

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 661**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2011** **E 11175640 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017** **EP 2551299**

54 Título: **Resina de polipropileno ligero con características superficiales superiores para uso en aplicaciones interiores de automóviles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.07.2017

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**HEMMETER, MARKUS;
GRESTEMBERGER, GEORG;
OTTE, MICHAEL y
GUBO, ROBERT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 626 661 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

Resina de polipropileno ligero con características superficiales superiores para uso en aplicaciones interiores de automóviles.

5 La presente invención se relaciona con una composición polimérica con características superficiales superiores, y más específicamente con una composición polimérica en base a propileno adecuada para aplicaciones automotrices, un método de producción de dicha composición polimérica y su uso.

10 Las partes interiores automotrices tales como tableros de instrumentos, revestimientos de puertas o guarniciones se fabrican comúnmente a partir de polímeros tales como resinas en base a propileno, y en particular compuestos de poliolefina termoplásticos que incluyen talco como carga, son ampliamente usados para estas aplicaciones. Para dichas partes interiores se trata usualmente imitar una superficie y sensación al tacto a cuero o tela con el fin de dar a los ocupantes una impresión de alta calidad del automóvil. Como un resultado los materiales deben proporcionar un nivel de brillo superficial bajo y buena háptica. Adicionalmente, para mantener la percepción de alta calidad de las partes hasta el final de la vida útil del automóvil, el polímero debe proporcionar una alta resistencia al rayado, por ejemplo de llaves, uñas, o anillos.

15 Debido a la, comparada con los metales, baja rigidez y dureza superficial de polímeros, estos son mucho más propensos a los rayones. Por lo tanto, aparte del diseño del material y la adición de carga, se usan usualmente aditivos para superar este inconveniente.

20 Es conocido en la técnica que se puede mejorar la resistencia a los rayones de compuestos de poliolefina termoplásticos que incluyen talco como una carga mediante la adición de agentes deslizantes. Los agentes deslizantes tales como amidas de ácido graso reducen el coeficiente de fricción de las superficies poliméricas migrando de granel a la superficie. Adicionalmente, es conocido que la adición de polietileno puede afectar la morfología de la fase de caucho dispersada que estabiliza la superficie y capa inmediata de subsuperficie de moldes de inyección.

25 El documento US 2011/130487 divulga la misma composición en base a propileno que comprende polímeros y elastómeros en base a propileno y una carga celulósica, con el fin de lograr mejores propiedades de rayones en artículos automotrices (véase el reporte de búsqueda). D1 en particular describe una composición de resina de polipropileno que comprende resina de polipropileno, elastómero de polipropileno, copolímero de etileno/olefina, carga inorgánica, roca volcánica y al menos una fibra de celulosa, en la que la fibra de celulosa está presente en una cantidad de 1 a 5 % en peso sobre la cantidad total de la composición (párrafos [0014] a [0017] y [0022]).

30 El documento US 2006/052541 se relaciona con una poliolefina con dureza de superficie mejorada en términos de resistencia al rayado y describe una poliolefina sobre la base de una matriz de polipropileno que incluye un caucho bimodal (página 1, párrafo [0001]). De acuerdo con este documento, se puede obtener el polipropileno con propiedades de rayones mejoradas a partir de una composición que comprende propileno en base a polímero y propileno en base a elastómero. Adicionalmente, este divulga que polipropilenos conocidos con buena resistencia al rayado comprenden sistemas de carga mineral costosos (por ejemplo talco en par. 44-45, 58,83; véase la página 1, párrafo [0007]).

40 El documento WO 02/22731 divulga una composición de polímero de propileno que incluye talco como carga, en el que la composición comprende un agente de deslizamiento tal como erucamida. Una composición de polipropileno que tiene propiedades de resistencia al rayado mejoradas que comprenden un polipropileno, un polietileno ramificado de baja densidad, un copolímero de etileno, una α -olefina C₃-C₂₀, una carga de talco y un agente de deslizamiento tal como una amida de ácido graso o un polisiloxano se describe en el documento WO 2006/063698.

El documento WO 2005/111145 divulga una composición de polímero resistente al rayado que comprende un polímero de propileno, un elastómero de poliolefina, un polímero de bajo peso molecular, una carga de talco y un agente de deslizamiento tal como una amida de ácido graso saturada o etilenbis (amida).

45 El documento WO 2007/139622 divulga una composición de polímero resistente al rayado y desfiguración que comprende al menos un termoplástico, un plastómero de etileno-alfa-olefina, un inosilicato fibroso y amidas grasas o polisiloxanos de alto peso molecular como agente de deslizamiento. Sin embargo, los agentes de deslizamiento tales como amidas de ácido graso conducen a una sensación pegajosa de la superficie, y de esta forma, tienen un efecto negativo sobre los hápticos del producto polimérico.

50 Por lo tanto, se dirigen rutas alternativas para mejorar el desempeño frente a los arañazos de los compuestos.

Por ejemplo, son conocidas polidimetilsiloxanos por mejorar la resistencia al rayado combinada con buenos hápticos. El documento EP 2 083 046 divulga una composición de polímero que comprende una resina termoplástica, un plastómero de α -olefina de etileno y un peróxido. Opcionalmente, la composición contiene polisiloxano como un aditivo que mejora la resistencia al rayado.

- 5 Sin embargo, dichos aditivos que mejoran la resistencia al rayado son costosos y se requieren grandes cantidades del aditivo en la composición de polímero para obtener el efecto deseado. Por lo tanto, sigue existiendo una necesidad en la técnica de un material de polímero resistente al rayado con bajo brillo y buenos hápticos. Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición polimérica con bajo brillo y calidad háptica mejorada y resistencia a los rayones.
- Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una composición polimérica resistente al rayado que no requiera la adición de aditivos o agentes de deslizamiento que mejoren la resistencia al rayado. También sería deseable proporcionar una composición polimérica resistente al rayado que sea fácil y rentable de producir.
- 10 Los objetivos anteriores y otros se resuelven proporcionando una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9 que comprende (a) al menos una composición polimérica heterofásica, que comprende un homopolímero de propileno y/o una fase matriz (M) de copolímero de propileno, y un copolímero de propileno elastomérico (E1) que está disperso dentro de dicha fase de matriz, y (b) una carga en base a celulosa, en el que la carga en base a celulosa está presente en una cantidad de 7.5 a 22 % en peso en base a la cantidad total de la composición.
- 15 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 para la preparación de una composición que comprende (a) al menos una composición polimérica heterofásica, que comprende un homopolímero de propileno y/o una fase matriz (M) de copolímero de propileno, y un copolímero de propileno elastomérico (E1) que se dispersan dentro de dicha fase matriz, y (b) se proporciona una carga en base a celulosa, en la que la composición polimérica heterofásica y la carga se extruyen en un extrusor.
- 20 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de acuerdo con las reivindicaciones 11 a 13 de una carga en base a celulosa para mejorar la resistencia al rayado de una composición polimérica. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una carga en base a celulosa para reducir la adherencia superficial de una composición polimérica.
- De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una carga en base a celulosa para mejorar la resistencia al rayado y reducir la adherencia superficial de una composición polimérica.
- 25 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el uso de una composición que comprende (a) al menos una composición polimérica heterofásica, que comprende un homopolímero de propileno y/o una fase matriz (M) de copolímero de propileno, y un copolímero de propileno elastomérico (E1) que se dispersan dentro de dicha fase de matriz, y (b) se proporciona una carga en base a celulosa para la producción de artículos para automóviles.
- 30 De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo de automóvil de acuerdo con la reivindicación 14 que comprende una composición que comprende (a) al menos una composición polimérica heterofásica, que comprende un homopolímero de propileno y/o una fase matriz (M) de copolímero de propileno y un copolímero de propileno elastomérico (E1) que se dispersan dentro de dicha fase de matriz, y (b) una carga en base a celulosa.
- Breve descripción de las figuras:
- 35 La Fig. 1 muestra una imagen de microscopía de barrido láser confocal y el perfil de profundidad correspondiente de una composición polimérica del estado de la técnica (polipropileno cargado con talco sin aditivo que mejora la resistencia al rayado).
- La Fig. 2 muestra una imagen de microscopía de barrido láser confocal y el perfil de profundidad correspondiente de otra composición polimérica del estado de la técnica con aditivo de mejora de la resistencia al rayado del estado de la técnica.
- 40 La Fig. 3 muestra una imagen de microscopía de barrido láser confocal y el perfil de profundidad correspondiente de una composición polimérica de acuerdo con la presente invención.
- Definiciones:
- 45 Una "carga en base a celulosa" en el sentido de la presente invención es un material que comprende al menos 50% en peso, preferiblemente más de 60% en peso, más preferiblemente más de 70% en peso, aún más preferiblemente más de 80% en peso, y aún más preferiblemente 80 a 99% en peso de celulosa y/o celulosa modificada químicamente tal como hidroxipropilmetilcelulosa o acetato de celulosa, en base a la cantidad total de la carga en base a celulosa.
- 50 Para el propósito de la presente invención, el término "brillo" se refiere a la capacidad de la composición polimérica para reflejar parte de la luz incidente en el ángulo del espejo. El brillo puede basarse en una medición de la cantidad de luz especularmente reflejada desde la superficie de una composición de polímero en un ángulo establecido, por ejemplo, a 60°, y se especifica en porcentaje.
- La expresión "heterofásica" tal como se usa en la presente invención indica que el copolímero de propileno elastomérico está (finamente) dispersado en el homo- y/o copolímero de propileno. En otras palabras, el homo- y/o

