

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 448**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)
B29C 47/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06813420 .4**
96 Fecha de presentación: **11.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1920002**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.05.2008**

54 Título: **COMPOSICION POLIMÉRICA DE PROPILENO DE APARIENCIA MEJORADA.**

30 Prioridad:
19.08.2005 US 709711 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2012

73 Titular/es:
Styron Europe GmbH
Bachtobelstrasse 3
8810 Horgen, CH

72 Inventor/es:
BALLOT, Michael;
RABAIN, Frederic;
KRABBENBORG, Franciscus, J., T. y
MEDLIN, David

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 374 448 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición polimérica de propileno de apariencia mejorada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones poliméricas de propileno que comprenden un polímero de propileno, un elastómero de poliolefina y un fluoropolímero y artículos fabricados a partir de los mismos que muestran una reducción de las imperfecciones superficiales, tales como marcas de flujo.

Antecedentes de la invención

10 Los polímeros de propileno se han utilizado en muchas aplicaciones en forma de artículos, película, lámina, etc., debido a que es excelente en la procesabilidad de moldeo, firmeza, resistencia a la humedad, resistencia a la gasolina, resistencia química, tiene una gravedad específica baja, y es poco costoso. El uso de polímeros de propileno se está expandiendo en un índice cada vez mayor en los campos de acabados exterior e interior del automóvil, en carcasas de dispositivo de equipo eléctrico t cubiertas así como otros artículos personales y del hogar.

15 Sin embargo, los artículos moldeados a partir de polipropileno son conocidos por exhibir imperfecciones superficiales, tales como marcas de flujo y franjas plateadas. Las franjas plateadas en general están asociadas con un fenómeno de sobrecalentamiento mientras que las imperfecciones de marcas de flujo parecen estar asociadas a la viscosidad, o fluidez, de la resina.

20 Las marcas de flujo se manifiestan en la superficie de los artículos moldeados inyectados como una serie de bandas y franjas alternantes de alto y bajo brillo, a veces dando origen al término franjas de tigre. La tendencia general de cada banda es aproximadamente perpendicular a la dirección del flujo de fusión durante la inyección. Estas marcas no afectan en forma perceptible las propiedades mecánicas del artículo moldeado, ni son perceptibles por el tacto. Sin embargo, su presencia es estéticamente inaceptable y a menudo da como resultado un índice de rechazo de control de calidad inaceptablemente alto debido a la apariencia de falta de homogeneidad dentro de las piezas moldeadas. El efecto es pronunciado en grandes artículos moldeados con una alta relación de aspecto, tal como piezas de automóviles, por ejemplo, paneles instrumentales y banda de parachoques.

25 La técnica ha intentado mejorar las propiedades de apariencia superficiales en los artículos moldeados reduciendo la viscosidad de la resina polimérica de propileno. Esta técnica redujo la apariencia de las marcas de flujo, sin embargo la reducción en la viscosidad puede afectar en forma perjudicial otras propiedades físicas tales como resistencia al impacto. Las marcas de flujo también pueden reducirse recociendo el artículo después del proceso de moldeo. Sin embargo, esta etapa de recocción no es comercialmente factible o deseable en vistas del incremento en la energía requerida para recocer el artículo, el tiempo extendido para la recocción, y la modificación del equipo necesaria para permitir que los aparatos de moldeo por inyección también sirvan como medios de recocción. La técnica también ha descrito añadir componentes de goma de baja viscosidad al polipropileno para mejorar la apariencia de los artículos moldeados por inyección resultantes, véase la Patente Estadounidense (USP) 5.468.808.

35 Existe una necesidad de reducir las marcas de flujo o brillo en artículos producidos a partir de composiciones poliméricas de propileno sin comprometer otras propiedades físicas, particularmente en la resistencia al impacto.

Sumario de la invención

La presente invención es dicha composición polimérica de propileno deseable. La composición posee un equilibrio deseable de marcas de flujo mejoradas y/o brillo con un buen equilibrio de rigidez y resistencia al impacto que demuestra una apariencia superficial mejorada en los artículos moldeados por inyección.

40 En un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición polimérica de propileno que comprende (a) de aproximadamente 40 a aproximadamente 95 partes de un polímero de propileno donde el polímero de propileno es un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno y una alfa-olefina C₂ o C₄ a C₂₀, o mezclas de los mismos; (b) de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en peso de un elastómero poliolefínico donde el elastómero poliolefínico es un polímero de etileno sustancialmente lineal, un polímero de etileno lineal o combinaciones de los mismos, donde el polímero de etileno sustancialmente lineal y el polímero de etileno lineal se caracterizan por tener: (i) una densidad menor que aproximadamente 0,93 g/cm³, (ii) una distribución de peso molecular, M_w/M_n, menor que aproximadamente 3,0, y (iii) un Índice de Ramificación de Distribución de Composición mayor que 30 por ciento; (c) de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 partes en peso de un fluoropolímero formador de fibrilo, y (d) de 0 a aproximadamente 25 partes de un agente de relleno, donde las partes son partes en peso en base al peso total de la composición polimérica de propileno. El polímero de etileno sustancialmente lineal o polímero de etileno lineal es preferentemente un copolímero de etileno con propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno; el fluoropolímero es preferentemente PTFE formador de fibrilo; y el agente de relleno es preferentemente talco, wolastonita, arcilla, capas únicas de material de silicato en capas de intercambio catiónico o mezclas de los mismos.

55 En otras realización de la presente invención, la composición polimérica de propileno además comprende (e) un

5 polímero adicional seleccionado de polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de alta densidad, poliestireno, policiclohexiletano, poliéster, interpolímero de etileno/estireno, polipropileno sindiotáctico, poliestireno sindiotáctico, copolímero de etileno/propileno, tercopolímero de etileno/propileno/dieno, o mezclas de los mismos. En otra realización de la presente invención, la composición polimérica de propileno además comprende un agente de deslizamiento tal como erucamida, oleamida, linoleamida, o esteramida, un estabilizante UV, pigmento/s, o combinaciones de los mismos.

10 Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para preparar la composición polimérica de propileno que comprende la etapa de combinar (a) de aproximadamente 40 a aproximadamente 95 partes de un polímero de propileno donde el polímero de propileno es un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno y una alfa-olefina C_2 o C_4 a C_{20} , o mezclas de los mismos; (b) de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en peso de un elastómero poliolefínico donde el elastómero poliolefínico es un polímero de etileno sustancialmente lineal, un polímero de etileno lineal o combinaciones de los mismos, donde el polímero de etileno sustancialmente lineal y el polímero de etileno lineal se caracterizan por tener: (i) una densidad menor que aproximadamente $0,93 \text{ g/cm}^3$, (ii) una distribución de peso molecular, M_w/M_n , menor que aproximadamente 3,0, y (iii) un Índice de Ramificación de Distribución de Composición mayor que 30 por ciento; (c) de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 partes en peso de un fluoropolímero formador de fibrilo, y (d) de 0 a 25 partes de un agente de relleno, donde la partes son partes en peso en base al peso total de la composición polimérica de propileno.

20 Otra realización de la presente invención es un procedimiento para producir un artículo moldeado o extruído que comprende las etapas de (A) preparar una composición polimérica de propileno que comprende: (a) de aproximadamente 40 a aproximadamente 95 partes de un polímero de propileno donde el polímero de propileno es un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno y una alfa-olefina C_2 o C_4 a C_{20} , o mezclas de los mismos; (b) de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en peso de un elastómero poliolefínico donde el elastómero poliolefínico es un polímero de etileno sustancialmente lineal, un polímero de etileno lineal o combinaciones de los mismos, donde el polímero de etileno sustancialmente lineal y el polímero de etileno lineal se caracterizan por tener: (i) una densidad menor que aproximadamente $0,93 \text{ g/cm}^3$, (ii) una distribución de peso molecular, M_w/M_n , menor que aproximadamente 3,0, y (iii) un Índice de Ramificación de Distribución de Composición mayor que 30 por ciento; (c) de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 partes en peso de un fluoropolímero formador de fibrilo, y (d) de 0 a 25 partes de un agente de relleno, donde las partes son partes en peso en base al peso total de la composición polimérica de propileno y (B) moldear o extruir dicha composición polimérica de propileno generando un artículo moldeado o extruído.

Otro aspecto de la presente invención es el polímero de propileno del primer aspecto en forma de un artículo moldeado o extruído.

