 % en peso, preferentemente del 35 al 55 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un polipropileno (PP1),
- (b) del 10 al 40 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un copolímero de propileno heterofásico (HECO), en donde dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende un homopolímero de propileno (H-PP2) y un caucho de etileno-propileno (EPR),
- (c) del 10 al 40 % en peso, preferentemente del 15 al 30 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio (GF), y
- (d) del 0,05 al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador (CA),

en donde la cantidad total del polipropileno (PP1), el copolímero de propileno heterofásico (HECO), las fibras de vidrio (GF) y el compatibilizador (CA) en el material compuesto reforzado con fibra es al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 97 % en peso.

Además de estos cuatro componentes, pueden estar presentes aditivos típicos que, por ejemplo, se añaden para mejorar la vida útil del polipropileno (PP1) y del copolímero de propileno heterofásico (HECO), es decir, antioxidantes (véase la definición de aditivos a continuación).

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibra que comprende

- (a) del 35 al 55 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un polipropileno (PP1),
- (b) del 20 al 35 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un copolímero de propileno heterofásico (HECO), en donde dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende un homopolímero de propileno (H-PP2) y un caucho de etileno-propileno (EPR),
- (c) del 15 al 30 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio (GF),
- (d) del 0,1 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador (CA), y
- (e) del 0,1 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de aditivos (AD),

en donde la cantidad total del polipropileno (PP1), el copolímero de propileno heterofásico (HECO), las fibras de vidrio (GF), el compatibilizador (CA) y los aditivos (AD), en el material compuesto reforzado con fibra es al menos el 98 % en peso, preferentemente en el intervalo del 98 al 100 % en peso, como en el intervalo del 99 al 100 % en peso.

En una realización específica, el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención consiste preferentemente en

- (a) del 35 al 55 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un polipropileno (PP1),
- (b) del 20 al 35 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un copolímero de propileno heterofásico (HECO), en donde dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende un homopolímero de propileno (H-PP2) y un caucho de etileno-propileno (EPR),
- (c) del 15 al 30 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio (GF),
- (d) del 0,1 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador (CA), y
- (e) del 0,1 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de aditivos (AD).

Como se ha mencionado anteriormente, la fase continua de la composición reforzada con fibra está dominada principalmente por el polipropileno (PP1) y el copolímero de propileno heterofásico (HECO). Por consiguiente, se prefiere que la fase continua de la composición reforzada con fibra en la que están incrustadas las fibras de vidrio comprenda al menos el 97 % en peso, más preferentemente al menos el 98 % en peso de una mezcla que consiste en el polipropileno (PP1) y el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Además, debido a la presencia del copolímero de propileno heterofásico (HECO), la composición reforzada con fibra contiene un polímero elastomérico, es decir, el caucho de etileno-propileno (EPR). Por polímero elastomérico se entiende un polímero que no forma una fase continua dentro de un polipropileno (semi)cristalino. Dicho de otro modo,

un polímero elastomérico se dispersa en el polipropileno (semi)cristalino, es decir, forma inclusiones en el polipropileno (semi)cristalino. Un polímero que contiene un polímero elastomérico como inclusiones como una segunda fase polimérica se denomina heterofásico. La presencia de segundas fases poliméricas o las denominadas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente, en el DMTA, la presencia de una estructura multifásica se puede identificar mediante la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas. En consecuencia, la fase polimérica de la composición reforzada con fibra de acuerdo con la presente invención forma por sí misma un sistema en el cual el polipropileno (PP1) junto con el homopolímero de propileno (H-PP2) forma una fase continua en la cual está disperso el caucho de etileno-propileno (EPR).

Por consiguiente, se prefiere que la relación de peso entre la mezcla del polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) que actúa como matriz y el caucho de etileno-propileno (EPR) disperso en dicha matriz [(PP1)+(H-PP2)/(EPR)] esté en el intervalo de 75:25 a 95:5, más preferentemente en el intervalo de 80:20 a 92:8.

Además, se prefiere que la relación de peso entre el polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) [(PP1)/(H-PP2)] esté en el intervalo de 60:40 a 80:20, más preferentemente en el intervalo de 68:32 a 77:23.

Además, se prefiere que el peso molecular del polipropileno (PP1) y del homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) sean bastante similares. Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min, con la condición de que la relación del índice de fluidez MFR₂ entre el polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) [MFR₂(PP1)/MFR₂(H-PP2)] esté en el intervalo de 0,75 a 1,25, más preferentemente en el intervalo de 0,80 a 1,20.

Además, se prefiere que el material compuesto reforzado con fibra tenga un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 8,0 a 50 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 10 a 30 g/10 min.

El material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención se caracteriza especialmente por sus bajas emisiones. Por consiguiente, se prefiere que el material compuesto reforzado con fibra tenga un valor de VOC (compuestos orgánicos volátiles) determinado de acuerdo con VDA 278 de octubre de 2011 de menos de 150 µg/g, más preferentemente en el intervalo de 50 a menos de 150 µg/g, aún más preferentemente en el intervalo de 60 a 100 µg/g.

Se prefiere además que el material compuesto reforzado con fibra tenga un módulo de tracción determinado en muestras moldeadas por inyección de acuerdo con la norma ISO 527-1 a 1 mm/min en el intervalo de 3.500 a 7.000 MPa, más preferentemente en el intervalo de 3.800 a 6.500 MPa, como en el intervalo de 4.000 a 63.000 MPa. También, el material compuesto reforzado con fibra tiene preferentemente un alargamiento a la rotura en la misma prueba de tracción superior al 2,0 %, más preferentemente en el intervalo del 2,1 al 10,0 %, como en el intervalo del 2,2 al 8,0 %.

De forma adicional o alternativa, al requisito del párrafo anterior, el material compuesto reforzado con fibra tiene una resistencia al impacto Charpy determinada de acuerdo con la norma ISO 179-1eU a 23 °C en el intervalo de 30,0 a 75,0 kJ/m², más preferentemente en el intervalo de 35,0 a 70,0 kJ/m², como en el intervalo de 40,0 a 65,0 kJ/m².

En una realización muy específica, el material compuesto reforzado con fibra tiene una temperatura de deflexión térmica HDT medida de acuerdo con la norma ISO 75 B con una carga de 0,46 MPa en el intervalo de 146 a 160 °C, más preferentemente en el intervalo de 148 a 158 °C, como en el intervalo de 150 a 156 °C.

El polipropileno (PP1)

Un componente esencial de la presente invención es el polipropileno (PP1), el cual debe seleccionarse cuidadosamente para obtener las propiedades deseadas. Por consiguiente, el polipropileno (PP1) de acuerdo con la presente invención debe haber sido producido con un catalizador de metalloceno y debe tener una distribución del peso molecular (MWD) bastante amplia para dichos polipropilenos producidos.

Por consiguiente, el polipropileno (PP1) se ha producido en presencia de un catalizador de metalloceno específico como se define con más detalle a continuación. A diferencia de los polipropilenos producidos en presencia de catalizadores Ziegler-Natta, los polipropilenos producidos en presencia de catalizadores de metalloceno se caracterizan por inserciones erróneas de unidades monoméricas durante el proceso de polimerización. Por lo tanto, el polipropileno (PP1) de acuerdo con la presente invención tiene una cierta cantidad de regiodefectos 2,1, lo que indica que se ha producido con un catalizador de metalloceno. Es decir, el polipropileno (PP1) de acuerdo con la presente invención tiene regiodefectos 2,1 en el intervalo del 0,20 al 1,00 %, más preferentemente en el intervalo del 0,40 al 0,90 %, determinado por espectroscopía de RMN de ¹³C.

Por consiguiente, el polipropileno (PP1) de acuerdo con la presente invención tiene

- (i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, preferentemente, en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min,
- (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia de RMN de ¹³C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonomero etileno,
- (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de más de 4,5 a menos de 8,5, preferentemente en el intervalo de 5,5 a 8,0 y
- (iv) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopia de RMN de ¹³C en el intervalo del 0,20 al 1,00 %, más preferentemente en el intervalo del 0,40 al 0,90 %.

Más preferentemente, el polipropileno (PP1) de acuerdo con la presente invención tiene

- (i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, preferentemente, en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min,
- (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia de RMN de ¹³C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonomero etileno,
- (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de más de 4,5 a menos de 8,5, preferentemente en el intervalo de 5,5 a 8,0,
- (iv) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopia de RMN de ¹³C en el intervalo del 0,20 al 1,00 %, más preferentemente en el intervalo del 0,40 al 0,90 %, y
- (v) una temperatura de fusión T_m determinada mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 150 a 159 °C.

Es especialmente preferido que el polipropileno (PP1) sea un homopolímero de propileno (H-PP1).

Por lo tanto, se prefiere que el polipropileno (PP1) de la presente invención sea un homopolímero de propileno (H-PP1) que tenga

- (i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, preferentemente, en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min,
- (ii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de más de 4,5 a menos de 8,5, preferentemente en el intervalo de 5,5 a 8,0 y
- (iii) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopia de RMN de ¹³C en el intervalo del 0,20 al 1,00 %, más preferentemente en el intervalo del 0,40 al 0,90 %.

Además, el polipropileno (PP1), preferentemente el homopolímero de propileno (H-PP1), tiene una cantidad bastante alta de polímero que se eluye por debajo de los 100 °C mediante fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF). Por consiguiente, se prefiere que el polipropileno (PP1) tenga una fracción que eluya por debajo de 100 °C mediante fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) en el intervalo del 12 al 20 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 14 al 18 % en peso.

Por consiguiente, se prefiere que el polipropileno (PP1) tenga

- (i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, preferentemente, en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min,
- (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia de RMN de ¹³C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonomero etileno,
- (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de más de 4,5 a menos de 8,5, preferentemente en el intervalo de 5,5 a 8,0,
- (iv) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopia de RMN de ¹³C en el intervalo del 0,20 al 1,00 %, más preferentemente en el intervalo del 0,40 al 0,90 %, y
- (v) una fracción que eluye por debajo de 100 °C mediante fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) en el intervalo del 12 al 20 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 14 al 18 % en peso.

Aún incluso más preferentemente, el polipropileno (PP1) es un homopolímero de propileno (H-PP1) que tiene

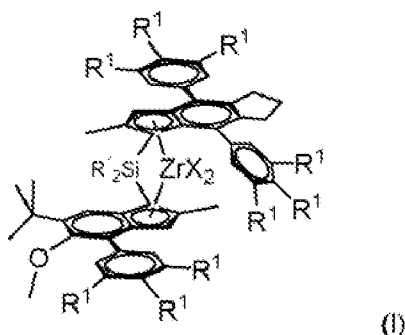
- (i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, preferentemente, en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min,
- (ii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de más de 4,5 a menos de 8,5, preferentemente en el intervalo de 5,5 a 8,0,
- (iii) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopia de RMN de ¹³C en el intervalo del 0,20 al 1,00 %, más preferentemente en el intervalo del 0,40 al 0,90 %, y
- (iv) una fracción que eluye por debajo de 100 °C mediante fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) en el intervalo del 12 al 20 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 14 al 18 % en peso.

Además, el polipropileno (PP1) puede definirse además por su temperatura de fusión y el contenido soluble en xileno.

Por consiguiente, se prefiere que el polipropileno (PP1), especialmente el homopolímero de propileno (H-PP1), tenga una temperatura de fusión T_m determinada por DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (velocidad de calentamiento y enfriamiento 10 °C/min) en el intervalo de 150 a 159 °C.

