



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 350 878**

51 Int. Cl.:  
**C08L 23/00** (2006.01)  
**C08L 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08750035 .1**  
96 Fecha de presentación : **05.05.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2150579**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.02.2010**

54 Título: **Composiciones de poliolefina con fibras regeneradas de celulosa altamente cristalinas.**

30 Prioridad: **09.05.2007 EP 07107857**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.01.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.01.2011**

73 Titular/es: **BOREALIS TECHNOLOGY Oy**  
**P.O. Box 330**  
**06101 Porvoo, FI**  
**LENZING AKTIENGESELLSCHAFT**

72 Inventor/es: **Stockreiter, Wolfgang;**  
**Gindl, Wolfgang;**  
**Mathes, Ulf;**  
**Suchomel, Friedrich;**  
**Eichinger, Dieter;**  
**Gahleitner, Markus y**  
**Firgo, Heinrich**

74 Agente: **Mir Playa, Mireia**

ES 2 350 878 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).

# ES 2 350 878 T3

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de poliolefina con fibras regeneradas de celulosa altamente cristalinas.

5 La presente invención se refiere a composiciones de poliolefina que comprenden fibras de celulosa artificiales con un módulo muy elevado para mejorar el comportamiento mecánico de dichas composiciones al mismo tiempo que manteniendo una baja densidad. La presente invención se refiere además a fibras de celulosa artificiales altamente cristalinas con un módulo muy elevado, producidas en un proceso de hilatura en solución y especialmente adecuadas para dichas composiciones. La presente invención se refiere también a un proceso de mezcla en fusión con intensidad de cizalladura y entrada de energía controladas, especialmente adecuado para la producción de dichas composiciones.

### Técnica anterior

15 Las poliolefinas tales como el polietileno y el polipropileno son materiales termoplásticos importantes que se usan en una amplia variedad de aplicaciones, pero que presentan limitaciones técnicas cuando se trata de aplicaciones que requieren un módulo muy elevado y una estabilidad termomecánica. En tales casos, se utilizan frecuentemente composiciones de poliolefina con agentes de refuerzo teniendo en cuenta las mejoras alcanzables con las mismas en relación con las propiedades mecánicas, tales como el módulo, la resistencia a impactos y la resistencia al calor con o sin carga aplicada. Dichas composiciones de poliolefina reforzadas se usan para piezas de automoción, tubos, perfiles, componentes eléctricos y electrónicos así como artículos domésticos.

25 Los agentes de refuerzo usados comúnmente son en su mayoría de naturaleza inorgánica tales como fibras o plaquetas de vidrio, polvo de talco o wollastonita, arcilla natural o sintética. Una propiedad común de todos estos agentes de refuerzo inorgánicos usados habitualmente es el hecho de que su densidad es significativamente mayor que la densidad de las poliolefinas, lo cual da como resultado un aumento de la densidad para las composiciones de poliolefina reforzadas. Junto a este efecto negativo, los agentes de refuerzo inorgánicos son además no combustibles, lo cual da como resultado la formación de cenizas y escorias en procesos de reciclaje energético. Además, especialmente las fibras de vidrio y minerales usadas comúnmente en la modificación de las poliolefinas provocan un deterioro del aspecto superficial de las piezas moldeadas o extruidas que se producen a partir de la composición de poliolefina reforzada, mientras que prácticamente todos los agentes de refuerzo inorgánicos provocan un deterioro de la resistencia de dichas piezas a las rayaduras. Otro problema relacionado con estos refuerzos es la abrasividad de ciertos modificadores inorgánicos -como fibras vidrio o wollastonita- lo cual limita la vida útil de los equipos de producción y transformación.

35 Por lo tanto, resultaba deseable encontrar otros agentes de refuerzo adecuados que no presentasen estos inconvenientes. Las fibras orgánicas, especialmente de naturaleza celulósica, parecen resultar adecuadas debido a su menor densidad, su completa combustibilidad y su naturaleza no termoplástica. Las composiciones termoplásticas con fibras celulósicas para mejorar su resistencia mecánica se conocen en general a partir tanto de la literatura científica como de las patentes. Las mismas se pueden clasificar aproximadamente en tres categorías:

- 40 Tipo 1) Composiciones con fibras o partículas naturales que tienen un grado bajo de preprocesado (únicamente un tratamiento mecánico) tales como fibras de madera, cáñamo, lino, yute, sisal, miraguano, etcétera.
- Tipo 2) Composiciones con fibras de celulosa de procesos termomecánicos o termoquímicos según se aplica en la industria papelera o del cartón, o pulpas para disolución según se aplican en la industria de las fibras artificiales, éster o éter, en la que las fibras pueden provenir de varias fuentes (madera dura o blanda, paja, hierba, etcétera) y pueden ser o bien no blanqueadas o bien blanqueadas.
- 45 Tipo 3) Composiciones con fibras de celulosa artificiales de un proceso de hilatura, que pueden provenir nuevamente de una variedad de procesos (hilatura directa con disolvente, hilatura derivada (*derivative*) o hilatura compleja, con tecnologías tales como hilatura en húmedo o hilatura por vía seca-húmeda).

