

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 216**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2009 E 09745545 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 2279225**

54 Título: **Artículo moldeado resistente al rayado hecho a partir de una composición de polipropileno cargada**

30 Prioridad:

15.05.2008 EP 08008991

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

10.12.2013

73 Titular/es:

SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION

(100.0%)

P.O. Box 5101

11422 Riyadh, SA

72 Inventor/es:

SOLIMAN, MARIA;

ESSERS, FRANCISCUS ELISABETH JACOBUS y

DEGENHART, PETER

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 433 216 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

Artículo moldeado resistente al rayado hecho a partir de una composición de polipropileno cargada

5 La invención se refiere a un artículo moldeado hecho a partir de una composición de polipropileno cargada, y al uso de tal artículo en por ejemplo aplicaciones de interior de automóviles. Más específicamente, la invención se refiere a un artículo moldeado compuesto por una composición de polipropileno que comprende una carga, artículo que tiene una combinación deseable de propiedades, es decir, un excelente equilibrio entre dureza (o rigidez) y resistencia al impacto (o tenacidad), buena estabilidad dimensional y características superficiales atractivas, especialmente buena
10 resistencia al rayado.

Un artículo moldeado de este tipo compuesto por una composición de polipropileno se conoce por ejemplo de la publicación US 6869993 B2. Este documento da a conocer un artículo moldeado compuesto por una composición de polipropileno que comprende el 5-25% en masa de partículas de carga inorgánicas y el 0,1-1% en masa de una amida de ácido graso, en el que la matriz de polipropileno comprende una mezcla de un copolímero de impacto de polipropileno, un copolímero de etileno y una alfa-olefina C3-C20 que tiene a densidad de 0,85-0,885 g/cm³, y opcionalmente un homopolímero de propileno. Se indica que la carga es preferiblemente talco, que tiene un diámetro de partícula promedio inferior a 5 µm (micrómetros).
15

20 Las composiciones de polipropileno, y especialmente copolímeros de propileno cargados, encuentran una amplia aplicación en componentes de automóviles y carcasas o cubiertas para aparatos eléctricos y electrodomésticos, debido a su fácil procesabilidad, baja densidad y favorable equilibrio de coste/rendimiento. El homopolímero de propileno convencional tiene varias deficiencias que prohíben su uso en aplicaciones que requieren dureza, tenacidad, como partes de automóviles. El rendimiento frente al impacto puede mejorarse drásticamente combinando polipropileno con materiales gomosos como copolímeros de etileno-alfa olefina; durante reacciones de copolimerización (de múltiples etapas) o mezclando por separado los componentes. Tales composiciones de polipropileno se denominan a menudo copolímeros de (alto) impacto de propileno. Al añadir cargas inorgánicas adecuadas o materiales de refuerzo a copolímeros de impacto, puede aumentarse la dureza de los artículos moldeados compuestos por tales composiciones de polipropileno, a costa de que las propiedades de impacto
25 tiendan a disminuir. Puede obtenerse un equilibrio deseable entre dureza y resistencia al impacto de tal artículo moldeado optimizando la composición del copolímero de propileno, y la cantidad y el tipo de carga.

Para su aplicación en partes que tienen altos requisitos estéticos, como buen aspecto superficial y resistencia al rayado, generalmente se necesitan optimizaciones adicionales de la fórmula de composiciones de polipropileno. Muchos documentos abordan la mejora de la resistencia al rayado de artículos moldeados compuestos por composiciones de polipropileno mediante la incorporación de determinados aditivos. Por ejemplo, el documento JP 6220270 da a conocer que la adición del 0,05-3% en masa de amida de ácido graso superior o sus derivados a una composición que comprende un homopolímero de propileno y/o copolímero de propileno-etileno cristalinos, y copolímero de etileno-buteno elastomérico mejora la resistencia al rayado del artículo moldeado obtenido.
35

40 En el documento US 2002/077396 se indica una adición del 0,1-3% en masa de un ácido graso o una amida de ácido graso para mejorar la fluidez y resistencia al rayado de una composición de polipropileno. La composición puede contener además el 0,1-3% en masa de carga inorgánica como agente de nucleación; se indica que un contenido superior da como resultado artículos moldeados con propiedades mecánicas demasiado bajas.