El polipropileno (PP1) de acuerdo con la presente invención se caracteriza además preferentemente por un contenido muy bajo de solubles en xileno en frío (XCS), que no se puede conseguir con los catalizadores Ziegler-Natta. Por tanto, en una realización preferida, el polipropileno (PP1), más preferentemente el homopolímero de propileno (H-PP1), de acuerdo con la presente invención tiene una fracción soluble en xileno en frío (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,5 al 3,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,8 al 2,5 % en peso.

Como se ha mencionado anteriormente, se prefiere que el polipropileno (PP1) de la presente invención se produzca mediante un catalizador de metalloceno específico. Por consiguiente, en una realización preferida, el polipropileno (PP1), más preferentemente el homopolímero de propileno (H-PP1), se produce polimerizando propileno y opcionalmente etileno en presencia del catalizador de metalloceno que tiene la fórmula (I)



en donde cada R^1 son independientemente iguales o pueden ser diferentes y son hidrógeno o un grupo alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, de modo que al menos en R^1 por grupo fenilo no es hidrógeno, R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{10} , preferentemente un grupo hidrocarbilo C_1 - C_4 y más preferentemente un grupo metilo y
 X independientemente es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C_1 - C_6 , grupo alquilo C_1 - C_6 , grupo fenilo o bencilo.

A continuación, la expresión "fórmula (I)" representa el catalizador de metalloceno como se define en el párrafo anterior.

En consecuencia, se prefiere especialmente que el polipropileno (PP1) tenga

- (i) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, preferentemente, en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min,
- (ii) un contenido de comonómero determinado por espectroscopia de RMN de ^{13}C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonómero etileno,
- (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de más de 4,5 a menos de 8,5, preferentemente en el intervalo de 5,5 a 8,0,
- (iv) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopia de RMN de ^{13}C en el intervalo del 0,20 al 1,00 %, más preferentemente en el intervalo del 0,40 al 0,90 %, y
- (v) opcionalmente una fracción que eluye por debajo de 100 °C mediante fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) en el intervalo del 12 al 20 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 14 al 18 % en peso,

en donde el polipropileno (PP1) se produce polimerizando propileno y opcionalmente etileno en presencia del catalizador de metalloceno que tiene la fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

Aún más preferentemente, el polipropileno (PP1) es un homopolímero de propileno (H-PP1) que tiene

- (i) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, preferentemente, en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min,
- (ii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de más de 4,5 a menos de 8,5, preferentemente en el intervalo de 5,5 a 8,0,
- (iii) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopia de RMN de ^{13}C en el intervalo del 0,20 al 1,00 %, más preferentemente en el intervalo del 0,40 al 0,90 %, y
- (iv) opcionalmente una fracción que eluye por debajo de 100 °C mediante fraccionamiento por elución con aumento

de temperatura (TREF) en el intervalo del 12 al 20 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 14 al 18 % en peso,

en donde dicho homopolímero de propileno (H-PP1) se produce polimerizando propileno en presencia del catalizador de metalloceno que tiene la fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

Además, se prefiere que el polipropileno (PP1), al igual que el homopolímero de propileno (H-PP1), no haya sufrido viscorreducción. La viscorreducción, o degradación controlada por un proceso inducido por radicales iniciado por peróxidos u otros generadores de radicales, se usa normalmente para mejorar el índice de fluidez y, por tanto, para reducir el peso molecular y estrechar la distribución del peso molecular. Sin embargo, la degradación, es decir, la viscorreducción, de un polímero se obtiene mediante el uso de peróxidos. La viscorreducción, así como el uso de peróxidos, pueden mejorar los valores de emisión (en términos de VOC o FOG) debido a una reacción secundaria no deseada que conduce a una mayor cantidad de oligómeros. Además, la presencia de peróxidos puede provocar una decoloración no deseada del polipropileno. Dicho de otro modo, se puede identificar si un polipropileno ha sufrido viscorreducción por los productos de descomposición de los peróxidos u otros generadores de radicales, y por la decoloración del polipropileno. A continuación, siempre que se utilice la expresión "sin viscorreducción" o "no ha sufrido viscorreducción", se entenderá, por lo tanto, que el índice de fluidez, el peso molecular y la distribución del peso molecular del polipropileno (PP1) no han sido alterados por tratamiento químico o físico y además el polipropileno (PP1) está exento de productos de descomposición de peróxidos u otros generadores de radicales. De todos modos, la reducción de viscosidad adicional va en contra de las enseñanzas de la presente invención, ya que se desea que el polipropileno (PP1) de la presente invención tenga una distribución del peso molecular bastante amplia, lo cual está en contradicción con la viscorreducción.

En consecuencia, se prefiere que el polipropileno (PP1) no haya sufrido viscorreducción y tenga

- (i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, preferentemente, en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min,
- (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia de RMN de ¹³C de no más del 0,5 % en peso, siendo el comonomero etileno,
- (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de más de 4,5 a menos de 8,5, preferentemente en el intervalo de 5,5 a 8,0,
- (iv) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopia de RMN de ¹³C en el intervalo del 0,20 al 1,00 %, más preferentemente en el intervalo del 0,40 al 0,90 %, y
- (v) opcionalmente una fracción que eluye por debajo de 100 °C mediante fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) en el intervalo del 12 al 20 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 14 al 18 % en peso,

en donde el polipropileno (PP1) se produce polimerizando propileno y opcionalmente etileno en presencia del catalizador de metalloceno que tiene la fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

Más preferentemente, el polipropileno (PP1) es un homopolímero de propileno (H-PP1), en donde dicho homopolímero de propileno (H-PP1) no ha sufrido viscorreducción y tiene

- (i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, preferentemente, en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min,
- (ii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de más de 4,5 a menos de 8,5, preferentemente en el intervalo de 5,5 a 8,0,
- (iii) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopia de RMN de ¹³C en el intervalo del 0,20 al 1,00 %, más preferentemente en el intervalo del 0,40 al 0,90 %, y
- (iv) opcionalmente una fracción que eluye por debajo de 100 °C mediante fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) en el intervalo del 12 al 20 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 14 al 18 % en peso,

en donde el homopolímero de propileno (H-PP1) se produce polimerizando propileno en presencia del catalizador de metalloceno que tiene la fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

A continuación, se describe con detalle la polimerización del polipropileno.

El polipropileno (PP1) de acuerdo con la presente invención se puede producir en un reactor o en una cascada de reactores de dos o más reactores, preferentemente dos reactores. Como el polipropileno (PP1) de acuerdo con la presente invención debe tener una distribución del peso molecular (MWD) amplia, es decir, de al menos 4,5, se prefiere que el polipropileno (PP1) se produzca en al menos dos reactores, en cada reactor se produce una fracción de polipropileno que difiere considerablemente en el peso molecular, llegando de este modo a un polipropileno (PP1) final que tiene una distribución del peso molecular (MWD) más amplia que si el polipropileno (PP1) solo se hubiera producido en un reactor. Los procesos de polimerización adecuados para producir el polipropileno (PP1) de acuerdo con la presente invención son conocidos en la técnica. Comprenden al menos una etapa de polimerización, donde la

polimerización se realiza normalmente en solución, suspensión, en masa o fase gaseosa. Normalmente, el proceso de polimerización comprende etapas o reactores de polimerización adicionales. En una realización particular, el proceso contiene al menos una zona de reactor en masa y opcionalmente al menos una zona de reactor de fase gaseosa, comprendiendo cada zona al menos un reactor y estando todos los reactores dispuestos en cascada. En una realización particularmente preferida, el proceso de polimerización comprende al menos un reactor en masa y al menos un reactor de fase gaseosa dispuestos en ese orden. El proceso puede comprender, además, reactores previos y posteriores. Los reactores previos comprenden normalmente reactores de prepolimerización. En este tipo de procesos, se prefiere el uso de temperaturas de polimerización más altas para lograr propiedades específicas del polímero. Las temperaturas típicas en estos procesos son de 70 °C o superiores, preferentemente 75 °C o superior. Las temperaturas de polimerización más altas mencionadas anteriormente se pueden aplicar en algunos o en todos los reactores de la cascada de reactores.

Los polímeros multimodales se pueden producir de acuerdo con varios procesos que se describen, por ejemplo, en los documentos WO 92/12182, EP 0 887 379, y WO 98/58976.

Preferentemente, el proceso de producción del polipropileno (PP1) comprende dos etapas de polimerización, en el cual se utiliza en la 1ª etapa de polimerización un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), mientras que en la 2ª etapa de polimerización se utiliza un reactor de fase gaseosa.

Las condiciones en la 1ª etapa de polimerización pueden ser las siguientes:

- la temperatura está en el intervalo de 70 °C a 110 °C, preferentemente entre 72 °C y 100 °C, más preferentemente en el intervalo de 75 a 90 °C,
- la presión está en el intervalo de 2.000 kPa a 8.000 kPa (20 bares a 80 bares), preferentemente entre 4.000 kPa y 7.000 kPa (40 bares y 70 bares),
- se añade hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*,
- se introduce etileno en caso de que el polipropileno (PP1) contenga bajas cantidades del mismo.

Posteriormente, la mezcla de reacción de la 1ª etapa de polimerización se transfiere al reactor de fase gaseosa (GPR), por lo cual, las condiciones son preferentemente las siguientes:

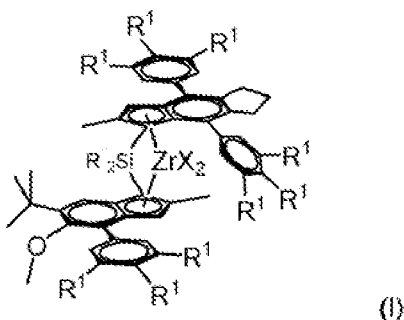
- la temperatura está en el intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está en el intervalo de 500 kPa a 5.000 kPa (5 bares a 50 bares), preferentemente entre 1.500 kPa y 4.000 kPa (15 bares a 40 bares),
- se añade hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*;
- se introduce etileno en caso de que el polipropileno (PP1) contenga bajas cantidades del mismo.

El tiempo de residencia puede variar en ambas zonas de reactor.

En una realización del proceso para producir el polipropileno (PP1), el tiempo de residencia en el reactor de suspensión (SR), p. ej., de bucle (LR), está en el intervalo de 0,2 a 2,5 horas, p. ej., de 0,3 a 1,5 horas, y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa (GPR) será generalmente de 0,8 a 6,0 horas, como de 1,0 a 4,0 horas.

Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315. Un proceso de suspensión-fase gaseosa adecuado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

Como se ha mencionado anteriormente, el polipropileno (PP1) de acuerdo con la presente invención se obtiene especialmente en un proceso de polimerización usando un catalizador de metaloceno que tiene la fórmula (I)



en donde cada R' son independientemente iguales o pueden ser diferentes y son hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, de modo que al menos en R' por grupo fenilo no es hidrógeno,

R' es un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₀, preferentemente un grupo hidrocarbilo C₁-C₄ y más preferentemente un grupo metilo y

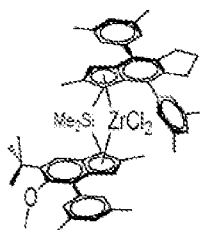
X independientemente es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C₁-C₆, grupo alquilo C₁-C₆, grupo fenilo o bencilo.