- 5 copolímero de propileno constituye una matriz en la que el copolímero de propileno elastomérico forma inclusiones en la matriz, es decir, en el homo- y/o copolímero de propileno. De este modo, la matriz contiene inclusiones (finamente) dispersas que no forman parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico. En otras palabras, el copolímero de propileno elastomérico constituye una fase de copolímero de propileno elastomérico. El término "inclusión" de acuerdo con esta invención debe indicar preferiblemente que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del sistema heterofásico, dichas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza de barrido.
- 10 El término "rata de flujo de fusión" tal como se usa en el contexto de la presente invención es una medida de la facilidad de flujo de la masa fundida de un polímero termoplástico, y es una medida indirecta de peso molecular, con alta rata de flujo de fusión correspondiente a bajo peso molecular. La rata de flujo fusión es inversamente proporcional a la viscosidad de la masa fundida en las condiciones del ensayo. Como se usa en aquí, la rata de flujo de fusión se especifica en g/10 min.
- 15 El término "distribución de peso molecular (MWD)", tal como se usa en la presente invención, describe la relación entre el número de moles de cada especie de polímero y la masa molar de esa especie.
- 20 Para el propósito de la presente invención, la expresión "homopolímero de propileno" se relaciona con un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, en al menos 97% en peso, preferiblemente en al menos 98% en peso, más preferiblemente en al menos 99% en peso, lo más preferiblemente en al menos 99,8% en peso de unidades de propileno. En una realización preferida sólo son detectables unidades de propileno en el homopolímero de propileno.
- 25 A lo largo del presente documento, el "tamaño de partícula" de un material se describe por su distribución de tamaños de partícula. El valor d_x representa el diámetro con respecto al cual x % en peso de las partículas tienen diámetros inferiores a d_x . Esto indica que el valor d_{20} es el tamaño de partícula en el que el 20% en peso de todas las partículas es menor y el valor d_{75} es el tamaño de partícula en el que el 75% en peso de todas las partículas es menor. El valor de d_{50} es, por lo tanto, el tamaño de partícula mediano ponderado, es decir, 50% en peso de todos los granos son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula. Para el propósito de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como el tamaño d_{50} de partícula mediano ponderado a menos que se indique lo contrario. Para determinar el valor del tamaño d_{50} de partícula mediano ponderado de partículas se puede usar un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EEUU.
- 30 El término "copolímero aleatorio" tal como se usa en la presente invención indica que los comonomeros dentro de la fase de matriz del copolímero de propileno están distribuidos aleatoriamente. La aleatoriedad define la cantidad de unidades de comonomeros aisladas, es decir aquellas que no tienen unidades de comonomeros vecinas, en comparación con la cantidad total de comonomeros en la cadena polimérica.
- 35 "Celulosa en bruto" en el sentido de la presente invención es un producto derivado de la denominada "cocción" de madera triturada en suspensiones acuosas en un autoclave a temperatura alta en presencia de agentes químicos tales como sulfato de sodio, bisulfito de sodio, hidróxido de sodio.
- En el sentido de la presente invención, la "visibilidad de rayado" es una medida de la capacidad de un material para resistir rayones. Tal como se usa aquí, la visibilidad de rayado se especifica como la diferencia de la luminancia ΔL del no rayado de las áreas rayadas.
- 40 La "adherencia superficial" en el significado de la presente invención es una medida de la adherencia o adhesividad de un material y se especifica como cociente de adherencia superficial Q_T .
- La expresión "soluble en frío en xileno (XCS)", tal como se usa a lo largo de la presente invención, proporciona una medida relativa de la fracción soluble total de polímeros, como la composición de propileno heterofásica. La fracción soluble se correlaciona aproximadamente con la fracción elastomérica de la composición de propileno heterofásica.
- 45 La composición polimérica de la invención comprende (a) al menos una composición polimérica heterofásica y (b) una carga en base a celulosa. La composición polimérica heterofásica comprende un homopolímero de propileno y/o una fase matriz (M) de copolímero de propileno, y un copolímero de propileno elastomérico (E1) que se dispersan dentro de dicha fase de matriz. Opcionalmente, la composición puede comprender además al menos un copolímero de poliolefina elastomérico (E2).
- A continuación se describirán con mayor detalle los componentes de la composición.
- 50 Composición polimérica heterofásica
- La al menos una composición polimérica heterofásica comprende una fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno y un copolímero de propileno elastomérico (E1) que se dispersan dentro de dicha fase de matriz. Los sistemas poliméricos heterofágos son bien conocidos en la técnica y son sistemas obtenidos en particular en un procedimiento que comprende al menos dos pasos que resultan en una estructura multifase que comprende una matriz de propileno y sus inclusiones que comprenden elastómero amorfo. Tales sistemas se pueden adaptar
- 55

fácilmente para los requisitos del automóvil estableciendo el contenido de comonomero en la matriz y en la fase elastomérica respectivamente.

De acuerdo con una realización, el polímero heterofásico comprende como componentes poliméricos únicamente la fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno y el copolímero de propileno elastomérico (E1) que se dispersan dentro de la fase matriz. En otras palabras, el polímero heterofásico puede contener aditivos adicionales pero ningún otro polímero en una cantidad que exceda 5% en peso, más preferiblemente que exceda 3% en peso, como que exceda 1% en peso, en base a la cantidad total del polímero heterofásico. Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno que es un producto de reacción obtenido mediante la preparación de la composición polimérica heterofásica. Por consiguiente, se aprecia en particular que un polímero heterofásico tal como se define en la presente invención contiene únicamente una fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno, un copolímero de propileno elastomérico (E1) y opcionalmente un polietileno en las cantidades mencionadas en este párrafo.

Preferiblemente, el contenido de propileno en el polímero heterofásico es de 82.0 a 97.0% en peso, más preferiblemente de 86.0 a 95.0% en peso, en base a la cantidad total de la composición polimérica heterofásica, más preferiblemente en base a la cantidad de los componentes poliméricos de la composición polimérica heterofásica, aún más preferiblemente en base a la cantidad de la fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno y del copolímero de propileno elastomérico (E1) juntos. La parte restante constituye los comonomeros como se definen para la fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno que es un copolímero de propileno aleatorio y el copolímero de propileno elastomérico (E1), respectivamente, preferiblemente etileno. Por consiguiente, el contenido de comonomero, preferiblemente el contenido de etileno, está en el intervalo de 3.0 a 18.0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 5.0 a 14.0% en peso, en base a la cantidad total de la composición polimérica heterofásica, más preferiblemente en base a la cantidad de los componentes poliméricos de la composición polimérica heterofásica, aún más preferiblemente en base a la cantidad de la fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno y del copolímero de propileno elastomérico (E1) juntos.