45 El documento WO 2006/003127 A1 da a conocer un artículo moldeado compuesto por composiciones de poliolefina con resistencia al rayado mejorada, que contienen una combinación de aditivos de una amida de ácido graso y poliolefina con maleato funcionalizada con una amina o alcohol de cadena larga. El documento WO 2006/131455 A1 da a conocer artículos moldeados con resistencia al rayado mejorada y buena estabilidad térmica y frente a la luz compuestos por composiciones de poliolefina que contienen una combinación de aditivos de i) una amida de ácido graso, ii) una poliolefina funcionalizada con reactivo de ácido carboxílico, y iii) una mezcla de estabilizadores de la luz de amina protegida de baja y alta masa molar (HALS). Se menciona que tal composición puede comprender además una carga o agente de refuerzo.
50

55 El documento JP-A-58/183230 da a conocer un polvo de polímero de propileno que tiene 5-100 partes en peso de fibras de vidrio y 0,01-1 parte en peso de ácido graso -30C o su derivado.

60 En el documento US 2006/0058434 A1 se da a conocer una composición de polipropileno que comprende partículas de carga inorgánicas preferiblemente más pequeñas de 5 µm y una amida de ácido graso, en la que se optimiza la composición de matriz de polipropileno para dar como resultado un artículo moldeado que tiene una combinación deseada de dureza, tenacidad y resistencia al rayado.

65 El documento US 6964997 da a conocer un artículo moldeado para partes de interior de un coche, compuesto por una composición de polipropileno que comprende una mezcla de determinados polímeros de propileno y copolímeros de composición y propiedades de flujo del fundido especificadas, el 0,01-2% en masa de una amida de ácido graso o derivado de la misma y el 10-30% en masa de cargas inorgánicas de tamaño de partícula de 0,1-

0,4 μm .

En el documento EP 1362080 se describe un artículo moldeado compuesto por una composición de polipropileno que contiene carga inorgánica, preferiblemente talco o carbonato de calcio, y un polietileno con injerto de silicona, artículo que muestra liberación del molde y resistencia al rayado mejoradas.

El documento EP 1620501 da a conocer que la resistencia al rayado de un artículo moldeado compuesto por una composición de polipropileno que comprende polipropileno, copolímero de etileno-alfa-olefina, polipropileno con injerto de anhídrido maleico, el 2-25% en masa de talco y el 0,2-0,5% en masa de amida de ácido graso insaturada puede potenciarse además incorporando el 0,2-0,5% en masa de una mezcla de copolímero de etileno-acetato de vinilo y resina de petróleo alifática.

El documento WO 2006/063698 A1 da a conocer una composición de polipropileno que comprende un polipropileno; el 2-20% en masa de un polietileno de baja densidad ramificado con una densidad de entre 910 y 935 kg/m^3 ; el 1-20% en masa de un copolímero de etileno y una α -olefina C3-C20 con una densidad de entre 840 y 890 kg/m^3 ; y el 0,5-60% en masa de una carga. Se indica que la adición de los (co)polímeros de etileno mejora la resistencia al rayado de los artículos moldeados obtenidos sin la necesidad de un aditivo como amida de ácido graso.

La resistencia al rayado y/o deterioro son características importantes de artículos compuestos por materiales poliméricos para muchas aplicaciones, y se usan ampliamente como propiedad de rendimiento crítica clave, especialmente en la industria del automóvil para evaluar la durabilidad de productos plásticos como partes de interior y exterior. Se han desarrollado diversos instrumentos y métodos de prueba para cuantificar y clasificar la resistencia al rayado con respecto a las condiciones de rayado impuestas. Muchos investigadores han intentado relacionar propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la tracción, con la resistencia al rayado, o correlacionar la resistencia al rayado con la tenacidad a través del análisis de la energía de fractura. Sin embargo, tales correlaciones entre resistencia al rayado y otras propiedades de materiales siguen siendo ilusorias. Como resultado, los resultados de pruebas de rayado actuales y las cualificaciones dependen enormemente de la prueba o el sistema usado, y las condiciones de prueba aplicadas. Además, cada compañía de automóviles parece aplicar una especificación y método de prueba diferentes en relación con el rayado y/o deterioro, de manera que debe llevarse a cabo una pluralidad de pruebas para un sistema polimérico que va a suministrarse para aplicaciones de automóviles para las que un buen aspecto es un atributo clave.