50 En el caso de las poliolefinas, las composiciones de tipo 1 se describen, por ejemplo, en el documento JP 60158236, en el que se reivindica una composición de resina que contiene entre el 20 y el 60% en peso, basándose en 100 partes en peso de la composición total, de fibra vegetal basada en celulosa fibrosa, y entre el 40 y el 80% en peso, basándose en 100 partes en peso de la composición total, de resina de poliolefina que comprende poliolefina modificada químicamente obtenida mediante la adición de un anhídrido o ácido carboxílico a una resina de poliolefina. Además, en el documento US 4833181, se describe una composición de poliolefina que comprende (a) poliolefina, (b) fibras vegetales compuestas principalmente por fibras de celulosa, y (c) un desodorizante seleccionado del grupo consistente en una combinación de un jabón metálico y un antioxidante aminico, carbón activado, zeolita y un compuesto de fósforo. A pesar de la actividad intensa de desarrollo en este sector, las composiciones de poliolefina que comprenden fibras celulósicas naturales no han conseguido ganarse la aceptación general por una serie de razones, que están relacionadas principalmente con la resistencia mecánica limitada de estas fibras así como con el alto contenido de impurezas. En las composiciones, estos factores dan como resultado limitaciones mecánicas así como problemas de emisión y olor, que, esencialmente, desaconsejan su uso en muchas aplicaciones técnicas delicadas, tales como, por ejemplo, componentes interiores de automoción. Por ejemplo, Espert *et al.* (*Polym. Degr. Stab.* 90/2005/555-62) enumeran ejemplos de dichas problemas de emisión, en donde, para el análisis, se usó una combinación de espacio de cabeza con una asociación de cromatografía de gases y espectroscopia de masas.

Las composiciones de tipo 2 basadas en poliolefinas se describen, por ejemplo, en el documento EP 0008143 A1, que abarcan un proceso para la fabricación de artículos perfilados a partir de composiciones que contienen entre un 30 y un 70% en peso de poliolefina, que es una poliolefina de alta densidad modificada con monómeros polares, y entre un 30 y un 70% en peso de fibras celulósicas, que según los ejemplos de esta patente, son fibras de pulpa para papel de un proceso de fabricación termomecánico. Estas composiciones se modifican con anhídrido maleico a una temperatura por lo menos 20°C por encima del punto de fusión de la poliolefina; se reivindica que el proceso descrito es aplicable a la fabricación de paneles que se pueden usar en la industria automovilística. Felix y Gateholm (*J. Appl. Polym. Sci.* 42/1991/609-20) describen fibras de papel modificadas superficialmente con un copolímero de PP injertado con anhídrido maleico y el efecto de este tratamiento sobre la tensión superficial; estas fibras se describen también para ser usadas en compuestos de PP para moldeo por inyección. Aunque las fibras de celulosa de procesos termomecánicos o termoquímicos, según se aplican en la industria papelera o del cartón, y las pulpas para disolución tienen una consistencia mejor que las fibras naturales, están limitadas en cuanto a longitud y, especialmente las pulpas para la industria papelera y del cartón, siguen conteniendo cantidades elevadas de hemicelulosa y lignina, lo cual da como resultado nuevamente limitaciones mecánicas así como problemas de emisiones y olores, al mismo tiempo que la decoloración de las composiciones relacionadas.

Se pueden esperar el mejor comportamiento mecánico y el nivel más bajo de emisiones para composiciones de tipo 3 basadas en poliolefinas. Como ejemplo, Westerlind *et al.* (*J. Appl. Polym. Sci.* 29/1984/175-85) han descrito combinaciones de polietileno de alta densidad y otros polímeros con fibras de viscosa Rayón en la preparación de un modelo (ensayo de extracción de una fibra). Usando un planteamiento de mezcla bastante complicado, el documento DE 19506083 A1 describe mezclas de fibras cortadas de celulosa y fibras cortadas de polipropileno a partir de polipropileno modificado mediante la adición de hasta un 15% de polipropileno injertado con anhídrido maleico en el granulado y que se usan en la fabricación de materiales semiacabados compuestos.

En comparación con otros tipos de fibras de celulosa artificiales, aquellas hiladas a partir de un óxido acuoso de amina terciaria, por ejemplo, N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO), conocido comúnmente como proceso de Lyocell, tienen una elevada resistencia mecánica, especialmente un módulo de tracción específico muy alto. El muy reducido contenido de lignina residual, normalmente menor que el 0,08% en peso, y la estructura compacta son factores adicionales que hacen que estas fibras resulten especialmente adecuadas para mejorar las propiedades de composiciones de poliolefina. El concepto general de utilización de este tipo de fibras para la modificación de poliolefinas ha sido descrito por Karlsson *et al.* (*Polym. Compos.* 17/1996/300-4), que sometieron a prueba fibras de celulosa regeneradas individuales, hiladas a partir de una solución de NMMO y modificadas con una fibrilación superficial especial para mejorar la adherencia, como refuerzo para polietileno de baja densidad, en una prueba que comprendía procesos de embutición y extracción. Más recientemente, Borja *et al.* (*J. Appl. Polym. Sci.* 101/2006/364-369) sometieron a prueba fibras cortas de tipo Lyocell de 1,3 dtex, longitud de 6 mm y un comportamiento mecánico no revelado en comparación con fibras blanqueadas de pulpa de madera dura de 0,5 mm de longitud como refuerzo para un homopolímero de polipropileno. Las composiciones se produjeron en una mezcla en fusión, en una extrusora de doble husillo, con un intervalo de concentración de las fibras de entre el 10 y el 30% en peso, con la adición opcional de anhídrido maleico y peróxido de dicumilo para mejorar la compatibilidad y la adherencia de las fibras. No se detectó ninguna prioridad clara en términos de resistencia mecánica entre los dos tipos de fibra, para las cuales no se determinaron tampoco la longitud de fibra residual después de la mezcla en fusión ni la calidad de dispersión. Las fibras usadas por Borja *et al.* fueron producidas por Lenzing AG. Se sabe, a partir de la bibliografía, que Lenzing AG está aplicando un proceso que se describe en el documento WO 97/14829. Las producidas mediante este proceso presentan una propiedad que se denomina "rizado natural", lo cual significa que las mismas presentan siempre un cierto rizado y su sección transversal no es perfectamente redonda en toda la longitud de la fibra. Cuando se están mezclando con poliolefinas, sus propiedades de dosificación y dispersión son deficientes y, por lo tanto, dan como resultado un compuesto con una baja resistencia mecánica.