Descripción detallada de las realizaciones

35 El componente (a) en la composición polimérica de propileno de la presente invención es un polímero de propileno, preferentemente un polímero de propileno con una cristalinidad igual a o mayor que 30 por ciento. El polímero de propileno apropiado para el uso en la presente invención es bien conocido en la literatura y puede prepararse mediante técnicas conocidas. En general, el polímero de propileno esté en forma isotáctica, aunque también pueden utilizarse otras formas (por ejemplo, sindiotácticas o atácticas). El polímero de propileno utilizado para la presente invención es un homopolímero de polipropileno o un copolímero, por ejemplo, un copolímero aleatorio o en bloque, de propileno y una alfa-olefina C_2 o C_4 a C_{20} . La alfa-olefina está presente en el copolímero de propileno de la presente invención en una cantidad de no más que 20 por ciento por mol, preferentemente no más que 15 por ciento, aún más preferentemente no más que 10 por ciento y mucho más preferentemente no más que 5 por ciento por mol.

45 Los ejemplos de las alfa-olefinas C_2 y C_4 a C_{20} para constituir el copolímero de propileno, y alfa-olefina incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadodeceno, 4-metil-1-penteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 3,3-dimetil-1-buteno, dietil-1-buteno, trimetil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, etil-1-penteno, propil-1-penteno, dimetil-1-penteno, metiletil-1-penteno, dietil-1-hexeno, trimetil-1-penteno, 3-metil-1-hexeno, dimetil-1-hexeno, 3,5,5-trimetil-1-hexeno, metiletil-1-hepteno, trimetil-1-hepteno, dimetilocteno, etil-1-octeno, metil-1-noneno, vinilciclopenteno, vinilciclohexeno y vinilnorborneno, donde la posición de ramificación alquilo no está especificada, en general está en la posición 3 o mayor del alqueno.

55 El polímero de propileno de la presente invención puede prepararse mediante diversos procesos, por ejemplo, en una única etapa o múltiples etapas, mediante dicho procedimiento de polimerización como polimerización en suspensión, polimerización de fase gaseosa, polimerización en masa, polimerización en solución o una combinación de los mismos utilizando un catalizador de metaloceno o un catalizador denominado Ziegler-Natta, que habitualmente es uno que comprende un componente de metal de transición sólido que comprende titanio. Particularmente un catalizador que consiste en, como un componente sólido/metal de transición, una composición sólida de tricloruro de titanio que contiene como componentes esenciales titanio, magnesio y un halógeno; como un componente organometálico un compuesto de organoaluminio; y si se desea un dador de electrones. Los dadores de electrones preferentes son compuestos orgánicos que contienen un átomo de nitrógeno, un átomo de fósforo, un átomo de azufre, un átomo de silicio o un átomo de boro, y son preferentes los compuestos de silicio, compuestos

de éster o compuestos de éter que contengan estos átomos.

El polipropileno comúnmente se fabrica haciendo reaccionar catalíticamente el propileno en un reactor de polimerización con agentes de control de peso molecular adecuados. Se añade agente nucleante después de que se finaliza la reacción para promover la formación de cristales. El catalizador de polimerización de tener alta actividad y debe ser capaz de generar polímero altamente táctico. El sistema del reactor debe ser capaz de remover el calor de polimerización de la masa de reacción, de manera que la temperatura y presión de la reacción puede controlarse adecuadamente.

Un buen debate de diversos polímeros de polipropileno está contenido en Modern Plastics Encyclopedia/89, publicación de mediados de octubre 1988, Volumen 65, Número 11, páginas 86-92, cuya divulgación completa se incorpora en la presente memoria por referencia. El peso molecular del polímero de propileno para el uso en la presente invención se indica convenientemente utilizando una medición de flujo de fusión, a veces denominado índice de flujo de fusión (MFR) o índice de fusión (MI), en conformidad con ASTM D 1238 a 230°C y una carga aplicada de 2,16 kilogramos (kg). El índice de flujo de fusión es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. De ese modo, cuanto mayor es el peso molecular, menor es el índice de flujo de fusión, aunque la relación no es lineal. El índice de flujo de fusión para el polímero de propileno útil en la presente memoria en general es mayor que aproximadamente 0,1 gramos/ 10 minutos (g/10 min.), preferentemente mayor que aproximadamente 0,5 g/10 min., más preferentemente mayor que aproximadamente 1 g/10 min., y aún más preferentemente mayor que aproximadamente 10 g/10 min. El índice de flujo de fusión para el polímero de propileno útil en la presente memoria es en general menor que aproximadamente 200 g/10 min., preferentemente menor que aproximadamente 100 g/10 min., más preferentemente menor que aproximadamente 75 g/10 min., y más preferentemente menor que aproximadamente 50 g/10 min.

El polímero de propileno como componente (a) puede caracterizarse también por la estructura cristalina.

Un método para caracterizar la cristalinidad es mediante el procedimiento de resonancia magnética nuclear por pulso (RMN) de Fujimoto, T. Nishi y R. Kado, Polimer Journal Volumen 3, 448-462 (1972) donde se determinan la fase cristalina (I), fase intermedia (II) y fase amorfa (III). Preferentemente la relación en peso de la fase cristalina (I)/la fase intermedia (II) es mayor que aproximadamente 4, preferentemente mayor que aproximadamente 5, más preferentemente mayor que aproximadamente 8 y mucho más preferentemente mayor que aproximadamente 10. El contenido de la fase amorfa (III) es desde al menos aproximadamente 1, preferentemente desde al menos aproximadamente 2, más preferentemente desde al menos aproximadamente 5, aún más preferentemente desde al menos aproximadamente 10 y mucho más preferentemente desde al menos aproximadamente 15 por ciento en peso. El contenido de la fase amorfa (III) es menor que aproximadamente 40, preferentemente menor que aproximadamente 30, más preferentemente menor que aproximadamente 25, aún más preferentemente menor que 20 y mucho más preferentemente menor que aproximadamente 15 por ciento en peso.

En general, en las determinaciones de RMN por pulsos, se aplica un pulso de energía a una muestra polimérica de hilado en alta resolución en un intervalo especificado de temperatura en intervalos específicos de temperatura (temperatura en grados Kelvin, °K). La energía resultante se monitorea en el dominio tiempo (escala de tiempo en microsegundos). La curva de energía/tiempo es una medición del tiempo necesario para que el polímero regrese desde el estado excitado de energía de nuevo a su nivel fundamental de energía. Esta se denomina curva de Caída Libre de Inducción (FID). La curva después se descompone matemáticamente en una ecuación rápida de Gaussian (habitualmente asociada a la cristalinidad), una lenta ecuación de Gaussian y una ecuación exponencial. Las últimas dos ecuaciones habitualmente están asociadas a la fase amorfa de polímeros y una fase intermedia que está entre la cristalinidad y las propiedades amorfas, respectivamente. Estas ecuaciones se utilizan para calcular los coeficientes que caracterizan los componentes apropiados de amplitud y tiempo de la curva FID. Los coeficientes después se colocan en una matriz y pasan por procesos de tales como mínimos cuadrados parciales. Las fases cristalina, amorfa e intermedia se calculan y se informan como porcentajes en peso como función de la temperatura, °K.

Sin embargo, un procedimiento más preferente para determinar la cristalinidad en el polímero de propileno es mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Una pequeña muestra (tamaño en miligramos) del polímero de propileno se sella en un crisol de aluminio de DSC. La muestra se coloca en una celda de DSC con una purga de nitrógeno de 25 centímetros por minuto y se enfría hasta aproximadamente -100°C. Se establece un antecedente térmico estándar para la muestra mediante el calentamiento a 10°C por minuto hasta 225°C. La muestra después se enfría hasta aproximadamente -100°C y se recalienta a 10°C por minuto hasta 225°C. Se registra el calentamiento de fusión observado ($\Delta H_{\text{observado}}$) durante el segundo barrido. El calentamiento de fusión observado está relacionado con el grado de cristalinidad en porcentaje en peso en base al peso de la muestra de polipropileno por la siguiente ecuación:

$$\text{Cristalinidad, \%} = \frac{\Delta H_{\text{observado}}}{\Delta H_{\text{PP isotáctico}}} \times 100$$

en la que el calentamiento de fusión para el polipropileno isotáctico ($\Delta H_{PP \text{ isotáctico}}$), según se informa por B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Volumen 3, Crystal Melting, Academic Press, New Your, 1980, página 48, es 165 Joules por gramo (J/g) de polímero.