La fase matriz (M) de la composición polimérica heterofásica puede estar hecha solamente del homo- y/o copolímero de propileno, pero también puede comprender polímeros adicionales, en particular polímeros que se pueden mezclar homogéneamente con el homo- o copolímero de propileno y formar juntos una fase continua que puede actuar como una matriz. En una realización preferida, se preparan al menos 80% en peso de la matriz, más preferiblemente al menos 90% en peso, aún más preferiblemente al menos 95% en peso de la matriz del homo- y/o copolímero de propileno. Aún más preferido, la matriz consiste en el homo- y/o copolímero de propileno.

El homo- y/o copolímero de propileno que forman la fase matriz (M) puede ser un copolímero de propileno aleatorio o un homopolímero de propileno. En una realización preferida, la matriz es un homopolímero de propileno.

En el caso de que el homo- y/o copolímero de propileno que forman la fase matriz (M) sea un copolímero de propileno aleatorio, comprende monómeros que se pueden transformar en copolímeros con propileno, por ejemplo comonomeros tales como etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , en particular etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{10} , por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno aleatorio comprende, especialmente consiste en, monómeros que se pueden transformar en copolímeros con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno aleatorio comprende -aparte de propileno- unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio comprende unidades derivables únicamente de etileno y propileno. El contenido de comonomero en el copolímero de propileno aleatorio está preferiblemente en el intervalo de más de 0.5 a 10.0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de más de 0.5 a 7.0% en peso.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el homo- y/o copolímero de propileno que forman la fase matriz (M) es isotáctico. Por consiguiente, se aprecia que el homopolímero de propileno tiene una concentración de pentada bastante alta, es decir más de 90%, más preferiblemente más de 92%, todavía más preferiblemente más de 93% y aún más preferiblemente más de 95%, como al menos 97%. Por otra parte, se prefiere que el copolímero aleatorio de propileno tenga una concentración tríada de más de 90%, más preferiblemente más de 92%, todavía más preferiblemente más de 93%, y aún más preferiblemente más de 95%, como al menos 97%.

La fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno puede tener un contenido soluble en frío en xileno (XCS) en un intervalo amplio, es decir de hasta 6.0 % en peso, en base a la cantidad total de la fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno. Por consiguiente la fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno puede tener un contenido soluble en frío en xileno (XCS) en el intervalo desde 0.3 a 6.0 % en peso, por ejemplo, desde 0.5 a 5.5 % en peso, en base a la cantidad de la fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno.

De acuerdo con una realización preferida la fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno, en particular en caso que la fase matriz (M) sea un homopolímero de propileno, tiene un contenido soluble en frío en xileno (XCS) en el intervalo desde 0.5 a 4.5 % en peso, más preferiblemente en el intervalo desde 0.5 a 4.0 % en peso, todavía más preferiblemente desde 0.8 a 3.5 % en peso, en base a la cantidad de la fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno tiene una tasa de flujo de fusión MFR_2 (230 °C) de 10 a 300 g/10 min, preferiblemente en el intervalo desde 25 a 150 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo desde 30 a 100 g/10 min.

- 5 Por consiguiente se prefiere que el homo- y/o copolímero de propileno que forman la fase matriz (M) tenga un peso molecular promedio ponderado (M_w) desde 100000 hasta 400000 g/mol, preferiblemente desde 150000 hasta 350000, más preferiblemente desde 175000 hasta 300000 g/mol.

- 10 Una distribución de peso molecular amplia (MWD) mejora la capacidad de procesamiento de la fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno. Por consiguiente, se aprecia que la distribución de peso molecular (MWD) del homo- y/o copolímero de propileno que forman la fase matriz (M) es al menos 2.8, más preferiblemente al menos 3.0, por ejemplo, al menos 3.3. En una realización preferida la distribución de peso molecular (MWD) está preferiblemente desde 2.8 hasta 10.0, todavía más preferiblemente desde 3.0 hasta 8.0.

Adicionalmente al homo- y/o copolímero de propileno que forman la fase matriz (M), la composición polimérica heterofásica comprende un copolímero de propileno elastomérico (E1) que se dispersan dentro de dicha fase matriz (M).

- 15 De acuerdo con una realización, el copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende monómeros que se pueden transformar en copolímeros con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C4 a C12, preferiblemente etileno y/o α -olefinas C4 a C10, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende, especialmente consiste en, monómeros que se pueden transformar en copolímeros con propileno a partir del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más
20 específicamente el copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende -aparte del propileno- unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. De esta forma, en una realización especialmente preferida la fase de copolímero de propileno elastomérico (E1) comprende unidades derivables a partir de etileno y propileno únicamente.

- 25 En caso que el homo- y/o copolímero de propileno que forman la fase matriz (M) es un copolímero de propileno aleatorio, se prefiere que los comonómeros del copolímero de propileno aleatorio y el copolímero de propileno elastomérico (E1) sea en el mismo.

Las propiedades de la fase de copolímero de propileno elastomérico (E1) principalmente influyen el contenido soluble en frío en xileno (XCS) de la composición polimérica heterofásica. De esta forma, de acuerdo con la presente invención la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición polimérica heterofásica se considera como el copolímero de propileno elastomérico (E1) de la composición polimérica heterofásica.

- 30 De acuerdo con una realización de la presente invención, la cantidad del copolímero de propileno elastomérico (E1), es decir de la fracción soluble en frío en xileno (XCS), de la composición polimérica heterofásica está en el intervalo desde 12 hasta 50 % en peso, preferiblemente en el intervalo desde 12 hasta 40 % en peso, y más preferiblemente en el intervalo desde 12 hasta 38 % en peso, en base a la cantidad total de la composición polimérica heterofásica.

- 35 De acuerdo con una realización de la presente invención, el copolímero de propileno elastomérico (E1) tiene un peso molecular promedio ponderado balanceado. Se forman pequeñas partículas en caso que la matriz (M) y la fase elastomérica (E1) tengan peso molecular similar. Se prefieren partículas pequeñas generalmente, debido a que esto mejora las propiedades generales del sistema heterofásico. Sin embargo, en la presente invención la matriz tiene por tendencia una tasa de flujo de fusión alta y de esta forma un peso molecular promedio ponderado bastante bajo. Por consiguiente también el copolímero de propileno elastomérico (E1) debe tener un peso molecular promedio
40 ponderado bajo con el fin de obtener partículas pequeñas. Por otra parte esto indicará en el presente caso una reducción severa en el peso molecular promedio ponderado bajo para el copolímero de propileno elastomérico (E1), que tiene un impacto negativo en las propiedades mecánicas. Por consiguiente se debe escoger la viscosidad intrínseca cuidadosamente.

- 45 Los valores de viscosidad intrínseca (IV) bajos reflejan un peso molecular promedio ponderado bajo. De esta forma, se aprecia que el copolímero de propileno elastomérico (E1), es decir la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición polimérica heterofásica, tiene una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo desde 1.5 hasta 3.5 dl/g, más preferiblemente en el intervalo desde 1.8 hasta 3.5 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo desde 2.0 hasta 3.3 dl/g.

- 50 De acuerdo con una realización de la presente invención, el contenido de comonómero, más preferiblemente el contenido de etileno, del copolímero de propileno elastomérico (E1) es igual o menos de 75 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 15 a 75 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 50 % en peso, y lo más preferiblemente en el intervalo de 25 a 40 % en peso, en base a la cantidad total del copolímero de propileno elastomérico (E1). Por consiguiente se aprecia que el contenido de propileno del copolímero de propileno elastomérico (E1), es igual o más de 25 % en peso, preferiblemente en el intervalo desde 25 a 85 % en peso, más
55 preferiblemente en el intervalo desde 50 a 80 % en peso, y lo más preferiblemente en el intervalo desde 60 a igual o menos de 75 % en peso, en base a la cantidad de copolímero de propileno elastomérico (E1).