Lo más preferentemente, X es cloro, bencilo o un grupo metilo. Preferentemente, ambos grupos X son iguales. Las opciones más preferidas son dos cloruros, dos metilo o dos grupos bencilo, especialmente dos cloruros.

Los catalizadores de metaloceno preferidos específicos de la invención incluyen:

dicloruro de rac-anti-dimetilsilanodiil[2-metil-4,8-bis-(4'-*terc*-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il][2-metil-4-(3',5'-dimetilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il]circonio dicloruro de rac-anti-dimetilsilanodiil[2-metil-4,8-bis-(3',5'-dimetilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il] [2-metil-4-(3',5'-dimetilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il] circonio dicloruro de rac-anti-dimetilsilanodiil[2-metil-4,8-bis-(3',5'-dimetilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il] [2-metil-4-(3',5'-diterc-butyl-fenil)-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il] circonio o sus correspondientes análogos de dimetilcirconio.

El catalizador más preferido es dicloruro de rac-anti-dimetilsilanodiil[2-metil-4,8-bis-(3',5'-dimetilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il][2-metil-4-(3',5'-dimetilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il]circonio



(II).

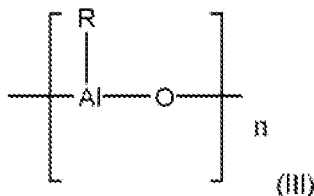
Los ligandos requeridos para formar los complejos y, por tanto, los catalizadores de la invención se pueden sintetizar mediante cualquier proceso y el químico orgánico experto podría idear diversos protocolos sintéticos para la fabricación de los materiales de ligando necesarios. Por ejemplo, el documento WO2007/116034 divulga la química necesaria. Los protocolos sintéticos también se pueden encontrar generalmente en los documentos WO 2002/02576, WO 2011/135004, WO 2012/084961, WO 2012/001052, WO 2011/076780, WO 2015/158790 y WO 2018/122134. Se hace especial referencia al documento WO 2019/179959 en el que se describe el catalizador más preferido de la presente invención. La sección de ejemplos también proporciona al experto una orientación suficiente.

Cocatalizador

Para formar especies catalíticas activas, normalmente es necesario emplear un cocatalizador como se sabe bien en la técnica.

De acuerdo con la presente invención, se usa un sistema de cocatalizador que comprende un cocatalizador que contiene boro y/o un cocatalizador de aluminóxano en combinación con el complejo catalítico de metaloceno definido anteriormente.

El cocatalizador de aluminóxano puede ser uno de fórmula (III):



en donde n es normalmente de 6 a 20 y R tiene el siguiente significado.

Los aluminóxanos se forman en la hidrólisis parcial de compuestos de organoaluminio, por ejemplo, los de fórmula AlR₃, AlR₂Y y Al₂R₃Y₃ donde R puede ser, por ejemplo, alquilo C₁-C₁₀, preferentemente alquilo C₁-C₅ o cicloalquilo C₃-C₁₀, arilalquilo o alquilarilo C₇-C₁₂ y/o fenilo o naftilo, y donde Y puede ser hidrógeno, halógeno, preferentemente cloro o bromo, o alcoxi C₁-C₁₀, preferentemente metoxi o etoxi. Los aluminóxanos que contienen oxígeno resultantes no son compuestos puros en general, sino mezclas de oligómeros de fórmula (III).

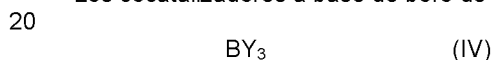
El aluminóxano preferido es el metilaluminóxano (MAO). Puesto que los aluminóxanos utilizados de acuerdo con la invención como cocatalizadores no son, debido a su modo de preparación, compuestos puros, la molaridad de las soluciones de aluminóxano en lo sucesivo en el presente documento se basa en su contenido de aluminio.

- 5 De acuerdo con la presente invención, también se puede usar un cocatalizador que contiene boro en lugar del cocatalizador de aluminóxano o el cocatalizador de aluminóxano se puede usar en combinación con un cocatalizador que contiene boro.

- 10 El experto en la materia observará que cuando se emplean cocatalizadores a base de boro, es normal someter previamente a alquilación el complejo por reacción del mismo con un compuesto de aluminio alquilo, tal como TIBA. Este procedimiento es bien conocido y puede usarse cualquier alquilo de aluminio adecuado, por ejemplo, puede usarse $\text{Al}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_6)_3$. Los compuestos de aluminio alquilo preferidos son trietilaluminio, triisobutilaluminio, triisohexilaluminio, tri-n-octilaluminio y tri-isooctilaluminio.

- 15 Como alternativa, cuando se usa un cocatalizador de borato, el complejo de catalizador de metaloceno está en su versión alquilada, es decir, por ejemplo, se puede utilizar un complejo de catalizador de metaloceno de dimetilo o dibencilo.

Los cocatalizadores a base de boro de interés incluyen aquellos de fórmula (IV)



- en donde Y es igual o diferente y es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo o haloarilo, 25 teniendo cada uno de 1 a 10 átomos de carbono en el radical de alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical de arilo o flúor, cloro, bromo o yodo. Ejemplos preferidos de Y son metilo, propilo, isopropilo, isobutilo o trifluorometilo, grupos insaturados, tales como arilo o haloarilo como fenilo, tolilo, grupos bencilo, p-fluorofenilo, 3,5-difluorofenilo, pentaclorofenilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo y 3,5-di(trifluorometil)fenilo. Son opciones preferidas trifluoroborano, trifenilborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, 30 tris(2,4,6-trifluorofenil)borano, tris(pentafluorofenil)borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetil-fenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano y/o tris(3,4,5-trifluorofenil)borano.

Se da particular preferencia al tris(pentafluorofenil)borano.

- 35 Sin embargo, se prefiere que se utilicen boratos, es decir, compuestos que contienen un ion borato $3+$. Tales cocatalizadores iónicos contienen preferentemente un anión no coordinante tal como tetraquis(pentafluorofenil)borato y tetrafenilborato. Los contraiones adecuados son derivados de amina o anilina protonados, tales como metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilanilinio, difenilamonio, N,N-dimetilanilinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, piridinio, p-bromo-N,N-dimetilanilinio o p-nitro-N,N-dimetilanilinio.

40 Los compuestos iónicos preferidos que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen:

- 45 trietilamoniotetra(fenil)borato,
tributilamoniotetra(fenil)borato,
trimetilamoniotetra(tolil)borato,
tributilamoniotetra(tolil)borato,
tributilamoniotetra(pentafluorofenil)borato,
tripropilamoniotetra(dimetilfenil)borato,
tributilamoniotetra(trifluorometilfenil)borato,
tributilamoniotetra(4-fluorofenil)borato,
50 N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-dimetilaniliniotetra(fenil)borato,
N,N-dietilaniliniotetra(fenil)borato,
55 N,N-dimetilaniliniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-di(propil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
di(ciclohexil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
trifenilfosfoniotetraquis(fenil)borato,
trietilfosfoniotetraquis(fenil)borato,
60 difenilfosfoniotetraquis(fenil)borato,
tri(metilfenil)fosfoniotetraquis(fenil)borato,
tri(dimetilfenil)fosfoniotetraquis(fenil)borato,
trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
o ferroceniotetraquis(pentafluorofenil)borato.

65 Se da preferencia al trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato,

N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato o
N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato.

5 Se encontró sorprendentemente que ciertos cocatalizadores de boro son especialmente preferidos. Por lo tanto, los boratos preferidos de uso en la invención comprenden el ion tritilo. Por tanto, el uso de N,N-dimetilamonio-tetraquispentafluorofenilborato y $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{PhF}_5)_4$ y análogos por lo tanto son especialmente favorecidos.

10 De acuerdo con la presente invención, los cocatalizadores preferidos son los alumoxanos, más preferentemente metilalumoxanos, combinaciones de alumoxanos con Al-alquilo, cocatalizadores de boro o borato, y combinación de alumoxanos con cocatalizadores a base de boro.

El experto en la materia conocerá bien las cantidades adecuadas de cocatalizador.

15 La relación molar de boro a ion metálico del metaloceno puede estar en el intervalo de 0,5:1 a 10:1 mol/mol, preferentemente de 1:1 a 10:1, especialmente de 1:1 a 5:1 mol/mol.

La relación molar de Al en el aluminoxano a ion metálico del metaloceno puede estar en el intervalo de 1:1 a 2.000:1 mol/mol, preferentemente de 10:1 a 1.000:1 mol/mol y más preferentemente de 50:1 a 500:1 mol/mol.

20 El catalizador se puede usar en forma soportada o no soportada, preferentemente en forma soportada. El material de soporte en forma de partículas usado es preferentemente un material orgánico o inorgánico, tal como sílice, alúmina o circonia o un óxido mixto tal como sílice-alúmina, en particular, sílice, alúmina o sílice-alúmina. Se prefiere el uso de un soporte de sílice. El experto es consciente de los procedimientos requeridos para soportar un catalizador de metaloceno.

25 En especial, preferentemente, el soporte es un material poroso de modo que el complejo se puede cargar en los poros del soporte, por ejemplo, mediante el uso de un proceso análogo a los descritos en el documento WO94/14856 (Mobil), WO95/12622 (Borealis) y WO2006/097497.

30 El tamaño de partícula promedio del soporte de sílice puede ser, normalmente, de 10 a 100 μm . Sin embargo, se ha demostrado que se pueden obtener ventajas especiales si el soporte tiene un tamaño de partícula promedio de 15 a 80 μm , preferentemente de 18 a 50 μm .

35 El tamaño promedio de poro del soporte de sílice puede estar en el intervalo de 10 a 100 nm y el volumen de poro de 1 a 3 ml/g.

40 Ejemplos de materiales de soporte adecuados son, por ejemplo, ES757 producido y comercializado por PQ Corporation, Sylopol 948 producido y comercializado por Grace o sílice SUNSPERA DM-L-303 producida por AGC Si-Tech Co. Los soportes se pueden calcinar, opcionalmente, antes del uso en la preparación del catalizador con el fin de alcanzar un contenido óptimo de grupos silanol.

El uso de estos soportes es rutinario en la técnica.

45 **La composición de polipropileno heterofásico (HECO)**

El segundo componente obligatorio de la composición reforzada con fibra de acuerdo con la presente invención es el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

50 El copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención comprende una matriz que es un homopolímero de propileno (HPP-2) y disperso en ella un caucho de etileno-propileno (EPR). De este modo, la matriz contiene inclusiones (finamente) dispersas que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el caucho de etileno propileno (EPR). Como se ha mencionado anteriormente, cuando se define la fase continua del material compuesto reforzado con fibra, el término "inclusión" indica que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico (HECO). La presencia de segundas fases o las denominadas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). De manera específica, en el DMTA, la presencia de una estructura multifásica se puede identificar mediante la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

60 Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención comprende

- (a) un homopolímero de propileno (H-PP2) y
- (b) un caucho de etileno-propileno (EPR).

65 Como se explicará con más detalle a continuación, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con

la presente invención se ha producido en presencia de catalizador de Ziegler-Natta de la 4ª generación (véase, Nello Pasquini, Polypropylene Handbook, 2ª edición, páginas 17 y 18). En consecuencia, a diferencia del polipropileno (PP1), que muestra una cantidad considerable de regiodefectos 2,1 en la cadena del polímero, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) no muestra ninguno de los regiodefectos 2,1 o casi ningún regiodefecto 2,1.