5 Preferentemente, el grado de cristalinidad para el polímero de propileno de la presente invención, según lo determinado por DSC, es igual a o mayor que aproximadamente 30 por ciento en peso, preferentemente igual a o mayor que aproximadamente 54 por ciento en peso, más preferentemente igual a o mayor que aproximadamente 58 por ciento en peso, aún más preferentemente igual a o mayor que aproximadamente 64 por ciento en peso y mucho más preferentemente igual a o mayor que aproximadamente 68 por ciento en peso en base al peso del polímero de propileno de alta cristalinidad. El grado de cristalinidad para el polímero de propileno de la presente invención, según lo determinado por DSC, es menor que o igual a aproximadamente 100 por ciento en peso, preferentemente menor que o igual a aproximadamente 90 por ciento en peso, más preferentemente menor que o igual a aproximadamente 80 por ciento en peso, y mucho más preferentemente menor que o igual a aproximadamente 75 por ciento en peso en base al peso del polímero de propileno de alta cristalinidad.

10 Parte, o todo el polímero de propileno de la presente invención puede modificarse por injerto. Una modificación por injerto preferente del polipropileno se logra con cualquier compuesto orgánico insaturado que contiene, además de al menos una insaturación etilénica (por ejemplo, al menos un enlace doble), al menos un grupo carbonilo ($-C=O$) y que se injertará al poli-propileno según se describe más arriba. Representativos de los compuestos orgánicos insaturados que contienen al menos un grupo carbonilo son los ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres y sus sales, tanto metálicas como no metálicas. Preferentemente, el compuesto orgánico contiene insaturación etilénica conjugada con un grupo carbonilo. Los compuestos representativos incluyen un ácido maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotónico, metil crotónico, y cinámico y sus anhídridos, derivados de éster y sal, si los hubiera. Anhídrido maleico es el compuesto orgánico insaturado preferente que contiene al menos una insaturación etilénica y al menos un grupo carbonilo.

15 El compuesto orgánico insaturado que contiene al menos un grupo carbonilo pueden injertarse en el polipropileno mediante cualquier técnica conocida, tal como aquellas enseñadas en lo documentos USP 3.236.917 y USP 5.194.509. Por ejemplo, el polímero es introducido en una mezcladora de dos rodillos y se mezcla a una temperatura de 60°C. El compuesto orgánico insaturado después se añade junto con un iniciador de radicales libres, tal como, por ejemplo, peróxido de benzoilo, y los componentes se mezclan a 30°C hasta que el injerto esté completo. Alternativamente, la temperatura de reacción es mayor, por ejemplo, 210°C a 300°C, y un iniciador de radicales libres se utiliza o no se utiliza en una concentración reducida. Un procedimiento alternativo o preferente para el injerto se enseña en el documento USP 4.905.541, cuya divulgación se incorpora en la presente memoria por referencia, mediante la utilización de una extrusora de devolatilización de doble tornillo como equipo de mezclado. El polipropileno y el compuesto orgánico insaturado se mezclan y se hacen reaccionar dentro de la extrusora a temperaturas en las que los reactores se funden y en presencia de un iniciador de radicales libres. Preferentemente, el compuesto orgánico insaturado se inyecta en una zona mantenida bajo presión en la extrusora.

20 El contenido de compuesto orgánico insaturado del polipropileno injertado es al menos aproximadamente 0,01 por ciento en peso, preferentemente al menos aproximadamente 0,1 por ciento en peso, más preferentemente al menos aproximadamente 0,5 por ciento en peso, y mucho más preferentemente al menos aproximadamente 1 por ciento en peso en base al peso combinado del polipropileno y compuesto orgánico. La cantidad máxima del contenido de compuesto orgánico insaturado puede variar según conveniencia, pero típicamente no excede aproximadamente el 10 por ciento en peso, preferentemente no excede aproximadamente el 5 por ciento en peso, más preferentemente no excede aproximadamente el 2 por ciento en peso y mucho más preferentemente no excede aproximadamente el 1 por ciento en peso en base al peso combinado del polipropileno y el compuesto orgánico.

25 El polímero de propileno o polímero de propileno modificado por injerto se emplea en las composiciones de mezcla de polímero de propileno de la presente invención en cantidades suficientes para proporcionar la procesabilidad deseada y buen equilibrio de rigidez y firmeza. Si está presente, el polímero de propileno modificado por injerto puede emplearse en una cantidad igual a 100 por ciento en peso del peso total del polímero de propileno, preferentemente en una cantidad hasta o igual a 50 por ciento en peso, más preferentemente hasta o igual a 30 por ciento en peso, aún más preferentemente hasta o igual a 20 por ciento en peso y mucho más preferentemente hasta o igual a 10 por ciento en peso del peso del polímero de propileno. El polímero de propileno, polímero de propileno modificado con injerto o mezcla de los mismos se emplea en una cantidad de al menos aproximadamente 40 partes en peso, preferentemente al menos aproximadamente 45 partes en peso, más preferentemente al menos aproximadamente 50 partes en peso, aún más preferentemente al menos aproximadamente 55 partes en peso, y mucho más preferentemente al menos aproximadamente 60 partes en peso en base al peso de la composición total. El polímero de propileno, polímero de propileno modificado por injerto o mezcla de los mismos se utiliza en cantidades menores que o iguales a aproximadamente 95 partes en peso, preferentemente menores que o iguales a aproximadamente 90 partes en peso, más preferentemente menores que o iguales a aproximadamente 85 partes en peso, aún más preferentemente menores que o iguales a aproximadamente 80 partes en peso, y mucho más preferentemente menores que o iguales a aproximadamente 75 partes en peso en base al peso de la composición total.

30 El componente (b) en las composiciones de la presente invención es un elastómero poliolefinico. Los elastómeros

poliolefinicos apropiados comprenden una o más alfa-olefinas C_2 a C_{20} en forma polimerizada, que tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) menor que 25°C , preferentemente menor que 0°C , mucho más preferentemente menor que -25°C . T_g es la temperatura o intervalo de temperatura en el que un material polimérico muestra un cambio abrupto en sus propiedades físicas, incluyendo, por ejemplo, resistencia mecánica. T_g puede determinarse mediante calorimetría diferencial por barrido. Los ejemplos de los tipos de polímeros a partir de los que se seleccionan los presentes elastómeros poliolefinicos incluyen copolímeros de alfa-olefinas, tales como copolímeros de etileno y propileno, etileno y 1-buteno, etileno y 1-hexeno o etileno y 1-octeno, y terpolímeros de etileno, propileno y un comonomero dieno tal como hexadieno o etilideno norborneno.

El elastómero poliolefinico es uno o más polímero de etileno sustancialmente lineal o uno o más polímero de etileno lineal (S/LEP), o una mezcla de uno o más de cada uno. Ambos polímeros de etileno sustancialmente lineales y polímeros de etileno lineales son conocidos. Los polímeros de etileno sustancialmente lineales y su procedimiento de fabricación se describen completamente en el documento USP 5.272.236 y USP 5.278.272. Los polímeros de etileno lineales y su procedimiento de preparación se divulgan completamente en los documentos USP 3.645.992; USP 4.937.299; USP 4.701.432; USP 4.937.301; USP 4.935.397; USP 5.055.438; EP 129.368; EP 260.999; y WO 90/07526.

Según se utiliza aquí, "un polímero de etileno lineal" significa un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y uno o más comonomeros de alfa-olefina que tienen una estructura principal lineal (es decir, ninguna reticulación), ninguna ramificación de cadena larga, una distribución de peso molecular estrecha y, para los copolímeros de alfa-olefina, una distribución de composición estrecha. Además, según se utiliza aquí, "un polímero de etileno sustancialmente lineal" significa un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y uno o más comonomeros de alfa-olefina que tienen una estructura principal lineal, una cantidad específica y limitada de ramificación de cadena larga, una distribución de peso molecular estrecha y, para los copolímeros de alfa-olefinas, una distribución de composición estrecha.

Las ramificaciones de cadena corta en un copolímero lineal surgen del grupo alquilo colgante resultante de la polimerización de los comonomeros de alfa-olefina C_3 a C_{20} intencionalmente añadidos. La distribución de composición estrecha también a veces se denomina ramificación de cadena corta homogénea. La distribución de composición estrecha y ramificación de cadena corta homogénea se refieren al hecho de que el comonomero de alfa-olefina está distribuido en forma aleatoria dentro de un copolímero de etileno y un comonomero de alfa-olefina dados y virtualmente todas las moléculas del copolímero tienen la misma relación de etileno y comonomero. La estrechez de la distribución de la composición está indicada por el valor del Índice de Ramificación de Distribución de la Composición (CDBI) o a veces se denomina Índice de Distribución de Ramificación de Cadena Corta. CDBI se define como el porcentaje en peso de las moléculas poliméricas con un contenido de comonomero dentro del 50 por ciento del contenido molar medio de comonomero. El CDBI se calcula fácilmente, por ejemplo, mediante el empleo de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura, según se describe en el documento Wild, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, Volumen 20, página 441 (1982), o USP 4.798.081. El CDBI para los copolímeros de etileno sustancialmente lineales y los copolímeros de etileno lineales en la presente invención es mayor que aproximadamente 30 por ciento, preferentemente mayor que aproximadamente 50 por ciento, y más preferentemente mayor que aproximadamente 90 por ciento.