- Adicionalmente al copolímero de propileno elastomérico (E1), la composición polimérica heterofásica pueden comprender copolímeros de propileno elastoméricos adicionales, en particular polímeros que pueden ser dispersados (finamente) en la matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno. Los copolímeros elastoméricos adicionales pueden ser seleccionados de los copolímeros de propileno elastoméricos descritos anteriormente.
- 5 En una realización preferida, al menos 80 % en peso de la fase de copolímero de propileno elastomérico, más preferiblemente al menos 90 % en peso, aún más preferiblemente al menos 95 % en peso de la fase de copolímero de propileno elastomérico están hechas del copolímero de propileno elastomérico (E1). Aún más preferido, la fase de copolímero de propileno elastomérico consiste en el copolímero de propileno elastomérico (E1).
- 10 Los procedimientos para preparar sistemas poliméricos heterofásicos son bien conocidos en la técnica, y son procedimientos de varios pasos que contienen al menos dos pasos del procedimiento. Un procedimiento de varias etapas preferido es un procedimiento de "fase de gas de circuito", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito por ejemplo en la literatura de patente, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en el documento WO 00/68315. Un procedimiento adicional de fase de gas-suspensión adecuado es el procedimiento de Spheripol® de Basell.
- 15 De acuerdo con una realización de la presente invención, se obtienen la composición polimérica heterofásica produciendo la fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno en al menos un reactor, que transfiere dicha fase matriz (M) de homo- y/o copolímero de propileno en un reactor subsecuente, donde en presencia de la fase matriz se produce el copolímero de propileno elastomérico (E1).
- 20 Un catalizador adecuado para la polimerización de la composición polimérica heterofásica es cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno que es capaz de polimerizar y copolimerizar propileno y comonómeros a una temperatura de 40 a 110°C y a una presión desde 10 a 100 bar. Ziegler-Natta así como catalizadores de metaloceno son catalizadores adecuados. Alguien experto en la técnica está al tanto de las diferentes posibilidades para producir dichos polímeros heterofásicos y encontrarán simplemente un procedimiento
- 25 adecuado para producir polímeros heterofásicos adecuados que se pueden usar en la presente invención.
- De acuerdo con una realización, la composición polimérica heterofásica de la presente invención tiene una rata de flujo de fusión bastante alta. Por consiguiente se prefiere que el polímero heterofásico tenga una rata de flujo MFR₂ (230 °C) de al menos 10 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo desde 10 a 300 g/10 min, y lo más preferiblemente en el intervalo desde 15 a 100 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo desde 15 a 80 g/10 min.
- 30 De acuerdo con una realización preferida, la composición polimérica heterofásica es termo-mecánicamente estable. Por consiguiente se aprecia que el polímero heterofásico tenga una temperatura de fusión (T_m) de al menos 135 °C, más preferiblemente en el intervalo desde 140 a 170 °C, lo más preferiblemente en el intervalo desde 150 a 168°C.
- 35 La composición de la presente invención puede comprender la composición polimérica heterofásica en una cantidad de al menos 50 % en peso, en base a la cantidad total de la composición. Más preferiblemente la presente composición comprende al menos 55 % en peso, más preferiblemente 50 a 95 % en peso, aún más preferiblemente 55 a 90 % en peso, todavía más preferiblemente 60 a 85 % en peso, de la composición polimérica heterofásica.
- Carga en base a celulosa
- 40 Adicionalmente a la composición polimérica heterofásica, la composición inventiva comprende una carga en base a celulosa, de acuerdo con la reivindicación 1. Sorprendentemente, se ha encontrado que el uso de la carga en base a celulosa en una composición polimérica mejora la resistencia al rayado de la composición polimérica. El uso de la carga en base a celulosa en una composición polimérica que comprende al menos una composición polimérica heterofásica conduce a un material polimérico que en rendimientos mecánicos comparables muestra resistencia mucho más alta a rayones que sistemas cargados con talco comparables. Adicionalmente, se ha encontrado que se mejoró la calidad háptica de los productos obtenidos de la composición polimérica inventiva, es decir los productos poseen baja adherencia superficial, y los productos muestran bajo brillo.
- 45 De acuerdo con una realización, se usa una carga en base a celulosa para mejorar la resistencia al rayado de una composición polimérica. Preferiblemente, se usa la carga en base a celulosa para mejorar la resistencia al rayado de una composición polimérica que comprende al menos una composición polimérica heterofásica, que comprende un homopolímero de propileno y/o una fase matriz (M) de copolímero de propileno, y un copolímero de propileno elastomérico (E1) que se dispersan dentro de dicha fase matriz. Con respecto a las realizaciones preferidas de la composición polimérica heterofásica y/o la composición polimérica se hace referencia aquí a la información proporcionada.
- 50 De acuerdo con una realización preferida, se usa la carga en base a celulosa para mejorar la resistencia al rayado de una composición polimérica, en la que la composición polimérica que comprende la carga en base a celulosa tiene una resistencia al rayado aumentada en comparación con la composición polimérica sin la carga en base a celulosa. La resistencia al rayado aumentada se caracteriza por una visibilidad reducida del rayado. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la composición polimérica que comprende la carga en base a
- 55

celulosa tiene una visibilidad de rayado ΔL de $\Delta L \leq 1.5$, preferiblemente $\Delta L \leq 1.25$, más preferiblemente $\Delta L \leq 1.20$, y lo más preferiblemente $\Delta L \leq 1.10$, como $\Delta L \leq 1.00$.

5 De acuerdo con otra realización, se usa una carga en base a celulosa para reducir la adherencia superficial de una composición polimérica. Preferiblemente, se usa la carga en base a celulosa para reducir la adherencia superficial de una composición polimérica que comprende al menos una composición polimérica heterofásica, que comprende un homopolímero de propileno y/o una fase matriz (M) de copolímero de propileno, y un copolímero de propileno elastomérico (E1) que se dispersan dentro de dicha fase matriz. Con respecto a las realizaciones preferidas de la composición polimérica heterofásica y/o la composición polimérica se hace referencia aquí a la información proporcionada.

10 De acuerdo con una realización preferida, se usa la carga en base a celulosa para reducir la adherencia superficial de una composición polimérica, en la que la composición polimérica que comprende la carga en base a celulosa tiene una adherencia superficial reducida en comparación con la composición polimérica sin la carga en base a celulosa. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la composición polimérica que comprende la carga en base a celulosa tiene una adherencia superficial Q_T (no almacenada) de $Q_T \leq 0.60$, preferiblemente $Q_T \leq 0.55$, más preferiblemente $Q_T \leq 0.50$, y lo más preferiblemente $Q_T \leq 0.40$ y/o una adherencia superficial Q_T (14 d/70°C) de $Q_T \leq 0.75$, preferiblemente $Q_T \leq 0.70$, más preferiblemente $Q_T \leq 0.50$, y lo más preferiblemente $Q_T \leq 0.40$.

20 De acuerdo con aún otra realización, se usa una carga en base a celulosa para mejorar la resistencia al rayado y reducir la adherencia superficial de una composición polimérica. Preferiblemente, se usa la carga en base a celulosa para mejorar la resistencia al rayado y que reduce la adherencia superficial de una composición polimérica que comprende al menos una composición polimérica heterofásica, que comprende un homopolímero de propileno y/o una fase matriz (M) de copolímero de propileno, y un copolímero de propileno elastomérico (E1) que se dispersan dentro de dicha fase matriz. Con respecto a las realizaciones preferidas de la composición polimérica heterofásica y/o la composición polimérica se hace referencia aquí a la información proporcionada.

25 De acuerdo con una realización preferida, se usa la carga en base a celulosa para mejorar y reducir la adherencia superficial de una composición polimérica, en la que la composición polimérica que comprende la carga en base a celulosa tiene una resistencia al rayado aumentada y adherencia superficial reducida en comparación con la composición polimérica sin la carga en base a celulosa. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la composición polimérica que comprende la carga en base a celulosa tiene una visibilidad de rayado ΔL y adherencia superficial Q_T (no almacenada) de $\Delta L \leq 1.5$ y $Q_T \leq 0.80$, preferiblemente $\Delta L \leq 1.25$ y $Q_T \leq 0.75$, más preferiblemente $\Delta L \leq 1.00$ y $Q_T \leq 0.60$, y lo más preferiblemente $\Delta L \leq 0.90$ y $Q_T \leq 0.40$ y/o una visibilidad de rayado ΔL y adherencia superficial Q_T (14 d/70°C) de $\Delta L \leq 1.5$ y $Q_T \leq 0.95$, preferiblemente $\Delta L \leq 1.25$ y $Q_T \leq 0.80$, más preferiblemente $\Delta L \leq 1.00$ y $Q_T \leq 0.60$, y lo más preferiblemente $\Delta L \leq 0.90$ y $Q_T \leq 0.40$.