Además de las fibras celulósicas hiladas a partir de una solución acuosa de óxido de amina terciaria, existen otras fibras celulósicas artificiales que presentan una elevada resistencia mecánica. Las mismas se pueden hilar a partir de una solución de celulosa en líquidos denominados iónicos (documentos WO 03/029329, WO 06/108861). Otro tipo es las fibras polinósicas, que se producen preparando un xantogenato de celulosa como en el proceso de la viscosa pero aplicando otros parámetros (documento US 3.539.679). Todavía otro tipo es las fibras de HWM, que se producen también preparando un xantogenato de celulosa como en el proceso de la viscosa, pero aplicando parámetros diferentes (documento US 3.539.678).

### Objetivo de la presente invención

Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de poliolefina, que presenta un equilibrio superior de propiedades mecánicas, en particular de tracción e impacto, al mismo tiempo que manteniendo una baja densidad. Preferentemente, las propiedades organolépticas también deberían ser buenas, es decir, unas bajas emisiones de volátiles. Preferentemente, la calidad de la superficie en el moldeo por inyección, el moldeo por soplado y la extrusión tampoco se debería deteriorar en referencia a la poliolefina pura, y, preferentemente, se debería evitar, tanto como sea posible, la formación de residuos de tipo escoria en la combustión o pirólisis. Este objetivo se logra combinando resinas de poliolefina adecuadas con fibras de celulosa artificiales cortas de módulo muy elevado y un compatibilizante adecuado en un proceso de composición en fusión.

## ES 2 350 878 T3

Otro objetivo de la invención es proporcionar un proceso de mezcla en fusión con una intensidad de cizalladura y una entrada de energía controladas, adecuado especialmente para la producción de dichas composiciones.

### Breve descripción de la presente invención

La presente invención da a conocer el primer objetivo anterior proporcionando las composiciones poliméricas según se define en la reivindicación 1. En las reivindicaciones 2 a 11 se describen realizaciones preferidas. El segundo objetivo de la presente invención se especifica en la reivindicación 12, describiéndose en las reivindicaciones 13 a 15 realizaciones preferidas. En las reivindicaciones 16 y 17 se define el uso de la composición polimérica para la preparación de artículos extruidos, moldeados por inyección y moldeados por soplado, en particular tubos y accesorios de conexión así como componentes de automoción y otros componentes técnicos. En la memoria descriptiva se exponen otras realizaciones de la invención y las mismas se ilustran por medio de los ejemplos.

### Descripción detallada de la presente invención

La presente invención proporciona una composición polimérica, que comprende

- A) una resina de poliolefina,
- B) entre un 2 y un 50% en peso de una fibra de celulosa artificial altamente cristalina y
- C) entre un 0,05 y un 10% en peso de un compatibilizante,

en donde la fibra de celulosa artificial altamente cristalina es una fibra que tiene una cristalinidad, según se determina por difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD), de por lo menos 35% y un módulo de tracción de por lo menos 10 GPa,

que se produce en un proceso de mezcla en fusión. La composición puede comprender además, opcionalmente, aditivos y modificadores usados comúnmente para la estabilización y la mejora de las propiedades de poliolefinas. A continuación se describen adicionalmente los componentes esenciales de la composición polimérica de acuerdo con la presente invención.

#### *Resina de poliolefina*

La resina de poliolefina se selecciona de entre homo- o copolímeros de polietileno o polipropileno o una mezcla de ambos. Preferentemente, la resina de poliolefina es un homopolímero de polipropileno altamente isotáctico que tiene una isotacticidad  $IR_{\tau}$  por encima del 97% y un MFR (230°C/2,16 kg) de entre 0,1 y 100 g/10 min, preferentemente de entre 0,3 y 30 g/10 min. Alternativamente, es una composición de polipropileno de alto impacto que incluye copolímeros en bloque, composiciones heterofásicas en forma de mezclas de reactor así como mezclas de polipropileno que contienen otros polímeros como homo- y copolímeros de polietileno o cauchos de etileno-propileno preparados mediante composición, comprendiendo dicha composición de polipropileno de alto impacto un contenido amorfo expresado como el contenido de una fracción soluble en xileno a +23°C (fracción soluble en xileno en frío) de entre el 2 y el 50% en peso, preferentemente de entre el 10 y el 30% en peso, y que tiene un índice de fluidez (MFR 230°C/2,16 kg) de entre 0,1 y 100 g/10 min, preferentemente de entre 0,3 y 30 g/10 min. Además, puede ser un homo- o copolímero de polietileno que tenga una densidad mayor que 930 kg/m<sup>3</sup> y un índice de fluidez (MFR 190°C/2,16 kg) de entre 0,1 y 100 g/10 min.