Las ramificaciones de cadena larga en polímeros de etileno sustancialmente lineales son ramificaciones poliméricas distintas de ramificaciones de cadena corta. Típicamente, las ramificaciones de cadena larga se forman mediante la generación in situ de una alfa-olefina oligomérica a través de la eliminación de beta-hidruro en una cadena polimérica creciente. La especie resultante es un hidrocarburo con grupo terminal vinilo de peso molecular relativamente alto que con la polimerización produce un grupo alquilo colgante largo. La ramificación de cadena larga además puede definirse como ramificaciones de hidrocarburo respecto de una estructura principal polimérica con una longitud de cadena mayor que $n - 2$ (" $n - 2$ ") carbonos, donde n es el número de carbonos del comonomero de alfa-olefina más grande intencionalmente añadido al reactor. Las ramificaciones de cadena larga preferentes en los homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y uno o más comonomeros de alfa-olefina C_3 a C_{20} tienen al menos de 20 carbonos hasta más preferentemente el número de carbonos en la estructura principal polimérica de la que cuelga la ramificación. La ramificación de cadena larga puede distinguirse utilizando espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^{13}C sola, o con cromatografía de permeación en gel – dispersión de luz láser (GPC-LALS) o una técnica analítica similar. Los polímeros de etileno sustancialmente lineales contienen al menos 0,01 ramificaciones de cadena larga /1000 carbonos y preferentemente 0,05 ramificaciones de cadena larga /1000 carbonos. En general, los polímeros de etileno sustancialmente lineales contienen menos que o igual a 3 ramificaciones de cadena larga /1000 carbonos y preferentemente menos que o igual a 1 ramificación de cadena larga /1000 carbonos.

Los polímeros de etileno sustancialmente lineales preferentes se preparan mediante la utilización de catalizadores a base de metalloceno capaces de polimerizar fácilmente copolímeros de alfa-olefinas de alto peso molecular en las condiciones de proceso. Según se utiliza aquí, copolímero significa un polímero de dos o más comonomeros añadidos intencionalmente, por ejemplo, tal como podría prepararse mediante la polimerización de etileno con al menos otro comonomero C_3 a C_{20} . Los polímeros de etileno lineales preferentes pueden prepararse en forma similar mediante la utilización de, por ejemplo, catalizador a base de metalloceno o vanadio en condiciones que no permitan

la polimerización de los monómeros distintos de aquellos añadidos intencionalmente al reactor. Otras características básicas de polímeros de etileno sustancialmente lineales o polímeros de etileno lineales incluyen un bajo contenido de residuos (es decir, una baja concentración de los mismos del catalizador utilizado para preparar el polímero, comonomeros sin reaccionar y oligómeros de bajo peso molecular fabricados durante el transcurso de la polimerización), y una arquitectura molecular controlada que proporcione buena procesabilidad aunque la distribución de peso molecular sea estrecha respecto de los polímeros olefínicos convencionales.

Si bien los polímeros de etileno sustancialmente lineales o los polímeros de etileno lineales utilizados en la práctica de la presente invención incluyen homopolímeros de etileno sustancialmente lineales o homopolímeros de etileno lineales, preferentemente los polímeros de etileno sustancialmente lineales o los polímeros de etileno lineales comprenden entre aproximadamente 50 a aproximadamente 95 por ciento en peso de etileno y aproximadamente 5 a aproximadamente 50, y preferentemente aproximadamente 10 a aproximadamente 25 por ciento en peso de al menos un comonomero de alfa-olefina. El contenido de comonomero en los polímeros de etileno sustancialmente lineales o los polímeros de etileno lineales generalmente se calcula en base a la cantidad añadida al reactor y puede medirse utilizando espectroscopia infrarroja en conformidad con ASTM D-2238, Procedimiento B. Típicamente, los polímeros de etileno sustancialmente lineales o los polímeros de etileno lineales son copolímeros de etileno y una o más alfa-olefinas C₃ a C₂₀, preferentemente copolímeros de etileno y uno o más comonomeros de alfa-olefina C₃ a C₁₀, y más preferentemente copolímeros de etileno y uno o más comonomeros seleccionados del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil- 1-pentano, y 1-octeno. Mucho más preferentemente los copolímeros son copolímeros de etileno y 1-octeno.

La densidad de estos polímeros de etileno sustancialmente lineales o polímeros de etileno lineales es igual a o mayor que 0,850 gramos por centímetro cúbico (g/cm³) y preferentemente igual a o mayor que 0,860 g/cm³. La densidad de estos polímeros de etileno sustancialmente lineales o polímeros de etileno lineales es menor que o igual a aproximadamente 0,931 g/cm³ y preferentemente menor que o igual a aproximadamente 0,900 g/cm³. El índice de flujo de fusión para los polímeros de etileno sustancialmente lineales, medido a I₁₀/I₂, es mayor que o igual a aproximadamente 5,63, es preferentemente de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 15, y es más preferentemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 10. El I₂ se mide en conformidad con ASTM Designación D1238 mediante la utilización de condiciones de 190°C y 2,16 kilogramos (kg) de masa. I₁₀ se mide en conformidad con ASTM Designación D 1238 mediante la utilización de condiciones de 190°C y 10,0 kg de masa.

La distribución de peso molecular (M_w/M_n) para polímeros de etileno sustancialmente lineales es el peso molecular promedio en peso (M_w) dividido por el peso molecular promedio en número (M_n). M_w y M_n se miden mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Para los polímeros de etileno sustancialmente lineales, la relación de I₁₀/I₂ indica el grado de ramificación de cadena larga, es decir, tanto mayor es la relación de I₁₀/I₂, existe más ramificación de cadena larga en el polímero. En los polímeros de etileno sustancialmente lineales preferentes el M_w/M_n está relacionado con I₁₀/I₂ mediante la ecuación $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$. En general, M_w/M_n para los polímeros de etileno sustancialmente lineales es preferentemente al menos aproximadamente 1,5 y preferentemente al menos aproximadamente 2,0 y es menor que o igual a aproximadamente 3,0. En una realización mucho más preferente, los polímeros de etileno sustancialmente lineales también se caracterizan por un único pico de fusión de calorimetría diferencial por barrido (DSC).

El índice de fusión I₂ preferente para estos polímeros de etileno sustancialmente lineales o polímeros de etileno lineales es de aproximadamente 0,01 g/10min. a aproximadamente 100 g/10 min., y más preferentemente aproximadamente 0,1 g/10 min. a aproximadamente 10 g/10 min.

El M_w preferente para estos polímeros de etileno sustancialmente lineales o polímeros de etileno lineales es igual a o menor que aproximadamente 180.000, preferentemente igual a o menor que aproximadamente 160.000, más preferentemente igual a o menor que aproximadamente 140.000 y mucho más preferentemente igual a o menor que aproximadamente 120.000. El M_w preferente, para estos polímeros de etileno sustancialmente lineales o polímeros de etileno lineales es igual a o mayor que aproximadamente 40.000, preferentemente igual a o mayor que aproximadamente 50.000, más preferentemente igual a o mayor que aproximadamente 60.000, aún más preferentemente igual a o mayor que aproximadamente 70.000, y mucho más preferentemente igual a o mayor que aproximadamente 80.000.

El polímero de etileno sustancialmente lineal o polímero de etileno lineal se emplea en la mezcla de la presente invención en cantidades suficientes para proporcionar el equilibrio deseado de procesabilidad y resistencia al impacto. El polímero de etileno sustancialmente lineal o polímero de etileno lineal se emplea en cantidades de al menos aproximadamente 1 parte en peso, preferentemente al menos aproximadamente 2 partes en peso, más preferentemente al menos aproximadamente 3 partes en peso, aún más preferentemente al menos aproximadamente 4 partes en peso y mucho más preferentemente al menos aproximadamente 5 partes en peso en base al peso de la composición total. El polímero de etileno sustancialmente lineal o polímero de etileno lineal se utiliza en cantidades menores que o iguales a aproximadamente 20 partes en peso, preferentemente menores que o iguales a aproximadamente 17 partes en peso, más preferentemente menores que o iguales a aproximadamente 15 partes en peso, aún más preferentemente menores que o iguales a aproximadamente 12 partes en peso y mucho más preferentemente menores que o iguales a aproximadamente 10 partes en peso en base al peso de la composición total.