Por consiguiente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención comprende

- (a) un homopolímero de propileno (H-PP2) que tiene regiodefectos 2,1 determinado por espectroscopía de RMN de ^{13}C en el intervalo de 0 a menos del 0,10 %, y
- (b) un caucho de etileno-propileno (EPR).

Es especialmente preferido que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con esta invención comprenda

- (a) un homopolímero de propileno (H-PP2) en el cual no son detectables regiodefectos 2,1 por espectroscopía de RMN de ^{13}C , y
- (b) un caucho de etileno-propileno (EPR).

Además, se prefiere que, al igual que el polipropileno (PP1), también el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga una amplia distribución del peso molecular (MWD), es decir, en el intervalo de 5,0 a menos de 10,0, más preferentemente en el intervalo de 6,0 a 9,0.

Por consiguiente, en una realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención comprende

- (a) un homopolímero de propileno (H-PP2), y
- (b) un caucho de etileno-propileno (EPR),

en donde el homopolímero de propileno (H-PP2) tiene

- (i) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopía de RMN de ^{13}C en el intervalo de 0 a menos del 0,10 %, preferentemente no son detectables regiodefectos 2,1 mediante espectroscopía de RMN de ^{13}C , y
- (ii) una distribución del peso molecular (MWD) en el intervalo de 5,0 a menos de 10,0, preferentemente en el intervalo de 6,0 a 9,0.

Para lograr propiedades aún mejores para el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención, el peso molecular del polipropileno (PP1) y del homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) debe ser bastante similar. Por tanto, se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min, con la condición de que la relación del índice de fluidez MFR_2 entre el polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) $[\text{MFR}_2(\text{PP1})/\text{MFR}_2(\text{H-PP2})]$ esté en el intervalo de 0,75 a 1,25, más preferentemente en el intervalo de 0,80 a 1,20.

Por tanto, en una realización preferida específica, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención comprende

- (a) un homopolímero de propileno (H-PP2), y
- (b) un caucho de etileno-propileno (EPR),

en donde el homopolímero de propileno (H-PP2) tiene

- (i) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopía de RMN de ^{13}C en el intervalo de 0 a menos del 0,10 %, preferentemente no son detectables regiodefectos 2,1 detectables por espectroscopía de RMN de ^{13}C ,
- (ii) una distribución del peso molecular (MWD) en el intervalo de 5,0 a menos de 10,0, preferentemente en el intervalo de 6,0 a 9,0 y
- (iii) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min, con la condición de que la relación del índice de fluidez MFR_2 entre el polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) $[\text{MFR}_2(\text{PP1})/\text{MFR}_2(\text{H-PP2})]$ esté en el intervalo de 0,75 a 1,25, más preferentemente en el intervalo de 0,80 a 1,20.

El homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede ser caracterizado también por su elevada temperatura de fusión que es típica de un homopolímero de propileno obtenido mediante un catalizador de Ziegler-Natta de 4ª generación, es decir, con una temperatura de fusión de al menos 160 °C, más preferentemente de al menos 163 °C, como en el intervalo de 163 a 167 °C.

Por lo tanto, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención comprenda

- 5 (a) un homopolímero de propileno (H-PP2), y
(b) un caucho de etileno-propileno (EPR),

en donde el homopolímero de propileno (H-PP2) tiene

- 10 (i) una temperatura de fusión determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 160 °C, más preferentemente de al menos 163 °C, como en el intervalo de 163 a 167 °C,
(ii) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopía de RMN de ¹³C en el intervalo de 0 a menos del 0,10 %, preferentemente no son detectables regiodefectos 2,1 detectables por espectroscopía de RMN de ¹³C,
(iii) una distribución del peso molecular (MWD) en el intervalo de 5,0 a menos de 10,0, preferentemente en el
15 intervalo de 6,0 a 9,0 y
(iv) opcionalmente un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) determinado de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min, con la condición de que la relación del índice de fluidez MFR₂ entre el polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) [MFR₂(PP1)/MFR₂(H-PP2)] esté en el intervalo de 0,75 a 1,25,
20 más preferentemente en el intervalo de 0,80 a 1,20.

Además, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) puede definirse además por su parte elastomérica, es decir, por el caucho de etileno-propileno (EPR). Como es conocido por el experto en la materia para sistemas heterofásicos en los que la matriz es un homopolímero de propileno y la parte elastomérica un caucho de etileno-propileno (EPR),
25 la fracción soluble en xileno (XCS) refleja el caucho, mientras que el homopolímero de propileno (H-PP2) se refleja en la fracción insoluble en xileno.

Por tanto, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención tenga un contenido soluble en xileno en frío (XCS) determinado a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152 en el intervalo del 22 al 45 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 25 al 40 % en peso.
30

Además, se prefiere que el contenido de etileno de la fracción soluble en xileno en frío sea considerablemente alto. Por tanto, en una realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de etileno determinado por RMN de ¹³C de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 40 al 60 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 48 al 58 % en moles.
35

Asimismo, el peso molecular del caucho de etileno propileno (EPR) del copolímero de propileno heterofásico no debe ser, preferentemente, demasiado bajo. Por tanto, se prefiere que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la norma ISO 1628/1 (a 135 °C en decalina) en el intervalo de 2,0 a 5,0 dl/g, preferentemente en el intervalo de 2,0 a 3,5 dl/g.
40

Por último, se prefiere que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tenga un contenido de etileno determinado por RMN de ¹³C en el intervalo del 15 al 33 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 20 al 30 % en moles y/o un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 10 a 50 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 15 a 40 g/10 min.
45

Por consiguiente, se prefiere en particular que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención comprenda

- 50 (a) un homopolímero de propileno (H-PP2), y
(b) un caucho de etileno-propileno (EPR),

en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de soluble en xileno en frío (XCS) determinado a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152 en el intervalo del 22 al 45 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 25 al 40 % en peso,
55 en donde además el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

- (i) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopía de RMN de ¹³C en el intervalo de 0 a menos del 0,10 %, preferentemente no son detectables regiodefectos 2,1 detectables por espectroscopía de RMN de ¹³C,
60 (ii) una distribución del peso molecular (MWD) en el intervalo de 5,0 a menos de 10,0, preferentemente en el intervalo de 6,0 a 9,0 y
(iii) opcionalmente un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min, con la condición de que la relación del índice de fluidez MFR₂ entre el polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) [MFR₂(PP1)/MFR₂(H-PP2)] esté en el intervalo de 0,75 a 1,25, más preferentemente en el intervalo de 0,80 a 1,20.
65

Todavía más preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención comprende

- 5 (a) un homopolímero de propileno (H-PP2), y
(b) un caucho de etileno-propileno (EPR),

en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de soluble en xileno en frío (XCS) determinado a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152 en el intervalo del 22 al 45 % en peso, preferentemente
10 en el intervalo del 25 al 40 % en peso,
en donde además la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

- 15 (i) un contenido de etileno determinado por RMN de ^{13}C en el intervalo del 40 al 60 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 48 al 58 % en moles,

en donde además el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

- 20 (i) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopía de RMN de ^{13}C en el intervalo de 0 a menos del 0,10 %, preferentemente no son detectables regiodefectos 2,1 detectables por espectroscopía de RMN de ^{13}C ,
(ii) una distribución del peso molecular (MWD) en el intervalo de 5,0 a menos de 10,0, preferentemente en el intervalo de 6,0 a 9,0 y
(iii) opcionalmente un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min, con la condición
25 de que la relación del índice de fluidez MFR_2 entre el polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) [$\text{MFR}_2(\text{PP1})/\text{MFR}_2(\text{H-PP2})$] esté en el intervalo de 0,75 a 1,25, más preferentemente en el intervalo de 0,80 a 1,20.

30 Todavía aún más preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención comprende

- (a) un homopolímero de propileno (H-PP2), y
(b) un caucho de etileno-propileno (EPR),

35 en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de soluble en xileno en frío (XCS) determinado a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152 en el intervalo del 22 al 45 % en peso, preferentemente en el intervalo del 25 al 40 % en peso,
en donde además la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

- 40 (i) un contenido de etileno determinado por RMN de ^{13}C en el intervalo del 40 al 60 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 48 al 58 % en moles, y
(ii) tiene una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la norma ISO 1628/1 (a 135 °C en decalina), en el intervalo de 2,0 a 5,0 dl/g, preferentemente en el intervalo de 2,0 a 3,5 dl/g,

45 en donde además el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

- (i) una temperatura de fusión determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 160 °C, más preferentemente de al menos 163 °C,
50 (ii) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopía de RMN de ^{13}C en el intervalo de 0 a menos del 0,10 %, preferentemente no son detectables regiodefectos 2,1 detectables por espectroscopía de RMN de ^{13}C ,
(iii) una distribución del peso molecular (MWD) en el intervalo de 5,0 a menos de 10,0, preferentemente en el intervalo de 6,0 a 9,0 y
(iv) opcionalmente un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) determinado de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min, con la condición de que la relación del índice de fluidez MFR_2 entre el polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) [$\text{MFR}_2(\text{PP1})/\text{MFR}_2(\text{H-PP2})$] esté en el intervalo de 0,75 a 1,25, más preferentemente en el intervalo de 0,80 a 1,20.

60 Incluso aún más preferentemente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención comprende

- (a) un homopolímero de propileno (H-PP2), y
(b) un caucho de etileno-propileno (EPR),

65 en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

- (i) un contenido de etileno determinado por RMN de ^{13}C en el intervalo del 15 al 33 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 20 al 30 % en moles,
- (ii) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 10 a 50 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 15 a 40 g/10 min,

en donde además el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido soluble en xileno en frío (XCS) determinado a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152 en el intervalo del 22 al 45 % en peso, preferentemente en el intervalo del 25 al 40 % en peso,

en donde incluso además la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

- (i) un contenido de etileno determinado por RMN de ^{13}C en el intervalo del 40 al 60 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 48 al 58 % en moles, y
- (ii) tiene una viscosidad intrínseca (IV), medida de acuerdo con la norma ISO 1628/1 (a 135 °C en decalina), en el intervalo de 2,0 a 5,0 dl/g, preferentemente en el intervalo de 2,0 a 3,5 dl/g,

en donde aún más el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene

- (i) una temperatura de fusión determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 160 °C, más preferentemente de al menos 163 °C,
- (ii) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopía de RMN de ^{13}C en el intervalo de 0 a menos del 0,10 %, preferentemente no son detectables regiodefectos 2,1 detectables por espectroscopía de RMN de ^{13}C ,
- (iii) una distribución del peso molecular (MWD) en el intervalo de 5,0 a menos de 10,0, preferentemente en el intervalo de 6,0 a 9,0 y
- (iv) opcionalmente un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) determinado de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 50,0 a 150 g/10 min, con la condición de que la relación del índice de fluidez MFR_2 entre el polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) $[\text{MFR}_2(\text{PP1})/\text{MFR}_2(\text{H-PP2})]$ esté en el intervalo de 0,75 a 1,25, más preferentemente en el intervalo de 0,80 a 1,20.