35 Se puede derivar directamente la carga en base a celulosa de fuentes naturales que contienen celulosa o de productos industriales reciclados que contienen celulosa. Ejemplos de dichas fuentes o productos son madera, linaza, cáñamo, yute, paja, tableros duros, cartón, papel o pulpa

40 La carga en base a celulosa también puede ser una celulosa que ha sido extraída de dichas fuentes y ha sido procesada químicamente y/o modificada químicamente. Los ejemplos de dichos materiales de carga en base a celulosa son celulosa en bruto, celulosa, acetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato de celulosa, acetato propionato de celulosa, acetato butirato de celulosa, nitrocelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, etilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), etilhidroxietilcelulosa, o carboximetilcelulosa (CMC).

45 De acuerdo con una realización la carga en base a celulosa es seleccionada del grupo que consiste en madera, linaza, cáñamo, yute, paja, tableros duros, cartón, papel, pulpa, celulosa en bruto, celulosa, acetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato de celulosa, propionato de acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, nitrocelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, etilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa (CMC) y cualquier mezcla de los mismos. Preferiblemente, la carga de base celulósica se selecciona del grupo que consiste en madera, celulosa cruda y celulosa.

50 La carga en base a celulosa puede estar presente en forma de partículas o fibras.

El tamaño d_{50} de partícula promedio de la carga puede escogerse entre 1 y 500 μm , preferiblemente entre 10 y 300 μm , más preferiblemente entre 50 y 200 μm , y lo más preferiblemente entre 70 a 150 μm .

De acuerdo con la reivindicación 1, la composición de la presente invención contiene la carga en base a celulosa en una cantidad desde 7.5 a 22 % en peso, en base a la cantidad total de la composición.

55 Copolímero de poliolefina elastomérico opcional

De acuerdo con una realización opcional de la presente invención, la composición comprende adicionalmente al menos un copolímero de poliolefina elastomérico (E2).

5 Preferiblemente el copolímero de poliolefina elastomérico es preferiblemente un polietileno de densidad baja (900 a menos de 940 kg/m³, es decir 910 a menos de 940 kg/m³) o un polietileno de densidad baja lineal (LLDPE) (820 la menos de 900 kg/m³), el último preferido. De acuerdo con una realización, el al menos un copolímero de poliolefina elastomérico (E2), es decir el polietileno de densidad baja lineal (LLDPE), es un copolímero de α -olefina C₃-C₈-etileno. El copolímero de α -olefina de etileno-C₃-C₈ puede contener entre 10 a 95 % en peso de etileno, preferiblemente 20 a 80 % en peso de etileno, y más preferiblemente 40 a 70 % en peso de etileno, en base a la cantidad total del copolímero de poliolefina elastomérico (E2). Los ejemplos de comonómeros adecuados son propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-pentano, y 1-octeno y mezclas de los mismos. De acuerdo con una 10 realización preferida se usa 1-octeno como comonómero para el copolímero de α -olefina de etileno-C₃-C₈.

El al menos un copolímero de poliolefina elastomérico (E2) puede estar hecho de un copolímero de poliolefina elastomérico únicamente tratamiento de comprender dos o más de los copolímeros de poliolefina elastoméricos descritas anteriormente.

15 De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un copolímero de poliolefina elastomérico (E2), es decir el polietileno de densidad baja lineal (LLDPE), tiene una tasa de flujo de fusión MFR₂ (190°C) en el intervalo desde 0.5 a 60 g/10 min, preferiblemente en el intervalo desde 1 a 50 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo desde 5.0 a 40 g/10 min, y lo más preferiblemente en el intervalo desde 10 a 35 g/10 min.

20 De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición contiene al menos un copolímero de poliolefina elastomérico (E2) en una cantidad desde 0.01 hasta 40 % en peso, preferiblemente desde 0.1 hasta 30 % en peso, más preferiblemente desde 1 hasta 20 % en peso, y lo más preferiblemente desde 5 y 15 % en peso, en base a la cantidad total de la composición.

Componentes opcionales adicionales

25 Adicionalmente a los componentes descritos anteriormente, la composición inventiva puede contener componentes opcionales adicionales.

30 De acuerdo con una realización opcional de la presente invención, la composición inventiva comprende antioxidantes, estabilizantes UV y/o absorbentes UV para mejorar el envejecimiento a largo plazo. Ejemplos de antioxidantes adecuados son quinoleína, por ejemplo, trimetilhidroxiquinoleína (TMQ), imidazol, por ejemplo, mercapto tolulimidazol de zinc (ZMTI), y antioxidantes convencionales, tales como fenoles, lactonas y fosfitos impedidos.

35 Adicionalmente o alternativamente, la composición de la presente invención puede también opcionalmente incluir 0.05 a 3 % en peso de uno o más agentes nucleantes, tales como talco, compuestos de vinilo polimerizados tales como polivinil ciclohexano (poli-VCH), dibenciliden sorbitol (DBS), benzoato de sodio y di(alquilbencilideno)sorbitol, en base a la cantidad total de la composición. Excepto para el talco, los agentes nucleantes se añaden usualmente en cantidades pequeñas desde 0.0001 hasta 1 % en peso, preferiblemente desde 0.001 hasta 0.7 % en peso, en base a la cantidad total de la composición. El talco es un caso específico ya que se puede añadir tanto como un agente nucleante como como una carga. Cuando se añade como un agente nucleante, el talco se añade en una cantidad desde 0.05 hasta 3 % en peso, preferiblemente desde 0.1 hasta 2 % en peso, en base al peso total de la composición.

40 Adicionalmente o alternativamente, la composición de la presente invención puede incluir opcionalmente además al menos uno de los lubricantes adicionales, agentes anti-bloqueo, agentes antiestáticos, ceras, agentes espumantes, retardantes de llama y/u otros aditivos conocidos en la técnica.

De acuerdo con una realización especialmente preferida, la composición de la presente invención no comprende talco.

45 Preparación de la composición inventiva

50 Se puede preparar la composición de la presente invención por cualquier método adecuado conocido en la técnica, tal como mezclando la al menos una composición polimérica heterofásica y la carga en base a celulosa, y el al menos un copolímero de poliolefina elastomérico (E2), si está presente, así como cualquier aditivo adicional opcional listado anteriormente, ya sea directamente, por ejemplo, en un extrusor, de tal manera que el mismo extrusor se usa para hacer el producto terminado, o mediante mezclado previo a la fusión en un mezclador o extrusor separado. Para mezclar, un aparato de composición o mezcla convencional, por ejemplo se puede usar un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, un coamasador Buss o un extrusor de doble tornillo.

55 De acuerdo con una realización, se prepara la composición inventiva mezclando el al menos un polímero heterofásico con la carga en base a celulosa. Preferiblemente, se mezcla la carga en base a celulosa en el polímero heterofásico antes a o durante el procedimiento de extrusión en un procedimiento de composición de un paso.

De acuerdo con una realización opcional, se mezcla el al menos un copolímero de poliolefina elastomérico (E2) en el polímero heterofásico antes, al mismo tiempo, o después de la carga en base a celulosa, y antes a o durante el procedimiento de extrusión en un procedimiento de composición de un paso.

5 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la al menos una composición polimérica heterofásica, la carga en base a celulosa, y opcionalmente el al menos un copolímero de poliolefina elastomérico (E2), se extruyen en un extrusor. Preferiblemente, se obtiene la composición polimérica heterofásica produciendo el homopolímero de propileno y/o una fase matriz (M) de copolímero de propileno en al menos un reactor, que transfiere dicha fase matriz en un reactor subsecuente, donde en presencia de la fase matriz (M) se produce el copolímero de propileno elastomérico (E1).

10 Los materiales poliméricos recuperados del extrusor están usualmente en la forma de pellas. Estas pellas son después procesadas de manera adicional preferiblemente mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos de la composición de acuerdo con la presente invención.

15 De acuerdo con una realización la composición polimérica de la presente invención tiene un valor de brillo de menos de 3.0%, preferiblemente menos de 2.5 %, más preferiblemente menos de 2.0 %, y lo más preferiblemente menos de 1.5 %, medido en placas moldeadas por inyección con una superficie granulada (grano K09 de Eschmann Textures) a un ángulo de 60° de acuerdo con DIN 67530.