El componente (c) de la presente invención es un fluoropolímero formador de fibrilo. Los fluoropolímeros apropiados son politetrafluoroetileno (PTFE), modificaciones de los mismos tales como un PTFE modificado con acrílico; polímero de fluoruro de etileno-propileno (FEP); y un polímero de perfluoroalcoxi (PFA). De estos, PTFE es preferente. El PTFE formador de fibrilo es especialmente preferente, que se fabrica mediante proceso de polimerización en emulsión o dispersión, en el que las partículas permanecen dispersas en la mezcla de reacción durante la polimerización. Las partículas de fibrilato bajo la influencia de fuerzas de cizalleo al mezclarse con los componentes de polímero de propileno y elastómero de poliolefina de la composición polimérica de propileno de la presente invención. Los fluoropolímeros formadores de fibrilos son bien conocidos en la técnica y están comercialmente disponibles. Dichas composiciones se describen en los documentos USP 3.005.795; 3.142.665; 3.671.487; 4.016.345; y 4.463.130. Los tipos de PTFE comercialmente disponibles incluyen resina de fluorocarbono TEFLON™ TFE calidades 6, 6C, 6CN, 60, 62, 64, 65, 67, y similares disponibles en E.I. du Pont de Nemours & Co. Y los PTFE modificados con acrílico incluyen METABLEN™ A3000 y A3800 de Mitsubishi Rayon Co. Ltd.

El nivel de fluoropolímero en las composiciones poliméricas de propileno de la presente invención es igual a o mayor que aproximadamente 0,01 parte, preferentemente igual a o mayor que aproximadamente 0,1 parte, más preferentemente igual a o mayor que aproximadamente 0,5 parte y mucho más preferentemente igual a o mayor que aproximadamente 0,7 parte en peso en base al peso de la composición polimérica de propileno. EL nivel del fluoropolímero en el polímero de propileno de la presente invención es igual a o menor que aproximadamente 5 partes, preferentemente igual a o menor que aproximadamente 3 partes, más preferentemente igual a o menor que aproximadamente 1 parte, y mucho más preferentemente igual a o menor que aproximadamente 0,8 partes en peso en base al peso de la composición polimérica de propileno. Cuando el nivel de fluoropolímero está dentro de estos intervalos, las marcas de flujo de las composiciones poliméricas de propileno son mejores y la firmeza, especialmente el impacto a baja temperatura es excelente. Es preferente que el fluoropolímero formador de fibrilo esté dispersado en la composición polimérica de propileno en una manera sustancialmente uniforme.

Opcionalmente, la composición polimérica de propileno comprende el componente (d) un agente de relleno tal como carbonato de calcio, talco, arcilla, mica, wolastonita, cuentas de vidrio huecas, óxido de titanio, sílice, negro carbón, fibra de vidrio o titanato de potasio. Los agentes de relleno preferentes son talco, wolastonita, arcilla, capas únicas de un material de silicato en capas de intercambio catiónico o mezcla de los mismos. Los talcos, wolastonitas, y arcillas son en general agentes de relleno conocidos para diversas resinas poliméricas. Véanse por ejemplo los documentos USP 5.091.461 y 3.424.703; EP 639.613 A1; y EP 391.413, donde en general se describen estos materiales y su aptitud como agente de relleno para resinas poliméricas.

Los talcos y arcillas preferentes son calcinados teniendo contenido de óxido de metal libre muy bajo. Los talcos de mineral que mejor se ajustan son silicatos de magnesio hidratado según lo que se representa en general por la fórmula teórica



Las composiciones de talcos pueden variar en cierto modo con el sitio donde son minados. Los talcos de montana, por ejemplo, se aproximan fielmente a esta composición teórica. Los talcos minerales apropiados de este tipo están comercialmente disponibles como VANTALC F2003 disponible en Orlinger y JETFIL™ 700C disponible en Minerals Technology.

Los ejemplos de materiales de silicato en capas de intercambio catiónico incluyen biofilita, caolinita, dickalita o arcillas de talco; arcillas de esmectita; arcillas de vermiculita; mica; mica quebradiza; Magadiita; Kenyaita; Octosilicata; Kanemita; y Makatita. Los materiales de silicato en capas de intercambio catiónico preferentes son arcillas de esmectita, incluyendo montmorillonita, bidelita, saponita y hectorita.

Los agentes de relleno preferentes tienen una relación promedio de longitud y espesor (L/T) preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.000 y proporcionan niveles deseados de requerimientos físicos y de otras propiedades tales como firmeza y rigidez (modulo). Se han descubierto diversas variedades de materiales de silicato en capas de intercambio catiónico, talco, wolastonita, arcilla y mezclas de los mismos que son especialmente apropiadas.

Se ha descubierto que la aptitud de los agentes de relleno de material de silicato en capas de intercambio catiónico en el mantenimiento de los niveles preferentes de firmeza y rigidez de artículos moldeados preparados a partir de resina es una función de L/T promedio de las partículas del agente de relleno junto con la obtención de un agente de relleno con tamaño de partículas uniformemente pequeñas. Son altamente preferentes aquellas composiciones que incorporan agentes de relleno con un L/T promedio según lo medido en conformidad con la técnica descrita más abajo de al menos aproximadamente 1, preferentemente al menos aproximadamente 15, más preferentemente al menos aproximadamente 50, aún más preferentemente al menos aproximadamente 100, y mucho más preferentemente al menos aproximadamente 200. Con respecto al nivel máximo para la relación L/T, se ha descubierto que es deseable tener un valor hasta y que incluya aproximadamente 10.000, preferentemente hasta y que incluya aproximadamente 5.000, más preferentemente hasta y que incluya aproximadamente 1.000, aún más preferentemente hasta y que incluya aproximadamente 500, y mucho más preferentemente hasta y que incluya aproximadamente 200.

Se ha descubierto que la aptitud de los agentes de relleno de material de silicato en capas de intercambio no catiónico, tales como carbonato de calcio, talco, arcilla, mica, wolastonita, cuentas de vidrio huecas, óxido de titanio, sílice, negro carbón, fibra de vidrio, potasio, titanato, etc., en el mantenimiento de los niveles preferentes de firmeza y rigidez de los artículos moldeados preparados a partir de la resina es una función de L/T promedio de las partículas del agente de relleno junto con la obtención de un agente de relleno con dimensiones de partículas uniformemente pequeñas. Son altamente preferentes aquellas composiciones que incorporan agentes de rellenos que tienen un L/T promedio según lo medido en conformidad con la técnica descrita más abajo de al menos aproximadamente 1, preferentemente al menos aproximadamente 1,5, más preferentemente al menos aproximadamente 2, aún más preferentemente al menos aproximadamente 3, y mucho más preferentemente al menos aproximadamente 4. Con respecto al nivel máximo para la relación L/T, se ha encontrado deseable tener un valor hasta y que incluya aproximadamente 30, preferentemente hasta y que incluya aproximadamente 20, más preferentemente hasta y que incluya aproximadamente 15, aún más preferentemente hasta y que incluya aproximadamente 10, y mucho más preferentemente hasta y que incluya aproximadamente 4.

Para determinar el tamaño de partículas y la relación L/T, la longitud de los agentes de rellenos (o mayor dimensión, tal como el diámetro de una partícula con forma de placa) así como su espesor (dimensión menor de las 2 dimensiones medibles) puede medirse preparando una muestra de resina polimérica modificada con agente de relleno y midiendo las dimensiones de partículas de las partículas dispersas en imágenes digitalizadas producidas por detector de electrones retrodispersados utilizando un microscopio de electrónico de barrido y analizando las imágenes digitalizadas en un analizador de imágenes. Preferentemente, el tamaño de la imagen es al menos 10X el tamaño del tamaño máximo de partículas.

Las composiciones poliméricas de propileno incluidas dentro del ámbito de la presente invención en general utilizan dichos agentes de relleno inorgánicos con un tamaño de partículas promedio en número según lo medido por el detector de electrones retrodispersados utilizando un microscopio de electrónico de barrido menor que o igual a aproximadamente 10 micrómetros (μm), preferentemente menor que o igual a aproximadamente 3 μm , más preferentemente menor que o igual a aproximadamente 2 μm , más preferentemente menor que o igual a aproximadamente 1,5 μm y mucho más preferentemente menor que o igual a aproximadamente 1,0 μm . En general, los tamaños de partículas promedio más pequeños iguales a o mayores que aproximadamente 0,001 μm , preferentemente iguales a o mayores que aproximadamente 0,01 μm , más preferentemente iguales a o mayores que aproximadamente 0,1 μm , o mucho más preferentemente iguales a o mayores que 0,5 μm , si están disponibles, podrían emplearse muy apropiadamente.