Como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención se ha producido con catalizador Ziegler-Natta de 4ª generación. Dichos catalizadores son del estado de la técnica y bien conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, como catalizador Ziegler-Natta se puede utilizar el catalizador BHC01P de Borealis (preparado de acuerdo con el documento WO 92/19653 como se divulga en el documento WO 99/24479; especialmente con el uso de ftalato de dioctilo como ftalato de dialquilo de fórmula (I) de acuerdo con el documento WO 92/19658) o el catalizador Polytrack 8502, comercializado por Grace. Documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

El experto en la materia también conoce las condiciones de polimerización para la producción del copolímero de propileno heterofásico (HECO). El copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en dos zonas de polimerización, en la primera zona se produce el homopolímero de propileno (H-PP2) mientras que en la segunda zona de polimerización se obtiene el caucho de etileno-propileno (EPR). Cada zona puede contener uno o más reactores. Por ejemplo, la primera zona puede contener solo un reactor de bucle, mientras que la segunda zona puede contener solo un reactor de fase gaseosa. Sin embargo, se prefiere que la primera zona contenga un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa, mientras que la segunda zona contiene dos reactores de fase gaseosa.

Por tanto, el proceso para la preparación del copolímero de propileno heterofásico (HECO) de acuerdo con la presente invención es preferentemente un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores, preferentemente cuatro reactores, conectados en serie, en donde dicho proceso comprende las etapas de

- (A) polimerización en un primer reactor (R-1) que es un reactor en suspensión (SR), preferentemente en un reactor de bucle (LR), propileno, obteniendo una primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP2) tal como se define en la presente invención,
- (B) transferencia de dicha primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP2) del primer reactor (R-1) a un segundo reactor (R-2) que es un reactor de fase gaseosa (GPR-1),
- (C) alimentación de dicho segundo reactor (R-2) con propileno,
- (D) polimerización en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP2) propileno, obteniendo una segunda fracción del homopolímero de propileno (H-PP2), dichas primera y segunda fracciones forman el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO),
- (E) transferencia de dicho homopolímero de propileno (H-PP2) del segundo reactor (R-2) a un tercer reactor (R-3) que es un reactor de fase gaseosa (GPR-2),
- (F) alimentación de dicho tercer reactor (R-3) con propileno y etileno,
- (G) polimerización en dicho tercer reactor (R-3) y en presencia de dicho homopolímero de propileno (H-PP2) propileno y etileno obteniéndose una primera fracción del caucho de etileno-propileno (EPR),

(H) transferencia de la mezcla del homopolímero de propileno (H-PP2) y de la primera fracción del caucho de etileno-propileno (EPR) del tercer reactor (R-3) a un cuarto reactor (R-4) que es un reactor de fase gaseosa (GPR-3),

(I) alimentación de dicho cuarto reactor (R-4) con propileno y etileno,

(J) polimerización en dicho cuarto reactor (R-4) y en presencia de la mezcla del tercer reactor (R-3) propileno y etileno obteniendo una segunda fracción del caucho de etileno-propileno (EPR),

dicha primera fracción y segunda fracción del caucho de etileno-propileno (EPR) forman el caucho de etileno-propileno (EPR), y

dicho homopolímero de propileno (H-PP2) y dicho caucho de etileno-propileno (EPR) forman el copolímero de propileno heterofásico (HECO), en donde, además, en el primer reactor (R-1), segundo reactor (R-2), tercer reactor (R-3) y cuarto reactor (R-4) la polimerización tiene lugar en presencia de un catalizador Ziegler-Natta de 4ª generación.

Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP A 0 887 379 o WO 92/12182.

Los polímeros heterofásicos se pueden producir de acuerdo con varios procesos que se describen, por ejemplo, en los documentos WO 92/12182, EP 0 887 379, y WO 98/58976.

Preferentemente, en el presente proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (HECO) como se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R-1) es decir, el reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle (LR), de la etapa (A) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está en el intervalo de 40 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, más preferentemente en el intervalo de 65 a 90 °C,
- la presión está en el intervalo de 2.000 kPa a 8.000 kPa (20 bares a 80 bares), preferentemente entre 4.000 kPa y 7.000 kPa (40 bares y 70 bares),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (A) se transfiere al segundo reactor (R-2), es decir, un reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la etapa (D), de modo que las condiciones en la etapa (D) son preferentemente las siguientes:

- la temperatura está en el intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está en el intervalo de 500 kPa a 5.000 kPa (5 bares a 50 bares), preferentemente entre 1.500 kPa y 4.000 kPa (15 bares a 40 bares),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

El tiempo de residencia puede variar en ambas zonas de reactor.

En una realización del proceso para producir la composición de polipropileno heterofásico (HECO), el tiempo de residencia en el reactor de suspensión (SR), p. ej., de bucle (LR) está en el intervalo de 0,2 a 2,5 horas, p. ej., de 0,3 a 1,5 horas, y el tiempo de residencia en el primer reactor de fase gaseosa (GPR-1) será generalmente de 0,2 a 4,0 horas, como de 0,5 a 3,0 horas.

Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor (R-1), es decir, en el reactor de suspensión (SR), preferentemente en el reactor de bucle (LR).

Las condiciones en el tercer reactor (R-3), es decir, el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y cualquier otro reactor de fase gaseosa (GPR) posterior, si está presente, son similares a las del segundo reactor (R-2). Además, los tiempos de residencia en el segundo y tercer reactor de fase gaseosa (GPR-2 y GPR-3) están en el mismo intervalo o son mayores que en el primer reactor de fase gaseosa (GPR-1).

El presente proceso también puede abarcar una prepolimerización antes de la polimerización en el primer reactor (R-1). La prepolimerización se puede realizar en el primer reactor (R-1), sin embargo, se prefiere que la prepolimerización tenga lugar en un reactor separado, un denominado reactor de prepolimerización.

Las fibras de vidrio

El tercer componente obligatorio en el material compuesto reforzado con fibra son las fibras de vidrio. Las fibras de vidrio pueden ser cualquier tipo de fibras de vidrio como fibras de vidrio largas o fibras de vidrio cortas. Sin embargo, se prefiere especialmente que las fibras de vidrio sean fibras de vidrio cortas, también conocidas como fibras de vidrio cortadas o hebras de vidrio cortadas.

Las fibras de vidrio cortas usadas en el material compuesto reforzado con fibra tienen, preferentemente, una longitud de fibra promedio antes de la preparación del compuesto en el intervalo de 2,0 a 10,0 mm, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 8,0 mm, aún más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 5,0 mm.

- 5 Se prefiere además que las fibras de vidrio cortas usadas en el material compuesto reforzado con fibra tengan, preferentemente, un diámetro promedio antes de la preparación del compuesto de 5 a 20 μm , más preferentemente de 8 a 18 μm , todavía más preferentemente de 8 a 15 μm .

- 10 Preferentemente, las fibras de vidrio cortas tienen una relación de aspecto, definida como la relación entre la longitud promedio de la fibra y el diámetro promedio de la fibra, antes de la preparación del compuesto de 150 a 600, preferentemente de 200 a 500, más preferentemente de 250 a 400. La relación de aspecto es la relación entre la longitud promedio y el diámetro promedio de las fibras.

El compatibilizador

- 15 Otro componente presente en el material compuesto reforzado con fibra es el compatibilizador o también llamado agente de acoplamiento o promotor de adherencia. El compatibilizador mejora la adherencia entre el polipropileno no polar y las fibras de vidrio polares.

- 20 El compatibilizador de acuerdo con la presente invención es, preferentemente, un polipropileno polar modificado. El polipropileno modificado polar, como un homopolímero de propileno polar modificado o un copolímero polar modificado, son altamente compatibles con el polipropileno del material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención.

- 25 En términos de estructura, los polipropilenos modificados polares se seleccionan preferentemente de copolímeros de injerto o de bloque.

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

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

- 40 En una realización preferida particular de la presente invención, el polipropileno polar modificado es polipropileno injertado con anhídrido maleico, en donde el polipropileno es un copolímero de propileno-etileno o un homopolímero de propileno. Se prefiere especialmente que el polipropileno polar modificado sea polipropileno injertado con anhídrido maleico, en donde el polipropileno es un homopolímero de propileno.

- 45 El polipropileno modificado polar, especialmente el polipropileno injertado con anhídrido maleico, puede producirse de manera sencilla mediante extrusión reactiva del polipropileno, por ejemplo, con anhídrido maleico en presencia de generadores de radicales libres (tal como peróxidos orgánicos), tal como se desvela, por ejemplo, en el documento EP 0 572 028.

- 50 Las cantidades de grupos que derivan de compuestos polares, como la cantidad de anhídrido maleico, en el polipropileno polar modificado, son del 0,1 al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,5 al 4,0 % en peso y más preferentemente del 0,5 al 3,0 % en peso.

- 55 Preferentemente, el polipropileno polar modificado, como el polipropileno injertado con anhídrido maleico, tiene un índice de fluidez MFR_2 (190 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de al menos 50 g/10 min, más preferentemente de al menos 80 g/10 min, todavía más preferentemente en el intervalo de 50 a 500 g/10 min, incluso aún más preferentemente, en el intervalo de 70 a 250 g/10 min.

Los aditivos

- 60 El material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención puede comprender además aditivos. Los aditivos típicos son captadores de ácidos, antioxidantes, colorantes, fotoestabilizantes, agentes de deslizamiento, agentes contra el rayado, agentes dispersantes, adyuvantes de procesamiento, lubricantes, pigmentos, por ejemplo, negro de carbón y similares.

- 65 Dichos aditivos están disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en el documento "Plastic Additives Handbook", 6ª edición, 2009, de Hans Zweifel (páginas 1141 a 1190).

Los aditivos frecuentemente se proporcionan en forma de mezcla madre. Una mezcla madre es una composición en la que un aditivo o una mezcla de aditivos en una cantidad bastante alta se dispersa en un polímero. Por consiguiente, el término "aditivo", de acuerdo con la presente invención, también incluye materiales vehículos, en particular, materiales vehículos poliméricos, en los que se dispersa el "aditivo activo" o la "mezcla de aditivos activos".

El proceso para producir el material compuesto reforzado con fibra

El material compuesto reforzado con fibra se produce como se conoce en la técnica. En consecuencia, el material compuesto reforzado con fibra se fabrica mediante un proceso que comprende las etapas de añadir

- (a) el polipropileno (PP1),
- (b) el copolímero de propileno heterofásico (HECO),
- (c) las fibras de vidrio,
- (d) el compatibilizador, y
- (e) opcionalmente aditivos

a una extrusora y extrudir los mismos obteniendo dicho material compuesto reforzado con fibra.

Para la extrusión, es decir, la mezcla en estado fundido, se puede usar para los componentes individuales del material compuesto de un aparato de mezcla o combinación convencional, por ejemplo, una batidora Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una coamasadora Buss o una extrusora de doble husillo. El material compuesto reforzado con fibra recuperado de la extrusora/mezcladora está normalmente en forma de gránulos. Estos gránulos preferentemente se procesan luego adicionalmente, por ejemplo, mediante moldeado por inyección para generar artículos y productos del material compuesto de la invención.

Se prefiere especialmente que el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención se prepare mediante mezcla en estado fundido de los componentes individuales en una extrusora, preferentemente una extrusora de doble husillo.

En particular, se prefiere que el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención se obtenga mediante un proceso que comprende las etapas de

- (a) alimentación del polipropileno (PP1), el copolímero de propileno heterofásico (HECO), el compatibilizador (CA) y opcionalmente los aditivos (AD) en una extrusora, preferentemente una extrusora de doble husillo,
- (b) amasado en estado fundido de la composición obtenida en la etapa (a) a una temperatura de 200 a 270 °C,
- (c) alimentación de las fibras de vidrio (GF) (cortas) en la extrusora, preferentemente extrusora de doble husillo, que contiene la composición obtenida en la etapa (b) y
- (d) amasado en estado fundido de la composición obtenida en la etapa (c) a una temperatura de 200 a 270 °C, obteniendo así el material compuesto reforzado con fibra.