En general, pueden reconocerse dos tipos diferentes de pruebas de resistencia al rayado. Un primer tipo de pruebas incluye normalmente poner en contacto la superficie con suspensiones abrasivas, o con papel o polvos abrasivos. Algunas veces se considera que una prueba de este tipo caracteriza la resistencia al deterioro en vez de la resistencia al rayado. En un segundo tipo de pruebas se aplican dispositivos de sonda única, con una aguja o punta bien definidas, para hacer un número limitado de cortes superficiales. La resistencia al rayado se mide normalmente evaluando cambios del aspecto de la superficie provocados por el daño inducido por fricción o por la sonda. La evaluación de la resistencia al rayado se basa generalmente en tipos relativos y cuantitativos de mediciones que apuntan a identificar el contraste óptico entre la zona dañada y sus alrededores, tales como mediante inspección visual, cambios de brillo y cambios en el nivel de escala de grises o luminosidad. Un material polimérico ideal mostrará una buena resistencia a ambos tipos de daño inducido.

Una desventaja de los artículos moldeados conocidos compuestos por composiciones de polipropileno cargadas con talco tal como se dan a conocer en el documento US 6869993 B2 es que no cumplen requisitos típicos de propiedades mecánicas en combinación con resistencia al rayado tal como se mide con pruebas de tipo tanto de abrasión como de sonda única. Por tanto, hay una necesidad en la industria de artículos moldeados compuestos por composiciones de polipropileno que combinan determinadas propiedades de tracción e impacto, con buen aspecto superficial y resistencia al rayado y a la abrasión mejorada.

Por tanto, el objeto de la invención es proporcionar un artículo moldeado con una combinación de propiedades mejorada.

Este objeto se logra según la invención con un artículo moldeado compuesto por una composición de polipropileno que comprende:

(A) el 48-94,9% en masa de un polipropileno,

(B) el 5-30% en masa de fibras de vidrio que tienen una longitud promedio de 1-50 mm,

(C) el 0,1-2% en masa de una amida de ácido graso que es oleamida y/o erucamida, y

(D) el 0-20% en masa de otros aditivos;

mostrando el artículo un cambio de color de $dL < 2$ en la prueba de rayado de PSA/Renault D44 1900 EN1-RNPO 2001 y un cambio de color de $dL < 1,5$ en la prueba de rayado de Volkswagen PV 3952 2002. La suma de todos los

componentes A a D es del 100%.

El artículo moldeado según presente invención muestra una excelente combinación de propiedades, especialmente un buen equilibrio entre dureza y resistencia al impacto, que tiene un excelente aspecto superficial, y alta resistencia al rayado y a la abrasión superficial.

Es sorprendente que el artículo moldeado según la invención compuesto por una composición de polipropileno que comprende fibras de vidrio de determinada longitud muestre tal combinación de propiedades bien equilibradas incluyendo resistencia al rayado mejorada, porque los documentos de la técnica anterior que se refieren a la mejora de la resistencia al rayado de artículos moldeados compuestos por composiciones de polipropileno cargadas enseñan generalmente que deben usarse cargas inorgánicas de determinado tamaño de partícula máximo en el intervalo micrométrico o incluso inferior.

Además, el artículo moldeado según la invención compuesto por dicha composición de polipropileno muestra un comportamiento de contracción relativamente bajo e isotrópico y poca combadura, en comparación con artículos compuestos por una composición con por ejemplo cargas fibrosas de longitud inferior. Una ventaja adicional es una temperatura de distorsión térmica relativamente alta, permitiendo el uso de dicho artículo moldeado en un amplio intervalo de temperatura.

El artículo moldeado según presente invención muestra un cambio de color de $dL < 2$ en la prueba de rayado de PSA/Renault medido según el método D44 1900 EN1-RNPO 2001. Preferiblemente, el artículo muestra un cambio de color de $dL < 0,85$ cuando se mide con esta prueba.

El artículo moldeado según presente invención también muestra un cambio de color de $dL < 1$ en la prueba de rayado de Volkswagen (VW) medido según el método PV 3952 2002 a una carga de 10 N. Preferiblemente, el artículo muestra un cambio de color de $dL < 1,1$ cuando se mide con esta prueba.

Preferiblemente, el artículo moldeado según la invención muestra además en la prueba de Ford medido según el método BN108-13 2001 que el rayado medido a una fuerza de 2 N no es visible y el rayado medido a una fuerza de 3 N no es visible para más del 30% de la longitud de rayado.

Más preferiblemente, el artículo moldeado según la invención muestra además un CLTE (coeficiente de expansión térmica lineal) inferior a $50 \mu\text{m}/\text{mk}$ y/o un valor de contracción inferior al 0,80%.