Los agentes de relleno pueden emplearse para obtener combinaciones optimizadas de firmeza y rigidez en las composiciones poliméricas de propileno en conformidad con la presente invención. Si está presente, el agente de relleno se emplea en una cantidad de al menos aproximadamente 1 parte en peso, preferentemente al menos aproximadamente 3 partes en peso, más preferentemente al menos aproximadamente 5 partes en peso, aún más preferentemente al menos aproximadamente 10 partes en peso, y mucho más preferentemente al menos aproximadamente 15 partes en peso en base al peso total de la composición. Habitualmente se ha descubierto que es suficiente emplear una cantidad de agente de relleno hasta y que incluya aproximadamente 25 partes en peso, más preferentemente hasta y que incluya aproximadamente 20 partes en peso, y mucho más preferentemente hasta y que incluya aproximadamente 15 partes en peso en base al peso total de la composición.

Opcionalmente, la composición polimérica de propileno además comprende (e) un polímero adicional que es una resina distinta de los componentes (a), (b), y (c) anteriores. Los polímeros adicionales preferentes son polietileno, preferentemente polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y polietileno de alta densidad (HDPE), poliestireno, policiclohexileno, poliésteres, tales como tereftalato de polietileno, interpolímeros de etileno/estireno, PP sindiotáctico, PS sindiotáctico, copolímeros de etileno/propileno (EP), tercpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), y mezclas de los mismos. Si está presente, el polímero adicional se emplea en cantidades iguales a o mayores que aproximadamente 1 parte en peso, preferentemente iguales a o mayores que aproximadamente 3 partes en peso, más preferentemente iguales a o mayores que aproximadamente 5 partes en peso, y mucho más preferentemente iguales a o mayores que aproximadamente 7 partes en peso en base al peso de la composición polimérica de propileno. En general, el polímero adicional se utiliza en cantidades menores que o iguales a aproximadamente 40 partes en peso, preferentemente menores que o iguales a aproximadamente 20 partes en peso, más preferentemente menores que o iguales a aproximadamente 15 partes en peso, más preferentemente menores que o iguales a aproximadamente 10 partes en peso, y mucho más preferentemente menores que o iguales a aproximadamente 8 partes en peso en base al peso de la composición polimérica de propileno.

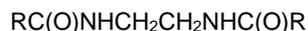
Las composiciones de la presente invención pueden comprender (f) un agente de deslizamiento. Los agentes de deslizamiento preferentes son una amida o etilenobis(amida) de ácidos grasos saturados, amida o etilenobis(amida) de ácidos grasos insaturados o combinaciones de los mismos. Las amidas grasas saturadas útiles en la presente invención se ajustan esencialmente a la fórmula empírica.



en la que R es un grupo alquilo saturado que tiene de 10 átomos de carbono a 26 átomos de carbono y R^1 es

independientemente hidrógeno o un grupo alquilo saturado que tiene de 10 átomos de carbono a 26 átomos de carbono. Los compuestos que se ajustan a la estructura empírica anterior son por ejemplo, palmitamida, estearamida, araquidamida, behenamida, estearamida de estearilo, pamitamida de palmitilo, araquidamida de estearilo y mezclas de los mismos.

- 5 Las etilenobis(amidas) saturadas útiles en la presente invención se ajustan esencialmente a la fórmula empírica



en la que R es según lo definido previamente. Los compuestos que se ajustan a la estructura empírica anterior son por ejemplo, estearamidoetilstearamida, estearamidoetilpalmitamida, palmitanudo-etilstearamida y mezclas de los mismos.

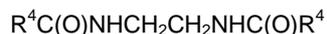
- 10 Las amidas grasas insaturadas útiles en la presente invención se ajustan esencialmente a la fórmula empírica



en la que R² es un grupo alquilo insaturado que tiene de 10 átomos de carbono a 26 átomos de carbono y R³ es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo insaturado que tiene de 10 átomos de carbono a 26 átomos de carbono. Los compuestos que se ajustan a la estructura empírica anterior son por ejemplo, oleamida, erucamida, linoleamida, y mezclas de los mismos.

15

Las etilenobis(amidas) insaturadas útiles en la presente invención se ajustan esencialmente a la fórmula empírica



donde R⁴ es un grupo alquilo saturado o insaturado que tiene de 10 átomos de carbono a 26 átomos de carbono con la condición de que al menos uno de R⁴ es insaturado. Los compuestos que se ajustan a la estructura empírica anterior incluyen, erucamidoetilerucamida, oleamidoetileamida, erucamidoetileamida, oleamidoetilerucamida, estearamidoetilerucamida, erucamidoetilpalmitamida, palmitamidoetileamida y mezclas de los mismos.

20

Las concentraciones generalmente preferentes de la amida o etileno-bis(amida) de ácidos grasos saturados están en el intervalo de aproximadamente 0 partes a aproximadamente 5 partes en peso, preferentemente de aproximadamente 0,0025 partes a aproximadamente 0,25 partes en peso y mucho más preferentemente de aproximadamente 0,015 partes a aproximadamente 15 partes en peso en base al peso de la composición total. En general, las concentraciones preferentes de amida o etileno-bis(amida) de ácidos grasos insaturados están en el intervalo de aproximadamente 0 partes a aproximadamente 1 parte en peso, preferentemente de aproximadamente 0,05 partes a aproximadamente 0,75 partes en peso y mucho más preferentemente de aproximadamente 0,1 partes a aproximadamente 0,3 partes en peso en base al peso de la composición total.

25

- 30 Además, las composiciones poliméricas de propileno reivindicadas también opcionalmente pueden contener uno o más aditivos que comúnmente se utilizan en composiciones poliméricas de propileno de este tipo. Los aditivos preferentes de este tipo incluyen, pero no se limitan a: aditivos resistentes a la ignición, estabilizantes, colorantes, antioxidantes, antiestáticos, potenciadores de flujo, liberadores de molde, tales como estearatos de metal (por ejemplo, estearato de calcio, estearato de magnesio), agentes nucleantes, incluyendo agentes clarificantes, etc. Los ejemplos preferentes de aditivos son aditivos de resistencia a la ignición, tales como, pero sin limitarse a hidrocarburos halogenados, oligómeros de carbonato halogenados, diglicidil éteres halogenados, compuestos de organofósforo, olefinas fluoradas, óxido de antimonio y sales metálicas de azufre aromático, o pueden utilizarse mezclas de los mismos. Además, pueden utilizarse compuestos que estabilizan las composiciones poliméricas contra la degradación causada por, pero sin limitarse a calor, luz, y oxígeno, o una mezcla de los mismos.

35

- 40 Si se utilizan, dichos aditivos pueden estar presentes en una cantidad de al menos aproximadamente 0,01 partes, preferentemente al menos aproximadamente 0,1 partes, más preferentemente al menos aproximadamente 1 parte, más preferentemente al menos aproximadamente 2 partes y mucho más preferentemente al menos aproximadamente 5 partes en peso en base al peso total de la composición. En general, el aditivo está presente en una cantidad menor que o igual a aproximadamente 25 partes, preferentemente menor que o igual a aproximadamente 20 partes, más preferentemente menor que o igual a aproximadamente 15 partes, más preferentemente menor que o igual a aproximadamente 12 partes, y mucho más preferentemente menor que o igual a aproximadamente 10 partes en peso en base al peso total de la composición.

45

La preparación de las composiciones poliméricas de propileno de la presente invención pueden lograrse mediante cualquier medio de mezclado apropiado conocido en la técnica, incluyendo el mezclado en seco de los componentes individuales y posteriormente el mezclado de fusión, directamente en una extrusora utilizada para fabricar el artículo terminado (por ejemplo, la pieza automotriz), o mediante el premezclado en una extrusora separada (por ejemplo, una mezcladora Banbury). Las mezclas en seco de las composiciones también pueden moldearse por inyección directamente sin el premezclado de fusión. Alternativamente, el polímero de propileno y el elastómero poliolefínico pueden prepararse en el mismo reactor.