Los artículos

La presente invención se dirige, además, a un artículo, preferentemente, un artículo de automoción, que comprende al menos el 95 % en peso, más preferentemente al menos el 98 % en peso, aún más preferentemente consisten, en el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la presente invención.

Realizaciones especialmente preferidas

Las realizaciones especialmente preferidas son las siguientes:

Una realización proporciona un compuesto reforzado con fibra que comprende

- (a) del 30 al 60 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un polipropileno (PP1),
- (b) del 10 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un copolímero de propileno heterofásico (HECO), en donde dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende un homopolímero de propileno (H-PP2) y un caucho de etileno-propileno (EPR),
- (c) del 10 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio (GF), y
- (d) del 0,05 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador (CA), siendo la cantidad total del polipropileno (PP1), el copolímero de propileno heterofásico (HECO), las fibras de vidrio (GF) y el compatibilizador (CA) en el material compuesto reforzado con fibra al menos el 95 % en peso,

en donde además el polipropileno (PP1) tiene

- (i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min,
- (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia de RMN de ¹³C de no más del 0,5 % en peso,

siendo el comonomero etileno,

(iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de más de 4,5 a menos de 8,5, y

(iv) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopía de RMN de ^{13}C en el intervalo del 0,20 al 1,00 %, en donde además el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene (v) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopía de RMN de ^{13}C en el intervalo de 0 a menos del 0,10 %.

En una realización, la composición reforzada con fibra tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 8,0 a 50 g/10 min.

En una realización, las fibras de vidrio están incrustadas en una fase continua, dicha fase continua comprende al menos el 98 % en peso de una mezcla que consiste en el polipropileno (PP1) y el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

En una realización, el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min con la condición de que la relación del índice de fluidez MFR_2 entre el polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) $[\text{MFR}_2(\text{PP1})/\text{MFR}_2(\text{H-PP2})]$ esté en el intervalo de 0,80 a 1,20.

En una realización, la relación en peso entre la mezcla del polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) y el caucho de etileno-propileno (EPR) $[(\text{PP1})+(\text{H-PP2})/(\text{EPR})]$ está en el intervalo de 75:25 a 95:5.

En una realización, la relación en peso entre el polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) $[(\text{PP1})/(\text{H-PP2})]$ está en el intervalo de 60:40 a 80:20.

En una realización, el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una distribución de peso molecular (MWD) determinada por cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de más de 5,0 a menos de 10,0.

En una realización, el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero heterofásico de propileno (HECO) tiene una temperatura de fusión T_m determinada de acuerdo con calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 160 °C.

En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 10 a 50 g/10 min.

En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de xileno en frío (XCS) determinado a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152 en el intervalo del 22 al 45 % en peso.

En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de etileno determinado por RMN de ^{13}C de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 40 al 60 % en moles.

En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de etileno en el intervalo del 15 al 33 % en moles.

En una realización, la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la norma ISO 1628/1 (a 135 °C en decalina) en el intervalo de 2,0 a 5,0 dl/g.

En una realización, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) no está sometido a viscorreducción.

En una realización, el polipropileno (PP1) tiene una fracción que eluye por debajo de 100 °C mediante fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) en el intervalo del 12 al 20 % en peso.

En una realización, el polipropileno (PP1) es un homopolímero de propileno.

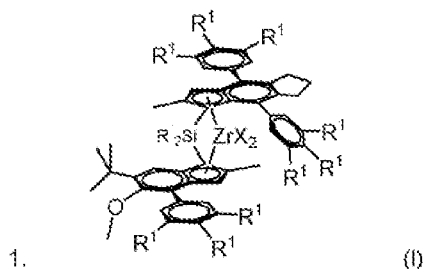
En una realización, el polipropileno (PP1) no está sometido a viscorreducción.

En una realización, el polipropileno (PP1) tiene una temperatura de fusión T_m determinada de acuerdo con calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el intervalo de 150 a 159 °C.

En una realización, el polipropileno (PP1) tiene un contenido de soluble en xileno en frío (XCS) determinado a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152 en el intervalo del 0,8 al 2,5 % en peso.

En una realización, el polipropileno (PP1) se produce polimerizando propileno y opcionalmente etileno en presencia

del catalizador de metalloceno que tiene la fórmula (I)



en donde cada R1 son independientemente iguales o pueden ser diferentes y son hidrógeno o un grupo alquilo C1-C6 lineal o ramificado, de modo que al menos en R1 por grupo fenilo no es hidrógeno, R' es un grupo hidrocarbilo C1-C10, preferentemente un grupo hidrocarbilo C1-C4 y más preferentemente un grupo metilo y X independientemente es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C1-C6, grupo alquilo C1-C6, grupo fenilo o bencilo.

En una realización, las fibras de vidrio (GF) son fibras de vidrio cortas, y opcionalmente las fibras de vidrio (GF) tienen una longitud media de fibra de 2,0 a 10,0 mm antes de la composición y opcionalmente un diámetro medio de 5 a 20 μm .

En una realización, el compatibilizador (CA) es un polipropileno polar modificado, preferentemente es un polipropileno injertado con anhídrido maleico y opcionalmente el polipropileno injertado con anhídrido maleico tiene un contenido de anhídrido maleico del 0,1 al 5,0 % en peso y, preferentemente, un índice de fluidez MFR₂ (190 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de al menos 70 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 80 a 250 g/10 min.

En una realización, el compuesto reforzado con fibra consiste en

- (a) del 35 al 55 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, del polipropileno (PP1),
- (b) del 20 al 35 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, del copolímero de propileno heterofásico (HECO),
- (c) del 15 al 30 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio (GF),
- (d) del 0,5 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, del compatibilizador (CA), y
- (e) del 0,1 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de aditivos.

La invención se describe ahora a modo de ejemplos.

Ejemplos

A. Métodos de determinación

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

40 Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopia de RMN

Se usa espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar la isotacticidad y la regio-regularidad de los copolímeros de etileno-propileno.

Se registraron los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en el estado en solución usando un espectrómetro de RMN de Bruker Advance III 400 que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Se registraron todos los espectros usando un cabezal de sonda de temperatura prolongada de 10 mm optimizada para ^{13}C a 125 °C usando gas de nitrógeno para todos los elementos neumáticos.

Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). A fin de 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 rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo rotar a 10 Hz. Esta configuración se seleccionó principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de la tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules* 30 (1997) 6251). Se empleó la excitación de pulso único convencional que utiliza el sistema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles y NOE (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007), 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo,

R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 11289). Se adquirió un total de 8192 (8k) transitorios por espectro.

Se procesaron los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios.

Todos los desplazamientos químicos se toman como referencia interna con respecto a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

Se observaron señales características correspondientes a regiodefectos (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 comonomero.

Se cuantificó la distribución de tacticidad 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).

Específicamente, la influencia de los regiodefectos y el comonomero sobre la cuantificación de la distribución de la tacticidad se corrigió mediante la sustracción de integrales representativas de los regiodefectos y el comonomero de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

La isotacticidad se determinó al nivel de pentada y se indicó como el porcentaje de secuencias de pentada isotáctica (mmmm) con respecto a todas las secuencias de pentada:

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

La presencia de regiodefectos de 2,1 eritro se ha indicado mediante la presencia de los dos sitios de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó mediante otros sitios característicos. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253).

Se cuantificó la presencia de regiodefectos 2,1 eritro usando la integral promedio de los dos sitios característicos de metilo a 17,7 y 17,2 ppm:

$$P_{21e} = (I_{e\beta} + I_{e\delta}) / 2$$

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:

$$P_{12} = I_{\text{CH}_3} + P_{12e}$$

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

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

El porcentaje molar de los regiodefectos 2,1 eritro se cuantificó con respecto a todo el propeno:

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

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

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

$$E = 0,5(S_{\beta\beta} + S_{\beta\gamma} + S_{\beta\delta} + 0,5(S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\gamma}))$$

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

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

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

5

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

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

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

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

Índice de fluidez

15

El índice de fluidez (MFR) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR₂ del polipropileno se determina a una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg.

20

Cálculo del índice de fluidez MFR₂ (230 °C) del polipropileno producido en el 1^{er} reactor de fase gaseosa (GPR1):

$$MFR(PP2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]}$$

25 en donde

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polipropileno producida en el reactor de bucle y el reactor de prepolimerización,

30

w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polipropileno producida en el 1^{er} reactor de fase gaseosa (GPR1),

MFR(PP1) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] de la fracción de polipropileno tomada del reactor de bucle,

MFR(PP) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] de la fracción de polipropileno tomada del 1^{er} reactor de fase gaseosa,

35

MFR(PP2) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] calculado de la fracción de polipropileno producida en el 1^{er} reactor de fase gaseosa (GPR1).

Masa molar (copolímero de etileno-propileno)

40 Los promedios de masas molares (M_z, M_w y M_n) y distribución de pesos moleculares (MWD), es decir, M_w/M_n, se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con la norma ISO 16014-4:2003 y la norma ASTM D 6474-99 usando las siguientes fórmulas:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum (A_i / M_i)}$$

45

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum A_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum (A_i / M_i)}$$

50 donde A_i y M_i son el área del corte del pico cromatográfico y el peso molecular de la poliolefina (MW).

Se usó un instrumento de GPC PolymerChar, equipado con un detector de infrarrojos (IR) con 3 × columnas Olexis y 1x columna Olexis Guard de Polymer Laboratories y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol) como disolvente a 160 °C y un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µl de una solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando la calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) con una MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink utilizadas para PS, PE y PP son como se describen de acuerdo con la norma ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5,0 a 9,0 mg de polímero en 8 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (el mismo que la fase móvil) durante 2,5 horas para PP o durante 3 horas para

55

PE a 160 °C con agitación continua moderada en el automuestreador del instrumento de GPC.

Método de TREF

- 5 La distribución de la composición química se determinó mediante fraccionamiento analítico por elución con aumento de temperatura según lo descrito por Soares, J.B.P., Fractionation, En: Encyclopedia Of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Nueva York, págs. 75-131, vol. 10, 2001.

- 10 La separación del polímero en TREF es de acuerdo con su cristalinidad en solución. Los perfiles TREF se generaron utilizando un instrumento CRYSTAF-TREF 200+ fabricado por PolymerChar S.A. (Valencia, España).

- 15 La muestra de polímero se disolvió en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-Di-*tert*-butil-4-metil-fenol) a una concentración entre 1,5 y 2,0 mg/ml a 150 °C durante 180 min y se inyectaron 1,8 ml de la solución de muestra en la columna (8 mm de diámetro interior, 15 cm de longitud, relleno con material inerte, p. ej., perlas de vidrio). A continuación, el horno de columna se enfrió rápidamente hasta 110 °C y se mantuvo a 110 °C durante 30 minutos con fines de estabilización y luego se enfrió lentamente hasta 35 °C a una velocidad de enfriamiento constante (0,1 °C/min). Posteriormente, el polímero se eluyó de la columna con 1,2,4-triclorobenceno (estabilizado con 250 mg/l de 2,6-Di-*tert*-butil-4-metil-fenol) a un caudal de 0,5 ml/min a 35 °C durante un periodo de 10 min seguido de un aumento de temperatura de 35 °C a 135 °C a una velocidad de calentamiento constante de 0,5 °C/min con un caudal de 0,5 ml/min. La concentración del polímero durante la elución se registró mediante un detector infrarrojo (midiendo la absorción de C-H a una longitud de onda de 3,5 micrómetros). La respuesta del detector se representó en un gráfico como una función de la temperatura.