La composición de polipropileno en el artículo moldeado comprende como componente (A) al menos un polímero de polipropileno cristalizabile, que puede ser un homopolímero de propileno, un copolímero al azar de propileno y otra olefina como etileno, un copolímero de impacto de propileno, un homopolímero o copolímero de propileno modificado o funcionalizado, o mezclas de los mismos. El polipropileno que es cristalizabile significa generalmente que el polímero tiene una estructura isotáctica, es decir, su isotacticidad es alta, por ejemplo superior al 95% y preferiblemente superior al 98%. Un copolímero al azar contiene generalmente como máximo aproximadamente el 20% en moles de otras olefinas como comonomero, preferiblemente como máximo el 10% en moles, para conservar el carácter cristalino. La al menos otra olefina puede ser por ejemplo una α -olefina, en particular un 1-alkeno que tiene por ejemplo 2 ó 4-20 átomos de C u olefinas cíclicas, que contienen opcionalmente más de un anillo, teniendo un doble enlace en la estructura de anillo. Los ejemplos de olefinas adecuadas incluyen etileno, buteno, hexeno, estireno, ciclopenteno y/o norbornadieno. Preferiblemente, la α -olefina es un 1-alkeno que tiene 2 ó 4-8 átomos de C, más preferiblemente, la α -olefina es etileno.

Preferiblemente, el polímero de polipropileno en el artículo moldeado según la invención es un copolímero de impacto de propileno, porque éste da como resultado una combinación favorable de dureza y tenacidad. Los copolímeros de impacto de propileno también se denominan copolímeros de bloque de propileno o copolímeros de polipropileno heterofásicos. Tal material tiene básicamente al menos una estructura de dos fases, que consiste en una matriz a base de propileno cristalino y una fase elastomérica dispersada, normalmente un copolímero de etileno-olefina como un caucho de etileno-propileno (EPR). Estos polipropilenos se preparan generalmente en uno o más reactores, mediante polimerización de propileno en presencia de un catalizador, y polimerización posterior de una mezcla de propileno-etileno, pero también puede prepararse combinando componentes individuales; tal como conoce bien un experto. Los materiales poliméricos resultantes son heterofásicos, pero su morfología específica depende habitualmente del método de preparación y las razones y los tipos de monómeros.

Generalmente, el copolímero de impacto contiene aproximadamente el 50-95% en masa de una matriz de homocopolímero o copolímero al azar de propileno cristalino, y aproximadamente el 50-5% en masa de copolímero dispersado de etileno y al menos otra olefina. La cantidad de fase dispersada es preferiblemente del 10-35% en masa, más preferiblemente del 15-30 ó el 17-25% en masa de la cantidad total de polímero heterofásico, para llegar a un equilibrio de dureza-impacto deseado en la composición según la invención. La fase dispersada comprende un copolímero de etileno y al menos otra olefina, preferiblemente una alfa-olefina de C_3 a C_{10} . Los ejemplos de alfa-olefinas de C_3 a C_{10} adecuadas incluyen 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Preferiblemente, se usa un copolímero de etileno-propileno, también conocido como caucho de etileno-propileno

(EPR) como fase dispersada. El contenido en etileno de dicho copolímero puede variar ampliamente, de manera general del 10-80% en masa. Preferiblemente, el contenido en etileno es de aproximadamente el 50-75% en masa, más preferiblemente del 55-70% en masa.

5 La composición de polipropileno en el artículo moldeado también puede contener un polipropileno modificado; esto mejora generalmente las propiedades afectando a las interacciones fibras de vidrio - polipropileno. Ejemplos de polipropilenos modificados adecuados son polipropilenos injertados con por ejemplo un compuesto orgánico insaturado, como un ácido carboxílico, un anhídrido, un éster o sales de los mismos. Los ejemplos adecuados incluyen anhídrido o ácido maleico, fumárico, (met)acrílico, itacónico o cinámico, éster o sal de los mismos. Se usa
10 preferiblemente anhídrido maleico. La cantidad de polipropileno modificado puede variar ampliamente, pero por motivos económicos la cantidad será normalmente bastante baja, por ejemplo inferior al 5% en masa, preferiblemente inferior al 4, 3, 2 o incluso el 1% en masa (basándose en la composición total).

15 El MFI del polipropileno en la composición (medido según la norma ISO 1133 usando un peso de 2,16 kg y a una temperatura de 230°C) puede oscilar entre amplios límites, por ejemplo entre 0,1 y 100 g/10 min. Preferiblemente, el MFI está en el intervalo de 10-40 g/10 min., para permitir un fácil procesamiento, como moldeo por inyección. El MFI de la composición de polipropileno como tal no se mide generalmente, ya que la presencia de las fibras de vidrio largas dificulta seriamente tal medición.