50

Las composiciones poliméricas de propileno de la presente invención son termoplásticas. Cuando se ablandan o funden mediante la aplicación de calor, las composiciones de mezclas poliméricas de la presente invención pueden formarse o moldearse utilizando técnicas convencionales tales como moldeo por compresión, moldeo por inyección, moldeo por inyección asistido con gas, calandrado, formado al vacío, termoformado, extrusión y/o moldeo por soplado, solas o en combinación. Las composiciones de mezclas poliméricas también pueden formarse, hilarse, o extraerse formando películas, fibras, laminados de múltiples capas o láminas extruídas, o pueden combinarse sin una o más sustancias orgánicas o inorgánicas, en cualquier máquina apropiada para dicho propósito. Las composiciones poliméricas de propileno de la presente invención son preferentemente moldeadas por inyección. Algunos de los artículos fabricados incluyen piezas automotrices externas e internas, por ejemplo, soportes de parachoques, faja de parachoques, soportes principales, paneles instrumentales y similares; en carcasa y cubiertas de dispositivos de equipos eléctricos; así como otros artículos personales y del hogar, incluyendo, por ejemplo, carcasas de artefactos, artículos del hogar, recipientes para congelador, cajas de embalaje; mobiliario de jardín; y láminas de construcción.

Con el fin de ilustrar la práctica de la presente invención, los ejemplos de las realizaciones preferentes se exponen más abajo. Sin embargo, estos ejemplos no se limitan de ninguna manera al ámbito de la presente invención.

Ejemplos

Los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos Comparativos A y B son composiciones poliméricas de propileno combinadas en una extrusora de doble tornillo de 40 milímetros (mm) de Werner y Pfleiderer ZSK-40. En el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo A, se alimenta talco a través de un alimentador lateral; el resto de los componentes es mezclado nuevamente previo a la alimentación en la extrusora. En los Ejemplos 2 a 4 y el Ejemplo Comparativo B se alimenta talco a través de un alimentador principal. Las siguientes son las condiciones de combinación en la extrusora ZSK-40 para el Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo A: Perfil de temperatura de barril: 170°C, 180°C, 190°C, 195°C, 200°C, 205°C, y 205°C; Temperatura de matriz: 210°C; Temperatura de fusión: 225°C; Índice de alimentación: 75 kg/hora; Velocidad de tornillo: 500 revoluciones por minuto (rpm); Presión de matriz: 13 barios; y Torque: 28 por ciento. La matriz tiene nueve agujeros. El extrudato se enfría en forma de hebras y se tritura como pélets. Los pélets se secan durante 2 horas a 80°C previo a las muestras de prueba de moldeo por inyección en una máquina de moldeo por inyección Krauss Mafei, que tiene las siguientes condiciones de moldeo: Perfil de temperatura de barril: 215°C a 235°C; Temperatura de boquilla: 230°C; Temperatura de molde: 30°C; Velocidad de inyección: 35% del máximo permitido por la máquina; Presión de inyección: 160 barios; Presión de sujeción: 53 barios; Tiempo de sujeción: 8 segundos; tiempo de enfriamiento: 25s; y tiempo del ciclo total: 51s.

Las composiciones para el Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo A se dan en la Tabla 1 más abajo en partes en peso en base al peso de la composición total. Las composiciones para los Ejemplos 2 a 5 se dan en la Tabla 2 más abajo en partes en peso en base al peso de la composición total. En la Tabla 1 y Tabla 2:

"PP" es un copolímero de propileno que comprende 8 por ciento en peso de etileno con una densidad de 0,9 g/cm³ y un MFR de 44 g/10 min. a 230°C bajo una carga de 2,16 kg disponible como C705-44 NA HP de The Dow Chemical Company;

"SLEP-1" es un copolímero de etileno-octeno saturado sustancialmente lineal, 1-octeno 20 por ciento en peso con una densidad de 0,868 g/cm³ y un MFR de 5,0 g/10 min. a 190°C bajo una carga de 2,16 kg disponible como AFFINITY™ EG 8200 Poliolefin Elastomer DE Dow Chemical Company;

"SLEP-2" es un copolímero de etileno-octeno saturado sustancialmente lineal con una densidad de 0,868 g/cm³ y un MFR de 0,5 g/10 min. a 190°C bajo una carga de 2,16 kg disponible como AFFINITY EG 81.50 G Poliolefin Elastomer de Dow Chemical Company;

"HDPE" es un polvo de polietileno de alta densidad con una densidad de 0,96 g/cm³ y un MFR de 1,1 a 190°C bajo una carga de 2,16 kg;

"LLPDE" es un polvo de polietileno lineal de baja densidad con una densidad de 0,922 a 0,926 g/cm³ y un MFR de 20 a 190°C bajo una carga de 2,16 kg;

"PTFE-1" es un politetrafluoroetileno formador de fibrilo disponible como TEFLON™ 6CN de E.I. du Pont de Nemours & Co.;

"PTFE-2" es un PTFE modificado con acrílico disponible como METABLEN A3000 de Mitsubishi Rayon Co. Ltd;

"Talc-1" es un silicato de magnesio hidratado, libre de asbestos, de alta pureza disponible como HTP ULTRA™ 5C con un tamaño de partículas medio de aproximadamente 0,7 micrómetros y tamaño de partículas superior de aproximadamente 2 micrómetros de Hipro Trading Co.;

"Talc-2" es un silicato de magnesio hidratado, libre de asbestos, de alta pureza disponible como HTP 1C con un tamaño de partículas medio de aproximadamente 2 micrómetros y tamaño de partículas superior de

aproximadamente 7 micrómetros de Hipro Trading Co.;

"IRGANOX™ B215" es una mezcla 2:1 de tris (2, 4-di-terc-butil-fenil)fosfato y tetraquis (metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)metano y está disponible como IRGANOX B215 de Ciba Specialty Chemicals;

"CHIMASSORBTM 119 FL es un estabilizante UV disponible en Ciba Specialty Chemicals;

5 "TTNUVIN™ 770 DF es un estabilizante UV disponible en Ciba Specialty Chemicals; y

"Erucamide" está disponible como ARMOSLIP™ E de Akzo Nobel Polimer Chemicals;

Los siguientes ensayos reológicos, físicos y de apariencia se llevan a cabo en el Ejemplo 1 a 5 y el Ejemplo Comparativo A y los resultados se informan en la Tabla 1 y Tabla 2:

El contenido de "Ceniza" se determina en conformidad con ISO 3451;

10 "Densidad" se determina en conformidad con ISO 1183;

"MFR", índice de flujo de fusión se determina en conformidad con ISO 1133 a 230°C bajo una carga de 2,16 kg;

"Resistencia a la tracción, elongación, y módulo" se determinan en conformidad con ISO 527;

"Resistencia de flexión y módulo" se determinan en conformidad con ISO 178;

15 "Ensayo Izod con entalla" se determina en conformidad con ISO 180/A a -30°C, -20°C, -10°C, 0°C, y/o 23°C;

"Ensayo de impacto Charpy" se determina en conformidad con ISO 179 a -30°C y 23°C;

20 "Impacto por dardo" es el impacto por dardo en caída de 3 mm determinado en conformidad con ISO 6603 a -20°C, 0°C y/o -10°C. Los siguientes son los criterios de evaluación para el impacto por dardo en caída: D; DC; DSC; BD; DP; BP; B

en las que

D = falla dúctil (aceptable)

DC = falla dúctil con grieta (aceptable)

DSC = falla dúctil con grieta de soporte (aceptable)

25 BD = falla dúctil/quebradiza (inaceptable)

DP = falla dúctil con perforado (inaceptable)

BP = falla quebradiza/perforado (inaceptable)

B = falla quebradiza (inaceptable);

30 "HDT" es temperatura de deflexión con calor determinada en conformidad con ISO 75 a 0,45 MPa y 1,81 MPa;

Punto de ablandamiento "Vicat" se determina en conformidad con ISO 306 a 10N;

"Brillo" es brillo Gardner; y

"Líneas de flujo" o bandas alternantes de apariencia superficial brillantes y opacas, se determinan mediante la inspección visual.

35 Tal como puede observarse en la Tabla 1 y Tabla 2, las composiciones poliméricas de propileno de la presente invención demuestran un excelente equilibrio de propiedades físicas con ninguna línea de flujo y/o bajo brillo, en impacto particularmente mejorado a temperatura ambiente y baja.