Aquellos expertos en la materia conocen en general procesos de producción adecuados para las poliolefinas mencionadas. Para la producción de un homopolímero de polipropileno altamente isotáctico, se pueden utilizar procesos de polimerización de una sola etapa o de múltiples etapas, basados en un catalizador de tipo Ti/Mg heterogéneo (tipo Ziegler/Natta) o un catalizador de tipo metalocénico (un único centro). El sistema catalizador se complementará normalmente con un componente cocatalizador y por lo menos un dador de electrones (dador interno y/o externo de electrones, preferentemente por lo menos un dador externo) controlando la estereorregularidad del polímero producido. Se dan a conocer, en particular, catalizadores adecuados en los documentos US 5.234.879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843, incorporados a la presente como referencia. Típicamente, el cocatalizador es un compuesto basado en Alalquilo. Los dadores externos preferidos son los dadores conocidos basados en silanos, tales como dicitlopentil dimetoxi silano o ciclohexil metildimetoxi silano. Se pueden producir composiciones de polipropileno de alto impacto mediante mezcla en fusión de un homopolímero de polipropileno con un modificador de impacto tal como un caucho de etileno-propileno o un copolímero de polietileno que tenga una densidad menor que 920 kg/m<sup>3</sup>, en cuyo caso el modificador de impacto se adicionará preferentemente en una cantidad de entre el 5 y el 50% en peso, preferentemente entre el 10 y el 30% en peso. En particular, se prefieren según la presente invención composiciones poliméricas heterofásicas de propileno, en particular mezclas de reactor preparadas mediante polimerización secuencial, que se pueden describir como polímeros de propileno que comprenden una fase de matriz que comprende un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno con por lo menos aproximadamente el 80% en peso de propileno y hasta el 20% en peso de etileno y/o una  $\alpha$ -olefina adicional con entre 4 y 12, preferentemente entre 4 y 8 átomos de carbono, y una fase dispersa que comprende un copolímero de caucho de etileno con un 20% en peso o más de etileno y hasta un 80% en peso de propileno y/o una  $\alpha$ -olefina adicional con entre 4 y 12, preferentemente entre 4 y 8 átomos de carbono. El comonomero preferido para la fase de matriz es etileno ó 1-buteno, en particular, etileno,

## ES 2 350 878 T3

mientras que el comonomero preferido para la fase dispersa es propileno. Por consiguiente, la fase dispersa se puede describir como un caucho de etileno-propileno (EPR).

La composición de la composición de polipropileno de alto impacto a utilizar según la presente invención, es decir, las cantidades relativas de fase de matriz y fase dispersa, y sus otras propiedades, tales como el índice de fluidez, el contenido de comonomeros, la distribución de comonomeros, la distribución de pesos moleculares, etcétera, se pueden seleccionar de acuerdo con la aplicación final deseada. No obstante, típicamente la fase de matriz totaliza entre un 50 y un 98% en peso de la composición heterofásica y la fase dispersa totaliza entre un 2 y un 50% en peso de la composición heterofásica. Son también intervalos adecuados entre un 70 y un 95, preferentemente entre un 75 y un 85% en peso de fase de matriz, y entre un 5 y un 30, preferentemente entre un 15 y un 25% en peso de fase dispersa. La cantidad de fase dispersa, es decir, contenido de elastómeros, se puede determinar de acuerdo con procedimientos conocidos para los expertos, por ejemplo determinando la fracción soluble en xileno a 23°C. Se dan a conocer ejemplos representativos de dichos copolímeros de alto impacto a utilizar de acuerdo con la presente invención en las solicitudes de patente europea de Borealis TOy, tales como EP 1354901 A1, EP 1344793 A1 y EP 1702956 A2, incorporadas a la presente como referencia.

Homo- o copolímeros de polietileno producidos mediante un proceso de una sola etapa o múltiples etapas por polimerización de etileno usando alfa-olefinas como 1-buteno, 1-hexeno ó 1-octeno como comonomeros para la regulación de la densidad. Preferentemente, se aplica un proceso de múltiples etapas, en el que tanto el peso molecular como el contenido de comonomeros se pueden regular de forma independiente en las diferentes etapas de polimerización. Las diferentes etapas se pueden llevar a cabo en fase líquida usando diluyentes adecuados y/o en fase gaseosa a temperaturas de entre 40 y 110°C y presiones de entre 10 y 100 bares. Un catalizador adecuado para dichas polimerizaciones es o bien un catalizador de titanio de tipo Ziegler o bien un catalizador de un solo centro en forma heterogénea. Se describen ejemplos representativos de dichos procesos de producción de polietileno, por ejemplo, en el documento EP 1655339 A1.

### *Fibra de celulosa artificial altamente cristalina*

La fibra de celulosa artificial altamente cristalina es una fibra que tiene una cristalinidad, según se determina por difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD), de por lo menos el 35% y un módulo de tracción de por lo menos 10 GPa, preferentemente por lo menos 15 GPa. Un proceso de producción preferido para estas fibras es un proceso de hilatura directa con disolvente por vía seca/húmeda. Este proceso puede ser un proceso que use un óxido acuoso de amina terciaria, por ejemplo, N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO), como disolvente, y el mismo se conoce comúnmente como proceso de Lyocell, presentando las fibras resultantes un título de entre 0,5 y 15 dtex, preferentemente entre 1 y 5 dtex. Estas fibras se usan preferentemente como fibras cortas de un diámetro de entre 5 y 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente de entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ , y una longitud de entre 2 y 10 mm, preferentemente entre 3 y 7 mm, dando como resultado una relación de longitud a diámetro (L/D) o factor de anisotropía de entre 40 y 2.000, preferentemente entre 150 y 700.

Se describen procesos de producción adecuados para dichas fibras, por ejemplo, en los documentos WO 94/28220, US 5.362.867, US 6.677.447 y WO 97/47790.

Otro proceso adecuado es un proceso que usa un disolvente denominado "de líquido iónico" (documentos WO 03/029329, WO 06/108861). Todavía otros procesos adecuados son el proceso denominado polinósico (documento US 3.539.679) y el proceso de viscosa de HWM (Alto Módulo en Húmedo) (documento US 3.539.678).