20 La composición de polipropileno comprende como componente (B) el 5-30% en masa de fibras de vidrio que tienen una longitud de 1-50 mm. Preferiblemente, la composición de polipropileno comprende como componente (B) el 5-25% en masa y más preferiblemente el 5-20% en masa de fibras de vidrio que tienen una longitud de 1-50 mm. Una composición que contiene fibras de vidrio de longitud mayor de 1 mm se denomina generalmente composición reforzada con fibras de vidrio largas (LGF), en este caso una composición de PP con LGF. Por el contrario,
25 compuestos o composiciones de fibras de vidrio cortas contienen normalmente fibras de una longitud inferior a 1 mm. Tales compuestos se preparan normalmente mezclando hebras cortadas de una longitud predeterminada con un polímero termoplástico en una prensa extrusora, durante lo cual las fibras de vidrio se dispersan en el termoplástico fundido. Debido a la rotura de las fibras que se produce durante este procedimiento, disminuye la longitud de las fibras. Tras el moldeo de la composición para dar un artículo, se reduce adicionalmente el tamaño de
30 las fibras.

Pueden prepararse composiciones de polímero reforzado con fibras de vidrio largas en forma de, por ejemplo, aglomerados o gránulos a partir de longitudes continuas de fibras mediante un procedimiento de revestimiento o recubrimiento de alambres, mediante extrusión de cruceta o varias técnicas de pultrusión. Usando estas tecnologías,
35 se forman hebras de fibras impregnadas o recubiertas con un polímero; entonces pueden cortarse en longitudes, y los aglomerados o gránulos así obtenidos pueden procesarse adicionalmente, por ejemplo mediante procedimientos de extrusión o moldeo por inyección, para dar artículos (semi)-terminados.

40 En un procedimiento de pultrusión, se despliega un haz de filamentos de vidrio continuos en filamentos individuales y se extrae a través de una boquilla de impregnación, en la que se inyecta termoplástico fundido, con el objetivo de humedecer e impregnar completamente cada filamento con el termoplástico fundido. Se extrae una hebra de un diámetro de aproximadamente 3 mm desde la boquilla y luego se enfría. Finalmente se corta la hebra en segmentos de la longitud deseada. Las fibras de vidrio son generalmente paralelas entre sí en el segmento, estando cada fibra rodeada individualmente por el termoplástico.
45

El procedimiento de revestimiento o recubrimiento de alambres se realiza sin humedecer las fibras individualmente con un material termoplástico, sino formando un revestimiento externo continuo, también denominado recubrimiento o forro, de un material termoplástico alrededor de la superficie de la hebra de multifilamentos continua. La hebra continua revestida se corta para dar aglomerados o gránulos de longitud deseada, por ejemplo para
50 aproximadamente 12 mm de longitud, en los que las fibras son generalmente paralelas entre sí y tienen la misma longitud que los aglomerados o gránulos. Los aglomerados de LGF se suministran además a una máquina de moldeo por inyección o moldeo por compresión, y durante esta etapa de moldeo las fibras de vidrio se dispersan dentro del polímero termoplástico y se forman para dar artículos moldeados (semi)-terminados. Los documentos EP 0921919 B1 y EP 0994978 B1 describen un método de revestimiento o recubrimiento de alambres típico.
55

La longitud promedio de las fibras de vidrio en la composición usada para preparar el artículo según la invención es preferiblemente de al menos 2 mm, para dar como resultado resistencia y dureza superiores, más preferiblemente de al menos 3, 4, 5 o incluso 6 mm. Una longitud demasiado grande puede provocar algunos problemas, por ejemplo en el procesamiento o en el aspecto superficial del artículo moldeado, por tanto la longitud de las fibras de
60 vidrio es preferiblemente de como máximo 40 mm, más preferiblemente de como máximo 30, 20 ó 15 mm. Se encuentra que una composición que contiene fibras de una longitud promedio de 6-15 mm presenta un óptimo en las propiedades mecánicas, contracción y resistencia al rayado del artículo moldeado obtenido de la misma.

65 El diámetro de las fibras de vidrio en la composición según la invención no es muy crítico, pero fibras muy gruesas pueden dar como resultado una disminución de las propiedades mecánicas y/o una calidad de superficie inferior. Generalmente, el diámetro oscila entre 5 y 50 micrómetros, preferiblemente entre 8 y 30 micrómetros, más

preferiblemente entre 10 y 20 micrómetros.