20 De acuerdo con una realización la composición de la presente invención tiene una visibilidad de rayado ΔL de menos de 1.5, preferiblemente menos de 1.25, más preferiblemente menos de 1.0, y lo más preferiblemente menos de 0.9, en la que la visibilidad de rayado ΔL se mide de acuerdo con el método descrito en la sección de ejemplos abajo con una carga de 10 N en una superficie granulada (grano K09 de Eschmann Textures).

25 De acuerdo con una realización la composición de la presente invención tiene una adherencia superficial Q_T de menos de 1.0, preferiblemente menos de 0.75, más preferiblemente menos de 0.5, y lo más preferiblemente menos de 0.4, en la que la adherencia superficial Q_T se mide de acuerdo con el método descrito en la sección de ejemplos abajo sobre placas de multigrano moldeadas por inyección con una puerta de película usando el grano K29 de texturas de Eschmann. La superficie K29 se define como un grano con una profundidad de grano de 0.01 mm, y un ángulo de proyección mínimo de 1° para la eyección desde la herramienta de moldeo por inyección. Una descripción detallada del método de ensayo para cuantificar la adherencia superficial se puede encontrar también en el artículo "A novel test method for quantifying surface tack of polypropylene compound surfaces" por Çakmak et al., Que se publicará en eXPRESS Polymer Letters en 2011.

30 Artículos hechos de la composición inventiva

Los artículos producidos a partir de la combinación inventiva de un polímero heterofásico y una carga en base a celulosa poseen una resistencia al rayado mejoradas en combinación con bajo brillo y buena háptica tal como baja adherencia superficial.

35 La composición de la presente invención se usa preferiblemente para la producción de artículos automotrices, como artículos automotrices moldeados, preferiblemente artículos moldeados por inyección automotrices. Es aún más preferido el uso de la composición inventiva para la producción de interiores y exteriores de automóviles, como parachoques, guarniciones laterales, asistencias por escalones, paneles de carrocería, spoilers, tableros de instrumentos, adornos interiores y similares.

40 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se usa la composición de la presente invención para la producción de artículos automotrices, preferiblemente artículos automotrices interiores, más preferiblemente tableros de instrumentos, paneles de instrumentos, revestimientos de puertas, apoyabrazos, palancas de cambio, botones de palancas de cambios, esteras, pieles interiores, revestimientos del maletero o guarniciones interiores.

45 La presente invención también proporciona artículos (automotrices), como artículos moldeados por inyección, que comprenden al menos hasta 60 % en peso, preferiblemente al menos 80 % en peso, más preferiblemente al menos 95 % en peso, y lo más preferiblemente que consisten en la composición polimérica inventiva. Por consiguiente la presente invención está dirigida especialmente a artículos automotrices, especialmente a interiores y exteriores de automóviles, como parachoques, guarniciones laterales, asistencias por escalones, paneles de carrocería, spoilers, tableros de instrumentos, guarniciones interiores y similares, que comprenden al menos hasta 60 % en peso, preferiblemente al menos 80 % en peso, más preferiblemente al menos 95 % en peso, y lo más preferiblemente que consisten en la composición inventiva.

50 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el artículo automotriz es un artículo automotriz interior, más preferiblemente un tablero de instrumentos, tablero de instrumentos, revestimiento de puerta, reposabrazos, palanca de cambios, botones de palancas de cambios, pieles interiores, revestimiento interior o guarnición interior.

55 La presente invención se describirá ahora en mayor detalle mediante los ejemplos proporcionados abajo.

Ejemplos

1. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación aplican para la descripción general anterior de la invención así como para los siguientes ejemplos a menos que se defina lo contrario.

- 5 Se midió la densidad de acuerdo con ISO 1183-1 - método A (2004). Se realizó la preparación de muestra mediante moldeo por compresión de acuerdo con ISO 1872-2:2007. MFR₂ (230 °C) se midió de acuerdo con ISO 1133 (230 °C, 2.16 kg de carga). MFR₂ (190 °C) se midió de acuerdo con ISO 1133 (190 °C, 2.16 kg carga).

El contenido de solubles en frío en xileno (XCS, % en peso) se determinó a 25 °C de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

- 10 Se midió la viscosidad intrínseca de acuerdo con DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135 °C).

Se midió el módulo de tracción de acuerdo con ISO 527-2 (velocidad de cabeza cruzada = 1 mm/min; 23 °C) que usa especímenes moldeados por inyección como se describió en EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, 4 mm de espesor).

- 15 Se midió la resistencia de impacto con muesca Charpy (Charpy NIS) de acuerdo con ISO 179 2C / DIN 53453 a 23 °C, que usa especímenes de prueba de barra moldeados por inyección de 80x10x4 mm³ preparados de acuerdo con ISO 294-1:1996.

Se midió el brillo en espécimen granulado moldeado por inyección de acuerdo con DIN 67530 en un ángulo de 60°. El grano para las mediciones de brillo fue idéntico al grano usado en evaluación de la visibilidad del rayado.

Adherencia superficial

- 20 Se realizó la medición de la adherencia superficial en placas multigrano moldeadas por inyección con una puerta de película que usa el grano K29. Se definió la superficie K29 como un grano con una profundidad de grano de 0.01 mm, y un ángulo mínimo de proyección de 1° por eyección a partir de la herramienta de moldeo por inyección. La sección con este grano se cortó de la placa con un corte de banco.

- 25 El examen de material se realizó ya sea sin almacenar o después de varios intervalos de envejecimiento térmico. Para el envejecimiento térmico, los especímenes se pusieron en un horno de ventilación a 70 ° C. En la investigación actual los especímenes fueron envejecidos durante 7 y 14 días. Después de la exposición a la temperatura, los especímenes se acondicionaron durante aproximadamente 1 h a 23°C y 50% de humedad relativa antes de ensayar la adherencia superficial.

- 30 Para realizar los experimentos se usó una máquina de prueba de tensión Instron (ElectroPuls E3000, Instron Deutschland GmbH, Alemania) con una punta de troquel de elastómero que tiene un diámetro de 25 mm y un espesor de 5 mm. La fuerza de compresión F fue -50 N, el tiempo de tenencia t_H fue 91 s, y la velocidad de transporte v fue 55 mm/s. Se realizaron las pruebas en condiciones climáticas de laboratorio estándar (23°C y 50% de humedad relativa). Se realizó cada medición de adherencia superficial individual con esta configuración en la siguiente forma: Después de que la punta de elastómero (NR/SBR) se había limpiado y unido al troquel por medio de una cinta adhesiva de doble lado, se midió la fuerza de adherencia FT tanto de la referencia de aluminio como del espécimen (muestra). La adherencia superficial se denomina cociente de adherencia QT, que se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$Q_T = \frac{F_{T, muestra}}{F_{T, referencia}}$$

y promediada sobre un mínimo de tres mediciones sucesivas.

- 40 También se puede hallar una descripción detallada del método de prueba para cuantificar la adherencia superficial en el artículo "A novel test method for quantifying surface tack of polypropylene compound surfaces" por Çakmak et al., que se publicó en eXPRESS Polymer Letters en 2011.

Visibilidad del rayado

- 45 Para determinar la visibilidad del rayado se usó un Modelo 420P de Corte de Escotilla Cruzado, fabricado por Erichsen. Para las pruebas, se cortaron placas de 70x70x4 mm de tamaño a partir de un granulado moldeado (parámetros del grano: tamaño de grano promedio = 1 mm, profundidad del grano = 0.12 mm, conicidad = 6°) placa

de tamaño 140x200x4 mm. El período mínimo entre el moldeo por inyección de los especímenes y los ensayos de rayado fue de 7 días.

5 Para la prueba, los especímenes deben sujetarse en un aparato adecuado como se describió anteriormente. Los rayones se aplicaron a una fuerza de 10 N usando una pluma metálica cilíndrica con un extremo en forma de bola (radio = 0.5 mm ± 0.01). Se usó una velocidad de corte de 1000 mm/min.