Son especialmente preferidas las fibras no rizadas. Esto significa que las mismas se producen sin ninguna etapa de rizado, por ejemplo, sin etapas de proceso comparables a un proceso de rizado por compresión comúnmente conocido o al documento WO 97/14829. De forma sorprendente, se observó que estas fibras no rizadas se pueden adicionar a la masa fundida de poliolefina de manera más sencilla, y se dispersan de manera más uniforme en la masa fundida, lo cual da como resultado una resistencia mecánica mejorada del compuesto. El rizado o no rizado de una fibra disponible comercialmente se puede determinar fácilmente usando un microscopio óptico o el método descrito explícitamente en el documento WO 97/14829.

### *Compatibilizante*

El compatibilizante se selecciona de entre poliolefinas modificadas polares que se producen mediante acoplamiento reactivo de componentes orgánicos polares a una cera o resina de poliolefina. Un ejemplo típico de un compatibilizante es un homo- o copolímero de polipropileno o polietileno, injertado con grupos funcionales, en particular grupos ácidos y/o grupos anhídridos de ácido. Son ejemplos característicos polipropilenos injertados con anhídrido maleico o ácido acrílico en una cantidad de entre el 0,1 y el 10% molar, preferentemente entre el 0,5 y el 5% molar. Estos aditivos se pueden utilizar en cantidades habituales y, típicamente, estas cantidades serán proporcionales al contenido de fibras de celulosa. Las cantidades típicas estarán entre el 2 y el 20%, preferentemente entre el 3 y el 10%, del contenido másico de fibras de celulosa en % en peso. En el caso de un contenido de fibras de celulosa de entre el 2 y el 50% en peso, esto significa una cantidad de compatibilizante de entre el 0,04 y el 10% en peso, preferentemente entre el 0,06 y el 5% en peso.

## ES 2 350 878 T3

### Proceso de mezcla en fusión

La composición polimérica según la presente invención se puede preparar mediante composición de los componentes dentro de dispositivos adecuados de mezcla en fusión para preparar compuestos poliméricos, incluyendo, en particular, extrusoras de un solo husillo así como extrusoras de doble husillo. Otros dispositivos adecuados de mezcla en fusión incluyen extrusoras planetarias y co-amasadoras de un solo husillo. La configuración de las máquinas y los parámetros del proceso dependen de los componentes con los cuales se va a realizar la composición de forma detallada aunque se deben controlar de tal manera que la longitud final de las fibras correspondiente a las fibras de celulosa adicionadas esté por encima de 300  $\mu\text{m}$ , preferentemente por encima de 500  $\mu\text{m}$ . Para lograr esto, así como para minimizar la decoloración de la composición de poliolefina reforzada se prefiere mantener la temperatura de fusión en el proceso de mezcla en o por debajo de 240°C, preferentemente en o por debajo de 220°C. Otra medida para reducir el daño de las fibras es el uso de un alimentador lateral o superior aguas abajo de la tobera principal de la extrusora para alimentar las fibras de celulosa.

La calidad de dispersión del proceso de mezcla en fusión se puede controlar por mediciones reológicas similares a los procedimientos descritos por Gahleitner *et al.* (*J. Appl. Polym. Sci.* 53/1994/283-289) para el caso de compuestos de polipropileno reforzados con minerales. Un buen grado de dispersión combinado con una longitud final elevada de las fibras da como resultado el desarrollo de una segunda meseta del módulo de almacenamiento  $G'$  según se determina a partir de mediciones dinámico-mecánicas (ISO 6721-10-1999). Este "efecto de red" se puede expresar mediante la relación entre  $G'$  y  $G''$  a bajas frecuencias; para evaluar la calidad de composición correspondiente a las composiciones según la presente invención, esta relación se definió en 0,05 rad/s a una temperatura de 230°C. Se observó que los compuestos buenos tenían una relación  $G'/G''$  por encima de 0,1 en estas condiciones.

### Aditivos y modificadores opcionales

Los aditivos y modificadores adecuados, adicionados de forma opcional, incluyen estabilizadores de procesado, estabilizadores térmicos de larga duración y estabilizadores de UV, agentes nucleantes, materiales de carga minerales, etcétera, que no superen un contenido global del 5% en peso.

### Aplicaciones

Las composiciones de poliolefina que comprenden fibras de celulosa artificiales con un módulo muy elevado según esta invención se pueden usar preferentemente para la preparación de artículos extruidos, moldeados por inyección y moldeados por soplado, en particular tubos y accesorios de conexión, así como componentes de automoción y otros componentes técnicos.

### Ejemplos

A continuación se describirá adicionalmente la presente invención en referencia a los siguientes ejemplos no limitativos y ejemplos comparativos.

Las fibras de celulosa artificiales altamente cristalinas y los compatibilizantes según se indica en la tabla 1 se formaron en composición con un homopolímero de polipropileno de alta isotacticidad (HD601CF) y un copolímero de etileno propileno de alto impacto (BG055AI). Además de los ejemplos 1 a 6, se prepararon también los ejemplos comparativos 2 y 3 para demostrar las ventajas mecánicas de las composiciones de poliolefina según la invención, mientras que el ejemplo comparativo 1 es idéntico a uno de los polímeros de base (BG055AI). La tabla 1 se complementa con valores de MFR y densidad para todas las composiciones preparadas, mientras que la tabla 2 presenta los resultados de la caracterización mecánica de dichas composiciones.