- 25 El gráfico de concentración normalizada se presentó como fractograma junto con la señal de concentración acumulada normalizada a 100.

Definición de fracción muy cristalina (HCF) y fracción poco cristalina (LCF):

- 30 La fracción de alta cristalinidad (HCF) es la cantidad en % en peso de la fracción de polímero que eluye a una temperatura de elución de 100 °C o superior.

La fracción de baja cristalinidad (LCF) es la cantidad en % en peso de la fracción de polímero que eluye entre 35 y menos de 100 °C.

- 35 **La fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (XCS, % en peso):**

La cantidad del polímero soluble en xileno se determinó a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; 5ª edición; 01-07-2005.

- 40 **Viscosidad intrínseca:** La viscosidad intrínseca (IV) se midió de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999, en decalina a 135 °C.

- 45 **Análisis de DSC, temperatura de fusión (T_m) y entalpía de fusión (H_m), temperatura de cristalización (T_c) y entalpía de cristalización (H_c):** medidos con un instrumento de calorimetría diferencial de barrido (CDB) Q200 de TA Instruments en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se realizó de acuerdo con la norma ISO 11357/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperaturas de -30 a +225 °C. Se determinaron la temperatura de cristalización (T_c) y la entalpía de cristalización (H_c) a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (H_m) se determinaron a partir de la segunda etapa de calentamiento.

50

Longitud de flujo en espiral

- 55 Longitud de flujo en espiral: Este método especifica un principio para someter a prueba, mediante el uso de moldeo por inyección, la fluidez de un material plástico teniendo en consideración el efecto de enfriamiento del molde. El plástico se funde y plastifica mediante un husillo en un cilindro caliente. El plástico fundido se inyecta mediante la función del husillo como un pistón, en una cavidad con una cierta velocidad y presión. La cavidad adopta la forma de espiral con una escala dividida para la medición de longitud impresa en el acero. Esto le da la posibilidad de leer la longitud de flujo directamente sobre la muestra en espiral de prueba moldeada por inyección.

- 60 La prueba en espiral se llevó a cabo usando un aparato de moldeo por inyección Engel ES 1050/250 HL con un molde en espiral y presión de 140 MPa (1.400 bar)

diámetro de husillo: 55 mm

espec, presión de inyección: 140 MPa (1.400 bar)

- 65 forma de la herramienta: redonda, forma en espiral; longitud de 1545 mm; perfil: trapecio 2,1 mm de espesor; área transversal 20,16 mm²

temperatura en la precámara y el troquel: 230 °C
 temperatura en zona 2/zona 3/zona 4/zona 5/zona 6: 230 °C/230 °C/220 °C/220 °C/200 °C
 ciclo de inyección: tiempo de inyección que incluye retención: 6 s
 tiempo de enfriamiento: 10 s
 velocidad de husillo: 50 mm/s
 temperatura de herramienta: 40 °C

La longitud de flujo en espiral puede determinarse inmediatamente después de la operación de inyección.

10 Módulo de flexión

El módulo de flexión se determinó de acuerdo con el método A de la norma ISO 178 (ensayo de flexión de 3 puntos) en muestras de 80×10×4 mm³. Siguiendo la norma, se usó una velocidad de ensayo de 2 mm/min y una longitud de tramo de 16 veces el grosor. La temperatura de ensayo fue de 23 ± 2 °C. El moldeo por inyección se realizó de acuerdo con la norma ISO 19069-2 usando una temperatura de fusión de 200 °C para todos los materiales, independientemente del índice de fluidez del material.

El módulo de tracción, resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura

El módulo de tracción, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura se miden de acuerdo con la norma ISO 527-2 utilizando muestras moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro 1 B, 4 mm de espesor).

Resistencia al impacto sin entalla Charpy

La resistencia al impacto sin entalla Charpy se midió de acuerdo con la norma ISO 179 1eU a +23 °C utilizando probetas de prueba de barra moldeadas por inyección de 80×10×4 mm³ preparadas de la misma manera que para el módulo de flexión.

Temperatura de deflexión térmica (HDT):

La HDT se determinó en probetas de prueba moldeadas por inyección de 80×10×4 mm³ preparadas de la misma manera que para el módulo de flexión. El ensayo se realizó sobre muestras de ensayo sobre un soporte plano de acuerdo con la norma ISO 75, condición A, con una tensión superficial nominal de 1,80 MPa.

VOC y FOG

Los valores de VOC y los valores de FOG se midieron de acuerdo con VDA 278 (octubre de 2011; Thermal Desorption Analysis of Organic Emissions for the Characterization of Non-Metallic Materials for Automobiles, VDA Verband der Automobilindustrie) después de la preparación de muestras de placas de moldeo por inyección de acuerdo con la norma EN ISO 19069-2:2016. Estas placas se empaquetaron en láminas de material compuesto y aluminio inmediatamente después de la producción y las láminas se sellaron. De acuerdo con la VDA 278 de octubre de 2011, el valor de VOC se define como "el total de sustancias fácilmente volátiles a medianamente volátiles". Se calcula como equivalentes de tolueno. El método descrito en esta recomendación permite sustancias en el intervalo de ebullición/elución hasta n-pentacosano (C₂₅) para ser determinado y analizado".

El valor FOG se define como "el total de sustancias de baja volatilidad, que eluyen del tiempo de retención del n-tetradecano (inclusive)". Se calcula como equivalentes de hexadecano. Se determinan las sustancias en el intervalo de ebullición de los n-alcanos "C₁₄" a "C₃₂" y se analizan.

Diámetro promedio de fibra

El diámetro promedio de la fibra se determina de acuerdo con la norma ISO 1888:2006 (E), Método B, aumento de microscopio de 1.000.

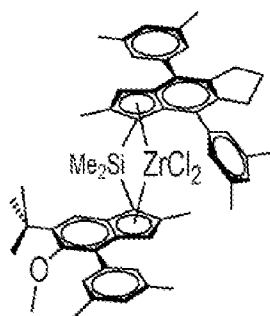
B. Preparación de la composición polimérica

a) Preparación del sistema de catalizador de sitio único

Catalizador para los ejemplos inventivos

Complejo de catalizador

El siguiente complejo de metaloceno se ha utilizado como se describe en el documento WO 2019/179959:



Preparación del soporte de MAO-sílice

- 5 Se lavó con nitrógeno un reactor de acero equipado con un agitador mecánico y una red de filtrado y se ajustó la temperatura del reactor a 20 °C. A continuación, se añadió sílice de grado DM-L-303 de AGC Si-Tech Co, precalcinado a 600 °C (5,0 kg) desde un tambor de alimentación, seguido de una cuidadosa presurización y despresurización con nitrógeno usando válvulas manuales. Después, se añadió tolueno (22 kg). La mezcla se agitó durante 15 min. Después, se añadió una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno (9,0 kg) a través de Lanxess a través de la línea de alimentación en la parte superior del reactor en 70 min. Después, la mezcla de reacción se calentó hasta 90 °C y se agitó a 90 °C durante dos horas adicionales. La suspensión se dejó sedimentar y las aguas madre se separaron por filtración. El catalizador se lavó dos veces con tolueno (22 kg) a 90 °C, seguido de sedimentación y filtración. El reactor se enfrió hasta 60 °C y el sólido se lavó con heptano (22,2 kg). Por último, el SiO₂ tratado con MAO se secó a 60 °C con un flujo de nitrógeno durante 2 horas y, después, durante 5 horas al vacío (-0,05 MPag [-0,5 barg]) con agitación. El soporte tratado con MAO se recogió en forma de un polvo de color blanco de flujo libre que contenía el 12,2 % de Al en peso.

Preparación del sistema catalítico de sitio único (SSCS)

- 20 Se añadió MAO al 30 % en peso en tolueno (0,7 kg) a un reactor con manto de nitrógeno de acero a través de una bureta a 20 °C. Después se añadió tolueno (5,4 kg) con agitación. El complejo de metalloceno como se ha descrito anteriormente (93 g) se añadió desde un cilindro de metal seguido de lavado con 1 kg de tolueno. La mezcla se agitó durante 60 minutos a 20 °C. Después, se añadió tetraquis(pentafluorofenil)borato de tritilo (91 g) desde un cilindro de metal, seguido de lavado con 1 kg de tolueno. La mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. La solución resultante se añadió a una torta agitada de soporte de MAO-sílice preparada como se ha descrito anteriormente durante 1 hora. La torta se dejó reposar durante 12 horas, seguido de secado con flujo de N₂ a 60 °C durante 2 h y, adicionalmente, durante 5 h al vacío (-0,05 MPag [-0,5 barg]) con agitación.

- Se tomaron muestras del catalizador seco en forma de un polvo fluido de color rosa que contenía el 13,9 % en peso de Al y el 0,11 % en peso de Zr.

b) Preparación del sistema de catalizador Ziegler-Natta

Se ha utilizado un sistema catalítico Ziegler-Natta

Productos químicos utilizados:

- solución al 20 % en tolueno de butileilmagnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), proporcionado por Chemtura 2-etilhexanol, proporcionado por Amphochem
 40 3-butoxi-2-propanol - (DOWANOL™ PnB), proporcionado por Dow
 bis(2-etilhexil)citraconato, proporcionado por SynphaBase
 TiCl₄, proporcionado por Millenium Chemicals
 Tolueno, proporcionado por Aspokem
 Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik
 45 Heptano, proporcionado por Chevron

Preparación de un compuesto de alcoxi de Mg

- La solución de alcóxido de Mg se preparó añadiendo, con agitación (70 rpm), en 11 kg de una solución al 20 % en peso en tolueno de butileilmagnesio (Mg(Bu)(Et)), una mezcla de 4,7 kg de 2-etilhexanol y 1,2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de los 45 °C. Una vez completada la adición, se continuó mezclando (70 rpm) la mezcla de reacción a 60 °C durante 30 minutos. Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente, se añadieron 2,3 kg del donante bis(2-etilhexil)citraconato a la solución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. Se continuó el mezclado durante 15 minutos en agitación (70 rpm).

Preparación del componente de catalizador sólido ZNCS

Se añadieron 20,3 kg de TiCl_4 y 1,1 kg de tolueno a un reactor de acero inoxidable de 20 l. Con mezcla a 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0 °C, se añadieron 14,5 kg del compuesto alcoxi de Mg preparado durante 1,5 horas. Se añadieron 1,7 l de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano y, después de 1 hora de mezcla a 0 °C, la temperatura de la emulsión formada se elevó a 90 °C en 1 hora. Después de 30 minutos se detuvo la mezcla, las gotitas de catalizador se solidificaron y las partículas de catalizador formadas se dejaron sedimentar. Después de la sedimentación (1 hora), el líquido sobrenadante se extrajo por sifón. A continuación, las partículas de catalizador se lavaron con 45 kg de tolueno a 90 °C durante 20 minutos, seguido de dos lavados con heptano (30 kg, 15 min). Durante el primer lavado con heptano, la temperatura se disminuyó hasta 50 °C y, durante el segundo lavado, hasta temperatura ambiente.