Un mínimo de 20 rayones paralelos entre sí se elevaron a una carga de 10 N con una distancia de 2 mm. La aplicación de los rayones se repitió perpendicularmente entre sí, de modo que el resultado fue una pantalla rayada. La dirección de rayado debe ser unidireccional.

10 La visibilidad de rayado se indica como la diferencia de la luminancia ΔL de los no rayados de las áreas rayadas. Los valores de ΔL se midieron usando un espectrofotómetro que cumple los requisitos de DIN 5033. Fuente de luz para la cuantificación de ΔL D65/10°. Los valores ΔL medidos deben ser inferiores a un máximo de 1.5.

Una descripción detallada de la prueba del método de prueba (método de corte de escotilla cruzada Erichsen) se puede encontrar en el artículo "Evaluation of scratch resistance in multiphase PP blends" por Thomas Koch y Doris Machl, publicado en POLYMER TESTING 26 (2007), p. 927-936.

15 2. Ejemplos

Se prepararon dos composiciones poliméricas de acuerdo con la presente invención (IE: ejemplos inventivos) y cuatro composiciones comparativas (CE: ejemplos comparativos). Los componentes de las composiciones se enumeran en la Tabla 3.

20 Las composiciones poliméricas se preparan mezclando en estado fundido los componentes en un extrusor de doble tornillo corotante tipo Coperion ZSK 40 (diámetro del tornillo 40 mm, proporción L/D 38) a temperaturas en el intervalo de 170-190 ° C, usando una configuración de tornillo de mezcla de alta intensidad con dos juegos de bloques de amasado.

Compuestos:

HECPO2 es el producto comercial EF015AE de Borealis AG.

25 HECO3 es el producto comercial BF970MO de Borealis AG.

HECO4 es el producto comercial BE170MO de Borealis AG.

HECO5 es el producto comercial BH980MO de Borealis AG.

PE 1 es el producto comercial Engage 8400 de Dow Elastomers que tiene un MFR₂ (190 °C/2.16 kg) de 30 g/10min y una densidad de 870 kg/m³.

30 PE 2 es el producto de polietileno de alta densidad comercial MG 9641S de Borealis AG que tiene un MFR₂ (190 °C/2.16 kg) de 8 g/10 min y una densidad de 964 kg/m³.

Talco 1 es el talco comercial Luzenac HAR T84 de Luzenac que tiene un tamaño de partícula promedio d₅₀ de 2,0 μm (Sedigraph).

35 Talco 2 es el talco comercial Steamic T1 CA de Luzenac que tiene un tamaño de partícula promedio d₅₀ de 2.1 μm (Sedigraph de talco compactado).

Talco 3 es el talco comercial Jetfine 3CA de Luzenac que tiene un tamaño de partícula promedio d₅₀ de 1.0 μm (Sedigraph).

Cellu es la celulosa comercial Arbocel C100 de J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co. que tiene un tamaño de partícula d₅₀ entre 70 y 150 μm.

40 Se produjo el copolímero de propileno heterofásico experimental HECO 1 se produjo en una planta piloto de Borstar con un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle de suspensión y tres reactores de fase gaseosa. El catalizador Polytrack 8502, disponible comercialmente de Grace (EEUU) se usó en combinación con dietilaminotrietoxisilano [Si(OCH₂CH₃)₃(N(CH₂CH₃)₂) como donador externo y trietilaluminio (TEAL) como activador y eliminador en las proporciones indicadas en la Tabla 1. El catalizador se modificó polimerizando un compuesto vinílico en presencia del sistema catalizador.

45

Tabla 1: Preparación de los copolímeros de propileno heterofásicos (HECO1)

Parámetro	unidad	HECO1
Prepolimerización		

ES 2 626 661 T3

Temperatura	[°C]	30
Presión	[kPa]	5200
Proporción	[mol/mol]	10
Tiempo de residencia	[h]	0.5
Bucle		
Temperatura	[°C]	70
Presión	[kPa]	5500
Tiempo de residencia	[h]	0.5
Alimentación de	[kg/h]	0
Proporción H2/C3	[mol/kmol]	20
GPR1		
Temperatura	[°C]	80
Presión	[kPa]	1600
Tiempo de residencia	[h]	1.7
Alimentación de	[kg/h]	0.2
Proporción H2/C3	[mol/kmol]	130
GPR2		
Temperatura	[°C]	80
Presión	[kPa]	2700
Tiempo de residencia	[h]	2.3
Alimentación de	[kg/h]	32.2
Proporción H2/C3	[mol/kmol]	21
Proporción C2/C3	[mol/kmol]	300
GPR3		
Temperatura	[°C]	85
Presión	[kPa]	2600
Tiempo de residencia	[h]	1.2
Alimentación de	[kg/h]	17
Proporción H2/C2	[mol/kmol]	70
Proporción C2/C3	[mol/kmol]	300

Tabla 2: Propiedades del copolímero heterofásico empleado (HECO)

		HECO 1	HECO 2	HECO 3	HECO 4	HECO 5
MFR ₂ de matriz	[g/10 min]	250	85	40	21	52
XCS de matriz	[% en peso]	2.5	2.3	1	1.3	2
MFR ₂	[g/10 min]	35	18	20	13	45
XCS	[% en peso]	31	29	17.5	14.5	9.5
C2 total	[% en peso]	11	20	8	8	4.6
C2 en XCS	[% en peso]	33	45	34	-	37
IV en XCS	[dl/g]	2.9	3	3.1	-	2.2

Tabla 3: Las composiciones de los ejemplos comparativos e inventivos

		CE 1	CE 2	CE 3	CE 4	IE1	IE2
HECO 1	[% en peso]	77	77	-	-	-	-
HECO 2	[% en peso]	-	-	67.91	-	-	-
HECO 3	[% en peso]	-	-	15	-	77.11	66.6
HECO 4	[% en peso]	-	-	-	48.4	-	-
HECO 5	[% en peso]	-	-	-	15	-	-

PE 1	[% en peso]	-	-	-	-	-	10
PE 2	[% en peso]	-	-	10	10	-	-
Talco 1	[% en peso]	20	-	-	-	-	-
Talco 2	[% en peso]	-	-	-	20	-	-

		CE 1	CE 2	CE 3	CE 4	IE1	IE2
Talco 3	[% en peso]	-	20	20	-	-	-
Cellu	[% en peso]	-	-	-	-	20	20
CE: ejemplo comparativo; IE: ejemplo inventivo							

El faltante hasta 100% en peso son aditivos tales como antioxidantes y pigmentos (por ejemplo, negro de carbón).

- 5 En la Tabla 4 se muestra una comparación entre el brillo, la visibilidad de rayado, adherencia superficial, módulo de tracción, tensión a la rotura y los valores de Charpy NIS medidos para las composiciones CE1 a CE4 preparadas, así como IE1 e IE2. Se puede observar que el valor de brillo y los valores superficiales de adherencia de las composiciones inventivas son significativamente más bajos que los de los ejemplos comparativos. Los valores de visibilidad de rayado de las composiciones inventivas son muchas veces menores que los valores de visibilidad de rayado de los ejemplos comparativos CE1 y CE2 y similares a los de los ejemplos comparativos CE3 y CE4.
- 10 Además, las investigaciones de microscopía de barrido láser de la superficie rayada (K29) llevadas a cabo para los ejemplos comparativos CE2 y CE3 y los ejemplos inventivos IE1 revelaron que no sólo se reduce la visibilidad de rayado para la composición inventiva IE1 sino también la profundidad de los rayones (véase Figuras 1 a 3).
- Por lo tanto, los resultados muestran que las composiciones de la invención poseen alta resistencia al rayado, bajo brillo y baja adherencia superficial, es decir, buenas hápticas.