Todas las composiciones se prepararon usando una extrusora de doble husillo PRISM TSE 24. Para los ejemplos 1 y 2 así como para el ejemplo comparativo 3, se usó una versión aumentada de la máquina de barril con una relación UD (longitud del barril dividida por diámetro del husillo) de 20:1, permitiendo tres conjuntos de bloques de amasado en la configuración del husillo. Para los ejemplos 3 a 6, así como para el ejemplo comparativo 2, se usó la longitud convencional del barril de la máquina con una relación UD de 30:1, permitiendo dos conjuntos de bloques de amasado en la configuración del husillo. Para alimentar las fibras de celulosa se usó un alimentador lateral aguas abajo de la tobera principal de la extrusora. A partir de la tabla 1 puede observarse que la menor intensidad de mezclado permitió una mayor longitud final de la fibra. La mezcla en fusión se realizó con un perfil de temperatura de fusión de entre 180 y 220°C para limitar la decoloración de las fibras. A la extrusión le siguió un enfriamiento y una solidificación de la masa extruida en un baño de agua por debajo de la temperatura ambiente, seguidos por una peletización de las hebras.

#### Componentes:

- HD601CF (disponible comercialmente en Borealis Polyolefine GmbH, Austria) es un homopolímero de polipropileno que tiene un MFR (230°C/2,16 kg) de 8 g/10 min y una isotacticidad determinada como  $IR_{\tau}$  del 98% y una densidad de 905 kg/m<sup>3</sup>.

## ES 2 350 878 T3

- BG055AI (disponible comercialmente en Borealis Polyolefine GmbH, Austria) es un copolímero de impacto de PP, de alta cristalinidad, nucleado, que tiene un MFR (230°C/2,16 kg) de 22 g/10 min, un contenido de elastómeros del 18% en peso según se determina por el contenido de solubles en xileno (XS) y una densidad de 902 kg/m<sup>3</sup>.
- Scona TPPP 2112FA (disponible comercialmente en Kometra GmbH, Alemania) es un homopolímero de PP injertado con anhídrido maleico (MAH) que tiene un MFR (190°C/2,16 kg) de 5 g/10 min y un contenido de MAH del 1,2% molar.
- LC H415 857 (disponible comercialmente en Lenzing AG, Austria) es una fibra de TENCEL corta, no rizada, de un proceso de Lyocell que tiene un título de 2,3 dtex (correspondiente a un diámetro de fibra de 18 μm) y una longitud de 5 mm. Antes de realizar el corte, se determinó el módulo de la fibra según la Norma de Lenzing TIPQA 03/06 a 20 GPa y la fibra tiene una cristalinidad de WAXD del 42%.
- LC H405 821 (disponible comercialmente en Lenzing AG, Austria) es una fibra de TENCEL, corta, no rizada, de un proceso de Lyocell, que tiene un título de 2,5 dtex (correspondiente a un diámetro de la fibra de 15 μm) y una longitud de 3 mm. Antes de realizar el corte, se determinó el módulo de la fibra según la Norma de Lenzing TIPQA 03/06 a 20 GPa y la fibra tiene una cristalinidad de WAXD del 42%.
- Luzenac A7 (disponible comercialmente en Luzenac SA, Francia) es un talco molido a chorro que tiene un tamaño de corte superior de las partículas (*top-cut particle size*) de 7 μm (el 95% de las partículas por debajo de ese tamaño, según la ISO 787-7) y un tamaño medio ponderado de las partículas (*weight average particle size*) de 2 μm según se determina de acuerdo con la ISO 13317-1.
- La fibra de pulpa usada en el ejemplo comparativo 3 es una fibra de lignocelulosa convencional de longitud media ponderada (*weight average length*) de 0,5 mm y un diámetro medio de la fibra de 15 μm.

Se utilizaron los siguientes métodos de prueba para determinar las propiedades de los materiales en las tablas 1 y 2:

- Índice de fluidez (MFR): Determinado según la ISO 1133 a 230°C, con una carga de 2,16 kg.
- Densidad: Determinada según la ISO 1183 sobre ejemplares moldeados por compresión.
- Isotacticidad: La isotacticidad IR<sub>7</sub> de un polímero de propileno se determina mediante espectroscopia de infrarrojos y se calcula tal como se describe en el documento EP 0 277 514 A2 en la página 3 (especialmente columna 3, línea 37 a columna 4, línea 30) y la página 5 (columna 7, línea 53 a columna 8, línea 11).
- Contenido de solubles en xileno (XS): Para la determinación de la fracción de XS, 2,0 g de polímero se disuelven en 250 ml de p-xileno a 135°C bajo agitación. Después de 30 ± 2 min, la solución se deja enfriar durante 5 min a temperatura ambiente y a continuación se permite que se asiente durante 30 min a 23 ± 0,5°C. La solución se filtra con un filtro de papel en dos matraces de 100 ml. La solución del primer matraz de 100 ml de evapora en flujo de nitrógeno y el residuo se seca al vacío a 90°C hasta que se alcanza un peso constante. A continuación, se calcula la fracción de solubles en xileno (XS) usando la siguiente ecuación:

$$XS [\%] = (100 m_1 v_0) / (m_0 v_1)$$

en donde m<sub>0</sub> es la cantidad inicial de polímero [g], m<sub>1</sub> es el peso del residuo [g], v<sub>0</sub> es el volumen inicial [ml] y v<sub>1</sub> el volumen de la muestra analizada [ml].