La cantidad de fibras de vidrio afecta a las propiedades mecánicas, así como al procesamiento y comportamiento de contracción en el molde, y a los aspectos estéticos del artículo moldeado obtenido de la misma y, dependiendo del perfil de propiedades deseado, puede optimizarse la cantidad. En muchos casos, el artículo moldeado necesitará tener propiedades mecánicas comparables a un artículo que comprende composiciones cargadas con mineral, y la cantidad de vidrio puede ser relativamente baja. Preferiblemente, el contenido en fibras de vidrio es de al menos el 5, 6, 7, 8 ó 9% en masa, y como máximo el 25, 20, 18, 16, 14 ó 12% en masa; se obtuvo un rendimiento bien equilibrado con aproximadamente el 10% en masa de fibras de vidrio.

El artículo moldeado está compuesto por una composición de polipropileno que comprende como componente (C) el 0,1-2% en masa de oleamida y/o erucamida. Oleamida y erucamida son las amidas de los ácidos grasos ácido oleico y ácido erúico, y tienen la fórmula molecular $C_{18}H_{35}NO$ y $C_{22}H_{43}NO$, respectivamente. Una determinada cantidad de amida de ácido graso disminuye la visibilidad del daño superficial como rayones sobre el artículo moldeado. Preferiblemente, la cantidad de amida de ácido graso es de como máximo el 1% en masa, más preferiblemente de como máximo el 0,8 ó 0,5% en masa. Es una ventaja especial de la presente invención que la cantidad de amida de ácido graso puede mantenerse relativamente baja, porque cantidades superiores pueden dar como resultado una excesiva migración del compuesto a la superficie del artículo moldeado y provocar problemas como pegajosidad, etc.

La composición de polipropileno puede comprender opcionalmente además como componente (D) el 0-20% en masa de otros aditivos. Esto incluye aditivos habituales como agentes de nucleación, clarificadores, estabilizadores, agentes de liberación, plastificantes, antioxidantes, estabilizadores de UV como compuestos HALS, colorantes, aditivos retardadores de la llama, lubricantes como estearato de calcio, agentes de liberación del molde, potenciadores del flujo y/o agentes antiestáticos. El experto sabrá cómo seleccionar el tipo y la cantidad de aditivos cuando sea necesario, y aplicarlos en una cantidad tal que no influyan perjudicialmente en las propiedades pretendidas de la composición. Con el fin de potenciar además especialmente la resistencia al rayado, también pueden añadirse aditivos antirrayado como siliconas, o LDPE, específicamente LDPE ramificado de cadena larga, tal como se conoce de otras publicaciones.

La composición según la invención puede prepararse con procedimientos conocidos, por ejemplo mezclando todos los componentes en una prensa extrusora, para obtener la composición de forma de aglomerado o gránulo. La composición también puede prepararse combinando diferentes aglomerados de diferentes composiciones. Preferiblemente, la composición es una mezcla de aglomerados de diferentes composiciones, y contiene una mezcla madre (o concentrado) de fibras de vidrio; es decir, una composición basada en un polímero de polipropileno y el 30-75% en masa de fibras de vidrio largas. El polipropileno en esta mezcla madre es tal como se describió anteriormente para la composición según la invención, y puede ser la misma que o diferente del polipropileno en otros aglomerados. La ventaja en este caso es que el compuesto de PP con LGF puede prepararse en una manera eficaz, y la cantidad total de fibras de vidrio en la composición final y el artículo moldeado puede ajustarse fácilmente para optimizar el rendimiento. Preferiblemente, la mezcla madre contiene el 35-70, 40-65 ó 45-60% en masa de fibras de vidrio.

El artículo moldeado según la invención puede ser un artículo semiterminado o terminado compuesto por la composición de polipropileno mediante un procedimiento de moldeo. Los ejemplos de procedimientos de moldeo adecuados incluyen moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por extrusión y extrusión-compresión. El moldeo por inyección se usa lo más ampliamente para producir artículos tales como partes de automóviles. Un artículo semiterminado puede someterse posteriormente etapas de procesamiento conocidas adicionales. El artículo según la invención tiene preferiblemente una denominada superficie texturizada, que reduce adicionalmente la sensibilidad a y/o visibilidad del daño superficial como rayones.

Generalmente, la longitud de las fibras de vidrio en una composición de polímero disminuye durante una etapa de procesamiento en estado fundido como moldeo por inyección. La longitud promedio de las fibras de vidrio en el artículo moldeado compuesto por la composición según la invención puede variar ampliamente, dependiendo tanto de la longitud de partida como de las condiciones de procesamiento. Preferiblemente, la longitud de fibra promedio en el artículo moldeado es de al menos 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 ó 0,9 mm, y lo más preferiblemente de entre aproximadamente 1 y 5 mm.