El catalizador obtenido de esta forma se usó junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y di(ciclopentil)dimetoxisilano (D-donante) como donante. La relación utilizada fue:

TEAL/Ti: 230 mol/mol

TEAL/Donante: 40 mol/mol

Tabla 1: Condiciones de polimerización de los polímeros 1 y 2 y propiedades de los polímeros 1 a 3

Polímero		Poli1	Poli2	Poli3 ^A
Catalizador		SSCS	SSCS	
Reactor de prepolimerización				
Temp.	[°C]	20	20	
Pres.	[kPa]	5330	5330	
Tiempo de residencia	[min]	20	20	
Reactor de bucle				
Temp.	[°C]	75	75	
Pres.	[kPa]	4900	4900	
Tiempo de residencia	[h]	0,45	0,25	
Relación de alimentación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	0,37	0,28	
División del polímero*	[% en peso]	68	61	
MFR ₂ *	[g/10 min]	70	27,5	
XCS*	[% en peso]	1,0	0,6	
GPR				
Temp.	[°C]	80	80	
Pres.	[kPa]	2500	2500	
Tiempo de residencia	[h]	1,6	2,2	
Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	2,5	23,4	
División de polímero	[% en peso]	32	39	
MFR ₂ **	[g/10 min]	98	313	
Granulado				
MFR ₂	[g/10 min]	84	75	75
Mw	[-]	122.000	137.000	137.000
MWD	[-]	3,0	6,1	6,4
mmmm	[% en moles]	98,9	99,4	94,5
2,1 eritro	[% en moles]	0,83	0,72	0
Tm	[°C]	153	153	162
Tc	[°C]	118	118	116
Fracción < 100 °C	[% en peso]	10,25	16,05	9,41
XCS	[% en peso]	1,7	1,9	3,5
Módulo de flexión	[MPa]	1480	1580	1578

^A "Poli3" es el homopolímero de propileno comercial "HJ120UB" de Borealis producido con un catalizador Ziegler-Natta de 4ª generación

* "MFR₂", "XCS" y "División del polímero" se miden en una muestra tomada del reactor de bucle, es decir, es la combinación del reactor de prepolimerización y el reactor de bucle

** "MFR₂" se calcula a partir del MFR₂ medido en el reactor de bucle y el MFR₂ del gránulo usando la fórmula dada anteriormente que define la medida de MFR₂

Tabla 2: Condiciones de polimerización y propiedades del polímero 4

Polímero		Poli4
Catalizador		ZNCS
Reactor de prepolimerización		
Temp.	[°C]	30
Pres.	[kPa]	5340
Tiempo de residencia	[min]	5
Reactor de bucle		
Temp.	[°C]	72
Pres.	[kPa]	5280
Tiempo de residencia	[h]	0,35
Relación de alimentación H2/C3	[mol/kmol]	18,8
División del polímero*	[% en peso]	30,0
MFR ₂ *	[g/10 min]	110
GPR1		
Temp.	[°C]	80
Pres.	[kPa]	2500
Tiempo de residencia	[h]	1,6
Relación H2/C3	[mol/kmol]	136,8
División de polímero	[% en peso]	35,0
MFR ₂ **	[g/10 min]	80
MFR ₂ *** (GPR1)	[g/10 min]	62
MWD**	[-]	7,5
Tm**	[°C]	165
2,1 eritro**	[% en moles]	0
XCS**	[% en peso]	2,0
GPR2		
Temp.	[°C]	70
Pres.	[kPa]	2300
Tiempo de residencia	[h]	2,2
Relación H2/C3	[mol/kmol]	119,0
Relación de alimentación C2/C3	[mol/kmol]	514,9
División de polímero	[% en peso]	17,0
C2****	[% en moles]	11,4
MFR ₂ ****	[g/10 min]	15
GPR3		
Temp.	[°C]	85
Pres.	[kPa]	2200
Tiempo de residencia	[h]	2,2
Relación H2/C3	[mol/kmol]	285,6
Relación de alimentación C2/C3	[mol/kmol]	1429
División de polímero	[% en peso]	18,0
C2 (total)	[% en moles]	25,9
MFR ₂	[g/10 min]	18
Tm	[°C]	165
Tc	[°C]	115
XCS	[% en peso]	31,5
C2(XCS)	[% en moles]	54,9
IV(XCS)	[dl/g]	2,3
Módulo de flexión	[MPa]	800
<p>* "MFR₂" y "división del polímero" se miden en una muestra tomada del reactor de bucle, es decir, es la combinación del reactor de prepolimerización y el reactor de bucle</p> <p>** "MFR₂", "MWD", "2,1 eritro", "Tm" y "XCS" se miden en una muestra tomada del GPR1, es decir, es la combinación del reactor de prepolimerización, el reactor de bucle y el 1^{er} reactor de fase gaseosa (GPR1), es decir, la matriz (homopolímero de propileno [H-PP2]) del copolímero de propileno heterofásico (HECO)</p> <p>*** "MFR₂" se calcula a partir del MFR₂ medido en el reactor de bucle y el MFR₂ medido en el 1^{er} reactor de fase gaseosa (GPR1) usando la fórmula dada anteriormente que define la medición de MFR₂</p> <p>**** "C2" y "MFR₂" se miden en una muestra tomada del GPR2</p>		

Tabla 3: Materiales compuestos reforzados con fibra y sus propiedades

		CE1	CE2	IE1
Poli1	[% en peso]	-	49,1	-
Poli2	[% en peso]	-	-	49,1
Poli3	[% en peso]	49,1	-	-
Poli4	[% en peso]	28,0	28,0	28,0
GF	[% en peso]	20	20	20
AP	[% en peso]	1,5	1,5	1,5
AO	[% en peso]	0,4	0,4	0,4
CB	[% en peso]	0,5	0,5	0,5
HPP	[% en peso]	0,5	0,5	0,5
MFR ₂	[g/10 min]	12,4	16,7	13,3
Espiral (140 MPa [1.400 bar])	[mm]	1174	1117	1223
Módulo de tracción	[MPa]	4693	4598	4648
Resistencia a la tracción	[MPa]	83,8	82,0	83,7
Alargamiento a la rotura	[%]	3,17	3,27	3,18
Charpy	[kJ/m ²]	48,6	50,6	50,3
HDT	[°C]	159,1	153,5	153,1
VOC	[µg/g]	159	45	86
FOG	[µg/g]	497	206	355

"AO" es una mezcla del fenol estéricamente impedido pentaeritritil-tetraquis(3-(3',5'-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propionato (N.º CAS 6683-19-8, comercializado como Irganox 1010 de BASF SE, Alemania) y el antioxidante a base de fósforo tris (2,4-di-*t*-butilfenil) fosfito (N.º CAS 31570-04-4, comercializado como Irgafos 168 de BASF SE, Alemania) en una relación de peso de 1:1;

"GF" es el producto comercial ECS 03 T-480H de Nippon Electric Glass Co., Ltd. que tiene un diámetro de filamento de 10,5 µm y una longitud de hebra de 3 mm;

"AP" es el promotor de adhesión SCONA TPPP 8112 GA de Scona que es un polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico que tiene un contenido de anhídrido maleico del 1,4 % en peso y un MFR (190 °C, 2,16 kg) de aproximadamente 80 g/10 min;

"CB" es la mezcla madre de negro de carbono comercial "Plasblak PPP6331" de Cabot Corporation, Alemania

"HPP" es el homopolímero de propileno comercial HC001 de Borealis AG que tiene un índice de fluidez MFR₂ de 2,7 g/10 min utilizado como material vehículo para los aditivos.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto reforzado con fibra que comprende

- 5 (a) del 30 al 60 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un polipropileno (PP1),
 (b) del 10 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un copolímero de propileno heterofásico (HECO), en donde dicho copolímero de propileno heterofásico (HECO) comprende un homopolímero de propileno (H-PP2) y un caucho de etileno-propileno (EPR),
 10 (c) del 10 al 40 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio (GF), y
 (d) del 0,05 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de un compatibilizador (CA),
 siendo la cantidad total del polipropileno (PP1), el copolímero de propileno heterofásico (HECO), las fibras de vidrio (GF) y el compatibilizador (CA) en el material compuesto reforzado con fibra al menos el 95 % en peso,
 en donde además el polipropileno (PP1) tiene
- 15 (i) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min,
 (ii) un contenido de comonomero determinado por espectroscopia de RMN de ¹³C de no más del 0,5 % en peso, el comonomero, si está presente, es etileno,
 20 (iii) una distribución del peso molecular (MWD) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de más de 4,5 a menos de 8,5, y
 (iv) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopia de RMN de ¹³C en el intervalo del 0,20 al 1,00 %, en donde además el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene
- 25 (v) regiodefectos 2,1 determinados mediante espectroscopia de RMN de ¹³C en el intervalo de 0 a menos del 0,10 %.

2. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las fibras de vidrio están incrustadas en una fase continua, dicha fase continua comprende al menos el 98 % en peso de una mezcla que consiste en el polipropileno (PP1) y el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

3. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 40,0 a 250 g/10 min con la condición de que la relación del índice de fluidez MFR₂ entre el polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) [MFR₂(PP1)/MFR₂(H-PP2)] esté en el intervalo de 0,80 a 1,20.

4. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación de peso entre la mezcla del polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) y el caucho de etileno-propileno (EPR) [(PP1)+(H-PP2)/(EPR)] está en el intervalo de 75:25 a 95:5.

5. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación de peso entre el polipropileno (PP1) y el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) [(PP1)/(H-PP2)] está en el intervalo de 60:40 a 80:20.

6. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el homopolímero de propileno (H-PP2) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una distribución del peso molecular (MWD) determinada por cromatografía de permeación en gel (GPC) en el intervalo de más de 5,0 a menos de 10,0.

7. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 10 a 50 g/10 min y un contenido de etileno determinado por espectroscopia de RMN de ¹³C en el intervalo del 15 al 33 % en moles.

8. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido soluble en xileno en frío (XCS) determinado a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152 en el intervalo del 22 al 45 % en peso y el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un contenido de etileno determinado por RMN de ¹³C de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 40 al 60 % en moles.

9. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la norma ISO 1628/1 (a 135 °C en decalina) en el intervalo de 2,0 a 5,0 dl/g.

10. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polipropileno (PP1) tiene una fracción que eluye por debajo de 100 °C mediante fraccionamiento por elución con

aumento de temperatura (TREF) en el intervalo del 12 al 20 % en peso.

11. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polipropileno (PP1) es un homopolímero de polipropileno.
- 5 12. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las fibras de vidrio (GF) son fibras de vidrio cortas, opcionalmente, dichas fibras de vidrio cortas (GF) tienen una longitud de fibra promedio de 2,0 a 10,0 mm antes de la preparación del compuesto.
- 10 13. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compatibilizador (CA) es un polipropileno polar modificado, preferentemente es un polipropileno injertado con anhídrido maleico.
- 15 14. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el polipropileno injertado con anhídrido maleico tiene un contenido de anhídrido maleico del 0,1 al 5,0 % en peso y, preferentemente, un índice de fluidez MFR₂ (190 °C, 2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de 70 a 250 g/10 min.
- 20 15. Material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material compuesto reforzado con fibra consiste en
 - (a) del 35 al 55 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, del polipropileno (PP1),
 - (b) del 20 al 35 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, del copolímero de propileno heterofásico (HECO),
 - (c) del 15 al 30 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de fibras de vidrio (GF),
 - 25 (d) del 0,5 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, del compatibilizador (CA), y
 - (e) del 0,1 al 5,0 % en peso, basado en el material compuesto reforzado con fibra, de aditivos.