- Módulo de las fibras: Determinado sobre fibras individuales secas de acuerdo con la Norma de Lenzing TIPQA 03/06 usando un aparato de pruebas Vibrodyn con precarga de 50 mg.
- Valor de R<sub>18</sub>: Determinado según la ISO 699-1982 con solución acuosa de hidróxido sódico.
- Cristalinidad de las fibras: La cristalinidad de las fibras se determinó por difracción de Rayos X de ángulo amplio según Ruland (*Acta Crystallographica* 14/1961/1180-1185) y Vonk (*J. Appl. Crystallography* 6/1973/148-152).
- Relación de módulos G'/G'' a 0,05 rad/s y 230°C: se llevó a cabo una caracterización reológica convencional en estado de fusión a 230°C, en modo dinámico-mecánico y con geometría placa-placa según la ISO 6721-10-1999, partiendo de placas moldeadas por compresión y usando un barrido de frecuencia de 400 a 0,001 rad/s. La relación se calculó a partir del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdidas G'' a una frecuencia de 0,05 rad/s.

## ES 2 350 878 T3

- Prueba de tracción: Todos los parámetros determinados según la ISO 527, determinados sobre ejemplares moldeados por inyección, con forma de hueso de perro, de grosor de 4 mm según se describe en EN ISO 1873-2.
- 5 • Módulo de flexión: Determinado según la ISO 178 sobre ejemplares moldeados por inyección, de 80x10x4 mm<sup>3</sup>. El módulo normalizado se calcula como la relación del módulo de flexión y la densidad.
- Resistencia al impacto según Charpy: Determinada según la ISO 179 1eU sobre ejemplares moldeados por inyección, de 80x10x4 mm<sup>3</sup>.
- 10 • Temperatura de deformación por calor (HDT): Determinada según la ISO 75 B con una carga de 0,45 MPa sobre ejemplares moldeados por inyección, de 80x10x4 mm<sup>3</sup>.
- 15 • Contenido de volátiles (análisis de espacio de cabeza): Determinado según la VDA277 a 120°C con un tiempo de calentamiento de 5 horas, registrándose las emisiones con una combinación de cromatografía de gases y espectroscopia de masas. Únicamente se registraron las emisiones globales en µg de carbono por gramo de muestra (µgC/g).

TABLA 1

*Composición, longitud final de las fibras de celulosa, MFR y densidad de los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 3 (tipo de compatibilizante: Scona TPPP 2112 FA)*

Número	PP de base grado	Tipo de material de carga -	Cantidad % en peso	Longitud µm	Compatibilizante* % en peso	MFR 230 °C/ 2,16 kg g/10 min	Densidad - kg/m <sup>3</sup>	G'/G'' 0,05 rad/s -
EJ 1	HD601CF	LCH415 857	15	850	2,5	4,16	950	0,208
EJ 2	HD601CF	LCH405 821	15	660	2,5	3,87	950	0,220
EJ 3	BG055AI	LCH405 821	15	2110	3	5,84	955	0,279
EJ 4	BG055AI	LCH405 821	15	1790	3	7,55	955	0,233
EJ 5	BG055AI	LCH415 857	10	2060	2,5	8,22	940	0,256
EJ 6	BG055AI	LCH415 857	30	1620	4	4,85	996	0,311
EC 1	BG055AI	ninguno	0	-	0	22	920	0,072
EC 2	BG055AI	Luzenac A7	15	-	0	17,2	1040	0,085
EC3	BG055AI	fibra de pulpa	15	150	2,5	7,2	950	0,098

## ES 2 350 878 T3

TABLA 2

*Propiedades mecánicas de los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 3*  
(n.d. - no determinado)

5

	Número	Módulo Prueba de tracción MPa	Rotura Ext. %	Rotura Resist. MPa	Módulo Prueba de flexión MPa	normalizado  $10^3 \text{ m}^2/\text{s}^2$	Charpy ISO+ 23 °C kJ/m <sup>2</sup>	179 1eU - 20°C kJ/m <sup>2</sup>	HDT ISO75B °C
10	EJ 1	2686	7,3	44,2	2494	2625	36,8	24	142
	EJ 2	2680	7,2	43	2482	2612	34,9	22,1	136
15	EJ 3	2846	7,3	44,2	2705	2832	36,8	24	142
	EJ 4	2791	7,2	43	2610	2733	34,9	22,1	136
	EJ 5	2338	8,4	40,5	2350	2500	36,4	22,4	144
20	EJ 6	2701	5,4	47,8	2575	2585	39,5	19,3	149
	EC 1	1850	11,4	26,3	1800	1957	102	35	108
	EC 2	2620	10,6	27,6	2440	2346	32,5	17,2	116
25	EC 3	n.d.	n.d.	n.d.	2310	2432	22,5	10,3	119

30 Se puede observar claramente, a partir de estos resultados, que las composiciones de poliolefina que comprenden fibras de celulosa artificiales con un módulo muy elevado, según esta invención, muestran claramente un comportamiento mecánico significativamente mejorado al mismo tiempo que conservan una baja densidad. Más específicamente, se puede observar que el módulo de flexión normalizado de dichas composiciones es mayor que  $2.500 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{s}^2$  en todos los casos, y que la temperatura de deformación por calor (HDT, ISO 75B) está por encima de 120°C en todos los casos. Además, se observó que el contenido de volátiles determinado en una prueba de espacio de cabeza a 120°C era menor que  $35 \mu\text{gC/g}$  para los ejemplos EJ3 y EJ4, situándose por lo tanto por debajo del nivel de  $50 \mu\text{gC/g}$  para el ejemplo comparativo EC1.