La invención se refiere además al uso de un artículo moldeado según la invención en aplicaciones en las que además de por ejemplo buenas propiedades de tracción e impacto también son importantes los aspectos estéticos, tal como partes visibles (no pintadas) para aplicaciones de interior y exterior de automóviles, o aparatos eléctricos. Los ejemplos de partes de automóviles incluyen parachoques, salpicaderos, estructuras de panel de instrumentos, pilares, consolas, partes de molduras interiores y partes de paneles de puertas.

La invención se dilucidará adicionalmente con referencia a los siguientes experimentos no limitativos.

Experimento comparativo A

Se preparó una mezcla de aglomerados que contenía un compuesto de PP con LGF que comprendía el 60% en masa de fibras de vidrio (SABIC® STAMAX 60YM240-00900; longitud de aglomerado de 12,5 mm; preparada mediante un procedimiento de recubrimiento de alambres), un copolímero de impacto de propileno estabilizado que contenía el 25% en masa de copolímero de etileno-propileno que tenía un contenido en etileno del 60% en masa (SABIC®PP CX03-82; MFI 10), el 0,1% en masa de estearato de calcio y el 2% en masa de una mezcla madre de color gris oscuro (a base de LDPE, aproximadamente el 50% en masa de colorantes); dando como resultado un contenido en vidrio de aproximadamente el 10% en masa. Se moldeó por inyección la mezcla usando una máquina convencional equipada con un husillo de tres zonas usado normalmente para compuestos de PP cargados con mineral, a parámetros de temperatura de 240°C, para dar muestras de prueba patrón. Se resumen los resultados en la tabla 1. La muestra cumple los requisitos de la prueba de PSA/Renault (cambio de color dL < 2; evaluación de escala de grises ≥ 3), pero no de la prueba de resistencia al rayado de VW ni de la prueba de rayado de Ford.

Se midió la prueba de resistencia al rayado VW según el método de rayado PV 3952 2002 de la compañía Volkswagen AG en un dispositivo de rayado Erichsen, con una carga de 10 N. El valor dL resultante es una medida para la resistencia al rayado, correspondiendo un valor de dL bajo a una alta resistencia al rayado; esto significa que el rayón no se vuelve blanco sino que mantiene el color original de la placa rayada. Para cumplir este requisito de prueba, dL debe ser inferior a 1,5.

Se midió la resistencia al rayado de PSA/Renault según el método de rayado D44 1900 EN1-RNPO 2001. Se usó papel de lija para rayar una vez sobre la superficie de una placa texturizada. Se midieron la escala de grises y el dL. Para cumplir este requisito de prueba, dL debe ser inferior a 2 y la evaluación de la escala de grises debe ser superior o igual a 3.

Se midió la resistencia al rayado de Ford según el método de rayado BN108-13 2001 (también conocido como prueba de rayado de 5 dedos de Ford) de Ford Motor Company. Durante esta prueba, se expuso una placa texturizada a rayones de cinco lápices diferentes, teniendo cada uno su propia fuerza que variaba entre 2 N y 7 N. Para cumplir los requisitos de esta prueba, el rayón de 2 N debe ser invisible y el rayón de 3 N no debe ser visible para más del 30% de la longitud de rayado.

Ejemplo 1

Se repitió el experimento comparativo A, pero ahora la composición contenía además el 0,2% en masa de oleamida. De nuevo, se observa un buen equilibrio de dureza y propiedades de impacto, así como bajos valores de contracción (similar en diferentes direcciones). Además, este material también da como resultado una evaluación positiva en la prueba de rayado de VW y la prueba de rayado de Ford.

Experimentos comparativos B y C

También se presentan en la tabla 1 algunos datos de dos composiciones de polipropileno cargadas con mineral, comerciales:

CE B es el material SABIC® PPcompound 7715, que contiene aproximadamente el 15% en masa de talco;

CE C es el material SABIC® PPcompound 7705, que contiene aproximadamente el 20% en masa de talco.

Composiciones con estas pequeñas cargas minerales muestran claramente HDT inferior, más contracción y resistencia al rayado inferior.

Experimento comparativo D

Se repitió el experimento comparativo A, pero ahora la composición contenía además el 0,2% en masa de etileno (bis)estearamida (EBS). El artículo moldeado no cumplió los requisitos de las pruebas de rayado de VW y Ford.

Por tanto, puede concluirse que el artículo según la invención muestra una mejor combinación de módulo y resistencia al impacto, inferior contracción, inferior CLTE y mejor resistencia al rayado que partes conocidas moldeadas a partir de composiciones de polipropileno.