40

ES 2 374 448 T3

Tabla 1

Ejemplo Ejemplo Comparativo	1	A
COMPONENTES		
PP	63,9	64,6
SLEP-2	14	14
Talc -1	18	18
HDPE	2	2
PTFE-1	0,7	
Erucamida	0,2	0,2
IRGANOX B215	0,2	0,2
Pigmento	1	1
PROPIEDADES		
MFR a 230°C/2,16 Kg, g/10 min.	10,7	24,1
Módulo de tracción, MPa	1563	1560
Módulo de flexión, MPa	1670	1760
Ensayo Izod con muesca, J/M		
-30°C	4,7	4,3
-20°C	5,6	5,5
-10°C	6,9	6,7
0°C	20,5	10,4
23°C	35,3	34,6
Impacto de dardo, Total, J		
-20°C	57,6	43
-10°C	55,4	18,9
Líneas de flujo	No	Sí

Tabla 2

Ejemplo Ejemplo Comparativo	B	2	3	4
COMPONENTES				
PP	resto	resto	resto	resto
SLEP-2	11	11	11	10
Talc -1	23	23	23	
Talc-2				23
LLDPE	3	3	3	4
PTFE-1	0		0,25	0,25

ES 2 374 448 T3

(Cont.)				
PTFE-2		0,25		
Erucamide	0,2	0,2	0,2	0,2
IRGANOX B215	0,1	0,1	0,1	0,1
CHIMASSORB 119 FL	0,2	0,2	0,2	0,1
TINWIN 770 DF				0,1
PROPIEDADES				
Densidad, g/cm ³	1,0914	1,0927	1,0957	1,101
Contenido de ceniza, %	25,7	24,7	25,8	26,4
MFR a 230°C/2,16 Kg, g/10 min.	26,1	20,9	19,5	19,69
Resistencia a la tracción @ Producción, MPa	22,49	20,01	21,17	21,25
Resistencia a la tracción @ Ruptura, MPa	12,19	12,07	11,84	12,36
Elongación por tracción @ Producción, %	3,76	4,48	4,09	3,97
Elongación por tracción @ Ruptura, %	21,08	66,12	49,01	53,53
Módulo de tracción, MPa	1954	1623	1828	2135
Resistencia de flexión, MPa	33,27	28,25	30,67	32,01
Módulo de flexión, MPa	2265	1912	2122	2372
Ensayo de impacto de Charpy, kJ/m2				
23°C	38,5	49,2	40,8	37,3
-30°C	3,6	5,7	5,1	4,5
Ensayo Izod con entalla, J/M				
23°C	35,8	43,9	36,9	37,7
0°C	8,8	31,3	19,7	13,7
-30°C	4,1	6,1	6,1	4,1
Impacto de dardo @ 0°C, Total, J	54,13	63,41	5921	4 3,36
Impacto de dardo @ 0°C, Distancia, mm	24	30,1	28,2	24,5
PROPIEDADES				
Impacto de dardo @ 0°C, Evaluación	20;30;30;0;20;0;0	100;0;0;0;0;0;0	100;0;0;0;0;0;0	60;30;10;0;0;0;0
HDT @ 0,45 MPa, °C	101,45	92,5	99	106,6
HDT @ 1,81 MPa, °C	56,7	53,5	52,5	62,55
Vicat, C	138,65	13025	136,6	139,1
Brillo, %	44	28	32	30

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica de propileno que comprende:
 - 5 (a) de aproximadamente 40 a aproximadamente 95 partes de un polímero de propileno en el que el polímero de propileno es un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno y una alfa-olefina C₂ o C₄ a C₂₀, o mezclas de los mismos;
 - (b) de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en peso de un elastómero poliolefínico en el que el elastómero poliolefínico es un polímero de etileno sustancialmente lineal, un polímero de etileno lineal o combinaciones de los mismos, donde el polímero de etileno sustancialmente lineal y el polímero de etileno lineal se caracterizan por tener:
 - 10 (i) una densidad menor que aproximadamente 0,93 g/cm³,
 - (ii) una distribución de peso molecular, M_w/M_n, menor que aproximadamente 3,0, y
 - (iii) un Índice de Ramificación de Distribución de Composición mayor que 30 por ciento;
 - (c) de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 partes en peso de un fluoropolímero formador de fibrilo, y
 - 15 (d) de 0 a aproximadamente 25 partes de un agente de carga,

en el que las partes son partes en peso en base al peso total de la composición polimérica de propileno.
2. La composición de la Reivindicación 1 en la que el polímero de etileno sustancialmente lineal o polímero de etileno lineal es un copolímero de etileno con una Alfa-olefina C₃ a C₂₀.
3. La composición de la Reivindicación 1 en la que el polímero de etileno sustancialmente lineal o polímero de etileno lineal es un copolímero de etileno con propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-pentano o 1-octeno.
4. La composición polimérica de propileno de la Reivindicación 1 en la que el fluoropolímero está presente en una cantidad de 0,1 a 1 partes en peso.
5. La composición polimérica de propileno de la Reivindicación 1 en la que el agente de carga está presente en una cantidad de 1 a 20 partes en peso.
- 25 6. La composición de la Reivindicación 5 en la que el agente de carga es talco, wolastonita, arcilla, monocapas de un material de silicato en capas intercambiador de cationes o mezclas de los mismos.
7. La composición de la Reivindicación 6 en la que el agente de carga es talco.
8. La composición polimérica de propileno de la Reivindicación 1 que además comprende (e) de aproximadamente 1 parte a aproximadamente 20 partes de un polímero adicional seleccionado de polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de alta densidad, poliestireno, policiclohexiletano, poliéster, interpolímero de etileno/estireno, polipropileno sindiotáctico, poliestireno sindiotáctico, copolímero de etileno/propileno, tercpolímero de etileno/propileno/dieno, o mezclas de los mismos.
9. La composición polimérica de propileno de la Reivindicación 1 que además comprende (e) de aproximadamente 1 parte a aproximadamente 10 partes de polietileno de alta densidad.
- 35 10. La composición polimérica de propileno de la Reivindicación 1 que además comprende (e) de aproximadamente 1 parte a aproximadamente 10 partes de polietileno lineal de baja densidad.
11. El polímero de propileno de la Reivindicación 1 que además comprende de 0,1 a parte de (f) un agente de deslizamiento seleccionado de erucamida, oleamida, linoleamida, o esteramida.
12. La composición polimérica de propileno de la Reivindicación 1 que además comprende pigmento(s), un estabilizador UV, o combinaciones de los mismos.
- 40 13. Un procedimiento para prepara una composición polimérica de propileno que comprende la etapa de combinar:
 - (a) de aproximadamente 40 a aproximadamente 95 partes de un polímero de propileno en el que el polímero de propileno es un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno y una alfa-olefina C₂ o C₄ a C₂₀, o mezclas de los mismos;
 - 45 (b) de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en peso de un elastómero poliolefínico en el que el elastómero poliolefínico es un polímero de etileno sustancialmente lineal, un polímero de etileno lineal o combinaciones de los mismos, en el que el polímero de etileno sustancialmente lineal y el polímero de

etileno lineal se caracterizan por tener:

- (i) una densidad menor que aproximadamente $0,93 \text{ g/cm}^3$,
- (ii) una distribución de peso molecular, M_w/M_n , menor que aproximadamente 3,0, y
- (iii) un Índice de Ramificación de Distribución de Composición mayor que 30 por ciento;

- 5 (c) de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 partes en peso de un fluoropolímero formador de fibrilo, y
- (d) de 0 a 25 partes de un agente de relleno,

en el que las partes son partes en peso en base al peso total de la composición polimérica de propileno.

14. Un procedimiento para producir un artículo moldeado o extruído de una composición polimérica de propileno que comprende las etapas de:

- 10 (A) preparar una composición polimérica de propileno que comprende:

(a) de aproximadamente 40 a aproximadamente 95 partes de un polímero de propileno en el que el polímero de propileno es un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno y una alfa-olefina C_2 o C_4 a C_{20} , o mezclas de los mismos;

- 15 (b) de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en peso de un elastómero poliolefínico en el que el elastómero poliolefínico es un polímero de etileno sustancialmente lineal, un polímero de etileno lineal o combinaciones de los mismos, en el que el polímero de etileno sustancialmente lineal y el polímero de etileno lineal se caracterizan por tener:

- (i) una densidad menor que aproximadamente $0,93 \text{ g/cm}^3$,
- (ii) una distribución de peso molecular, M_w/M_n , menor que aproximadamente 3,0, y
- 20 (iii) un Índice de Ramificación de Distribución de Composición mayor que 30 por ciento;

(c) de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 partes en peso de un fluoropolímero formador de fibrilo, y

(d) de 0 a 25 partes de un agente de carga,

en el que las partes son partes en peso en base al peso total de la composición polimérica de propileno y

- 25 (B) moldear o extruir dicha composición polimérica de propileno generando un artículo moldeado o extruído.

15. La composición de la Reivindicación 1 en forma de un artículo moldeado o extruído.

16. El artículo moldeado o extruído de la Reivindicación 15 se selecciona de un soporte de parachoques de automóvil, un parachoques de automóvil, un soporte principal de automóvil, un panel instrumental de automóvil, una carcasa del dispositivo de equipo eléctrico, una cubierta del dispositivo de equipo eléctrico, una carcasa de dispositivos eléctricos, un recipiente para congelador, una caja de embalaje, y mobiliario de jardín.

30