40

45

50

55

60

65

# ES 2 350 878 T3

## REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica, que comprende

- 5 A) una resina de poliolefina seleccionada del grupo consistente en homo- y copolímeros de polietileno, poli-  
propileno y mezclas de los mismos,
- B) entre un 2 y un 50% en peso de una fibra de celulosa artificial, altamente cristalina, y
- 10 C) entre un 0,05 y un 10% en peso de un compatibilizante, en donde la fibra de celulosa artificial, altamente  
cristalina, es una fibra no rizada que tiene una cristalinidad, según se determina por difracción de rayos X  
de ángulo amplio (WAXD), de por lo menos el 35% y un módulo de tracción de por lo menos 10 GPa,

15 produciéndose dicha composición en un proceso de mezcla en fusión.

2. Composición polimérica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la resina de poliolefina es un homo-  
polímero de polipropileno que tiene una isotacticidad IR<sub>7</sub> por encima de 97% y un MFR (230°C/2,16 kg) de entre 0,1  
y 100 g/10 min.

20 3. Composición polimérica según la reivindicación 2, **caracterizada** porque el homopolímero de polipropileno  
tiene un MFR (230°C/2,16 kg) de entre 0,3 y 30 g/10 min.

25 4. Composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque la resina de poliolefina  
comprende un copolímero de propileno que comprende un contenido amorfo expresado como el contenido de una  
fracción soluble en xileno a +23°C (fracción soluble en xileno en frío) de entre el 2 y el 50% en peso y tiene un MFR  
(230°C/2,16 kg) de entre 0,1 y 100 g/10 min.

30 5. Composición polimérica según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el copolímero de propileno comprende  
un contenido amorfo expresado como el contenido de una fracción soluble en xileno a +23°C (fracción soluble en  
xileno en frío) de entre el 10 y el 30% en peso y tiene un MFR (230°C/2,16 kg) de entre 0,3 y 30 g/10 min.

35 6. Composición polimérica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la resina de poliolefina es un homo- o  
copolímero de polietileno que tiene una densidad mayor que 930 kg/m<sup>3</sup> y un índice de fluidez (MFR 190°C/2,16 kg)  
de entre 0,1 y 100 g/10 min.

40 7. Composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque la fibra de celulosa  
artificial, altamente cristalina, es una fibra hilada en solución que tiene una cristalinidad de por lo menos el 35%, un  
módulo de tracción de por lo menos 10 GPa y un título de entre el 0,5 y 15 dtex.

45 8. Composición polimérica según la reivindicación 7, **caracterizada** porque la fibra de celulosa artificial, altamente  
cristalina, tiene un módulo de tracción de por lo menos 15 GPa, y un título de entre 1 y 5 dtex.

50 9. Composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque el compatibilizante es  
un homo- y/o copolímero de polipropileno o polietileno injertado con grupos funcionales, en particular, grupos de  
ácido carboxílico y/o grupos de anhídrido de ácido carboxílico.

55 10. Composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque el compatibilizante es  
un homo- y/o copolímero de polipropileno injertado con anhídrido maleico y/o ácido acrílico en una cantidad de entre  
el 0,1 y el 10% molar.

60 11. Composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada** porque la longitud media  
ponderada de las fibras (*weight average fiber length*) correspondiente a las fibras de celulosa en la composición es  
mayor que o igual a 300 μm y porque la composición tiene una buena calidad de composición definida mediante la  
relación entre el módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdidas G'' a 0,05 rad/s a una temperatura de 230°C  
que está por encima de 0,1.

65 12. Proceso para preparar una composición polimérica, que comprende mezclar

- A) una resina de poliolefina seleccionada del grupo consistente en homo- y copolímeros de polipropileno,  
polietileno y mezclas de los mismos,
- B) entre un 2 y un 50% en peso de una fibra de celulosa artificial, altamente cristalina, en donde la fibra  
de celulosa artificial, altamente cristalina, es una fibra no rizada que tiene una cristalinidad, según se  
determina por difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD), de por lo menos el 35% y un módulo de  
tracción de por lo menos 10 GPa,

y

## ES 2 350 878 T3

C) entre un 0,05 y un 10% en peso de un compatibilizante

en un dispositivo adecuado de mezcla en fusión, y fundir la mezcla, en donde las condiciones de mezcla y/o fusión se escogen de tal manera que la longitud media ponderada de las fibras (*weight average fiber length*) correspondiente a las fibras de celulosa en la composición es mayor que o igual a 300  $\mu\text{m}$ .

13. Proceso de mezcla en fusión según la reivindicación 12, **caracterizado** porque se aplica una co-amasadora o extrusora de doble husillo con alimentador lateral o superior aguas abajo de la tobera principal de la extrusora para alimentar las fibras de celulosa como fibras cortas con un diámetro de fibra de entre 5 y 50  $\mu\text{m}$  y una longitud de entre 2 y 10 mm.

14. Proceso de mezcla en fusión según las reivindicaciones 12 ó 13, **caracterizado** porque la temperatura de fusión en el proceso de mezcla se mantiene en o por debajo de 240°C.

15. Proceso de mezcla en fusión según una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado** porque la composición de poliolefina resultante tiene una buena calidad de composición definida por la relación entre el módulo de almacenamiento  $G'$  y el módulo de pérdidas  $G''$ , a 0,05 rad/s a una temperatura de 230°C, que está por encima de 0,1.

16. Uso de composiciones de poliolefina que comprenden fibras de celulosa artificiales, según una de las reivindicaciones 1 a 11, para la preparación de artículos extruidos, moldeados por inyección o moldeados por soplado.

17. Uso de composiciones de poliolefina que comprenden fibras de celulosa artificiales, según una de las reivindicaciones 1 a 11, para la preparación de tubos extruidos, accesorios de conexión moldeados por inyección, componentes de automoción u otros artículos técnicos.