ES 2 433 216 T3

Tabla 1

	unidad	EC A	Ejemplo 1	EC B	EC C	EC D
Contenido en cenizas 4 h, 600°C						
Valor	% en masa	10,71	11,16	14,5	20,5	10,2
MFI [2,16 Kg]						
Valor	g/10 min.	9,5		19,01	25	9,7
Norma Izod ISO180/4A						
23°C Perpend.	kJ/m ²	11	12	9	21	11
0°C Perpend.	kJ/m ²	7	7	5	6	7
-20°C Perpend.	kJ/m ²	5	5	3	3	6
-30°C Perpend.	-	5	5			5
Norma ASTM D790 de flexión a 23°C						
Módulo E	N/mm ²	1811	1823	1861	1880	1821
Resistencia a la flexión	N/mm ²	46	45	39	37	45
Norma ISO 75/B de HDT B						
Valor:	°C	154,6	154,7	113,4		154,5
Norma ASTM D696 de CLTE a de -30 a 80°C						
CLTE a 23-85°C promedio paralelo	µm/mK	59	45	95		56
Contracción 3D (placa elevadora)						
Total tras 24 h/1 h a 90°	%	0,83	0,78	1,06	0,92	0,81
Rayado de PSA/Renault D44 1900 EN1-RNPO 2001						
dL Perpendicular - 1 h	-	1,15	0,81			0,91
dL Paralelo - 1 h	-	0,32	0,37			0,42
dL Perpendicular - 3d	-	1,04	0,80			0,89
dL Paralelo - 3d	-	0,29	0,29			0,38
Escala de grises 1 h L y //	-	3 (2-3)	3 (2-3)			3 (2-3)
Escala de grises 3d L y //	-	3 (2-3)	3 (2-3)			3 (2-3)
Rayado de VW PV 3952 2002 a 10 N						
Medición de dL 5 veces (diámetro de campo: > 7 mm) K59	-	2,6	0,9	1,2	1,7	3
Rayado de Ford BN108-13 2001						
Visibilidad de rayado de 2 N		visible	no visible	no visible	no visible	visible
Visibilidad de rayado de 3 N	%	> 60	< 30	< 30	< 30	> 80

REIVINDICACIONES

1. Artículo moldeado hecho a partir de una composición de polipropileno que comprende:
- 5 (A) el 48-94,9% en masa de al menos un polipropileno cristalizable,
(B) el 5-30% en masa de fibras de vidrio que tienen una longitud promedio de 1-50 mm,
(C) el 0,1-2% en masa de oleamida y/o erucamida,
10 (D) el 0-20% en masa de otros aditivos;
- mostrando el artículo un cambio de color de $dL < 2$ en la prueba de rayado de PSA/Renault D44 1900 EN1-RNPO 2001 y un cambio de color de $dL < 1,5$ en la prueba de rayado de Volkswagen PV 3952 2002.
- 15 2. Artículo según la reivindicación 1, en el que el cambio de color en la prueba de rayado de PSA/Renault es $dL < 0,85$.
3. Artículo según la reivindicación 1, en el que el cambio de color en la prueba de rayado de Volkswagen es $dL < 1,1$.
- 20 4. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que muestra además un rayado no visible a una fuerza de 2 N y un rayado no visible para más del 30% de la longitud de rayado a una fuerza de 3 N en la prueba de rayado de Ford BN108-13 2001.
- 25 5. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polipropileno en la composición de polipropileno es un copolímero de impacto de propileno.
6. Artículo según la reivindicación 5, en el que el copolímero de impacto en la composición de polipropileno contiene el 10-35% en masa de copolímero dispersado de etileno y al menos otra olefina.
- 30 7. Artículo según la reivindicación 6, en el que el copolímero dispersado en la composición de polipropileno es un copolímero de etileno-propileno que tiene un contenido en etileno del 50-75% en masa.
8. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, siendo dicho artículo un artículo (semi)terminado que se fabrica mediante un procedimiento de moldeo por inyección.
- 35 9. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la composición de polipropileno contiene el 5-20% en masa de fibras de vidrio.
- 40 10. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la composición de polipropileno contiene el 0,1-0,5% en masa de oleamida y/o erucamida.
11. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la composición de polipropileno contiene fibras de vidrio de una longitud promedio de 4-15 mm.
- 45 12. Artículo según la reivindicación 8, en el que la longitud promedio de las fibras de vidrio es de entre 1 y 5 mm.
13. Uso del artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para aplicaciones de interior de automóviles.