15 Tabla 4: Propiedades de los ejemplos comparativos e inventivos

		CE1	CE2	CE3	CE4	IE1	IE2
Brillo (grano K09)	[%]	2.6	2.4	3.4	3.5	1.6	2
Visibilidad de rayado ΔL	[-]	8.8	10.5	1.1	0.9	1.1	0.9
Adherencia en superficie QT (no almacenado)	[-]	0.87	0.61	0.88	-	0.36	0.54
Adherencia en superficie QT (7 d/70°C)	[-]	0.56	0.52	0.97	-	0.42	0.56
Adherencia en superficie QT (14 d/70°C)	[-]	0.78	0.86	0.97	-	0.3	0.69
Módulo de tracción	[MPa]	2129	2654	1804	2537	2515	1902
Deformación por tensión en la rotura	[%]	7.4	5.9	11.2	13.8	3.9	9.2
Charpy NIS (23°C)	[kJ/m ²]	6.2	5.8	40.5	5.3	2.3	5.7

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende
 - (a) al menos una composición polimérica heterofásica, que compre un homopolímero de propileno y/o una fase matriz (M) de copolímero de propileno, y un copolímero de propileno elastomérico (E1) que se dispersan dentro de dicha fase matriz, y
 - (b) una carga en base a celulosa, en la que la carga en base a celulosa está presente en una cantidad desde 7.5 a 22 % en peso en base a la cantidad total de la composición.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición no comprende talco.
3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el copolímero de propileno elastomérico (E1) tiene una viscosidad intrínseca en decalina a 135°C, determinada de acuerdo con DIN ISO 1628/1, octubre de 1999, en el intervalo desde 1.5 hasta 3.5 dl/g.
4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de la fracción soluble en frío en xileno (XCS), determinada a 25°C de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 2005-07-01, de la composición polimérica heterofásica está en el intervalo desde 12 hasta 50 % en peso en base a la cantidad total de la composición polimérica heterofásica.
5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición polimérica heterofásica tiene una tasa de flujo de fusión MFR (230°C), determinada de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2.16 kg de carga), de al menos 10 g/10 min.
6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que carga en base a celulosa es seleccionada del grupo que consiste en madera, linaza, cáñamo, yute, paja, tableros duros, cartón, papel, pulpa, celulosa en bruto, celulosa, acetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato de celulosa, propionato de acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, nitrocelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, etilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa (CMC) y cualquier mezcla de los mismos.
7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la carga en base a celulosa tiene un tamaño de partícula d_{50} entre 1 y 500 μm .
8. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende adicionalmente al menos un copolímero de poliolefina elastomérico (E2), preferiblemente que tiene una tasa de flujo de fusión MFR (190°C), determinada acuerdo con ISO 1133 (190°C, 2.16 kg de carga), en el intervalo desde 0.5 hasta 60 g/10 min.
9. La composición de la reivindicación 8, en la que la composición contiene el al menos un copolímero de poliolefina elastomérico (E2) en una cantidad desde 0.1 a 40 % en peso, en base a la cantidad total de la composición.
10. Un procedimiento para la preparación de la composición de una cualquiera las reivindicaciones 1 a 9, en el que al menos una composición polimérica heterofásica, la carga en base a celulosa, y opcionalmente el al menos un copolímero de poliolefina elastomérico (E2), se extruyen en un extrusor, en el que preferiblemente la composición polimérica heterofásica se obtiene produciendo el homopolímero de propileno y/o una fase matriz (M) de copolímero de propileno en al menos un reactor, que transfiere dicha fase matriz en un reactor subsecuente, donde en la presencia de la fase matriz (M), se produce el copolímero de propileno elastomérico (E1).
11. El uso de una carga en base a celulosa para mejorar la resistencia al rayado y/o reducir la adherencia superficial de una composición polimérica, preferiblemente una composición polimérica que comprende al menos una composición polimérica heterofásica, que comprende un homopolímero de propileno y/o una fase matriz (M) de copolímero de propileno, y un copolímero de propileno elastomérico (E1) que se dispersan dentro de dicha fase matriz.
12. El uso de la reivindicación 11, en el que la composición polimérica que comprende la carga en base a celulosa tiene una resistencia al rayado aumentada y/o una adherencia superficial reducida en comparación con la composición polimérica sin la carga en base a celulosa.
13. El uso de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para la producción de artículos automotrices, preferiblemente artículos automotrices interiores, más preferiblemente tableros de instrumentos, revestimientos de puertas, revestimientos del maletero, apoyabrazos, palancas de cambio, botones de la palanca de cambios, esteras, pieles interiores o guarniciones interiores.
14. El artículo automotriz que comprende una composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que preferiblemente el artículo automotriz es un artículo automotriz interior, preferiblemente un tablero de instrumentos,

ES 2 626 661 T3

panel de instrumentos, revestimiento de puertas, revestimiento del maletero, apoyabrazos, palanca de cambios, botones de la palanca de cambio, estera, piel interior o guarnición interior.

FIGURAS

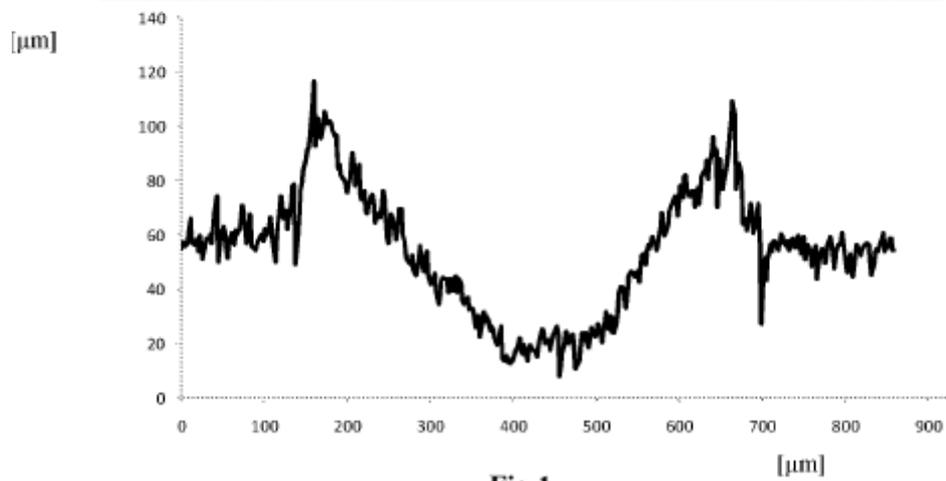
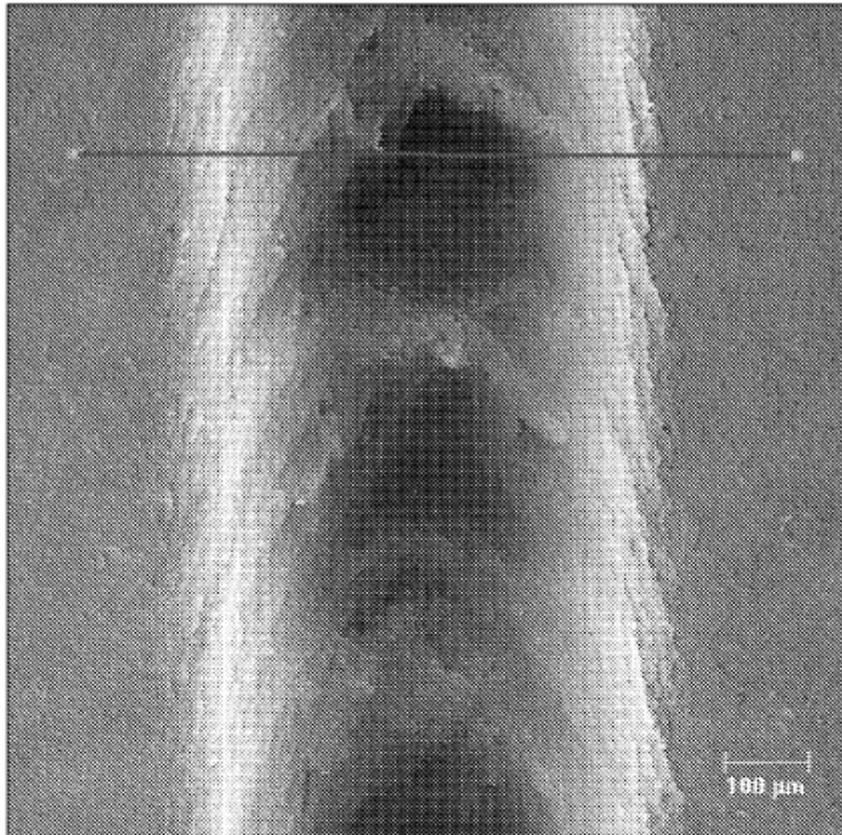
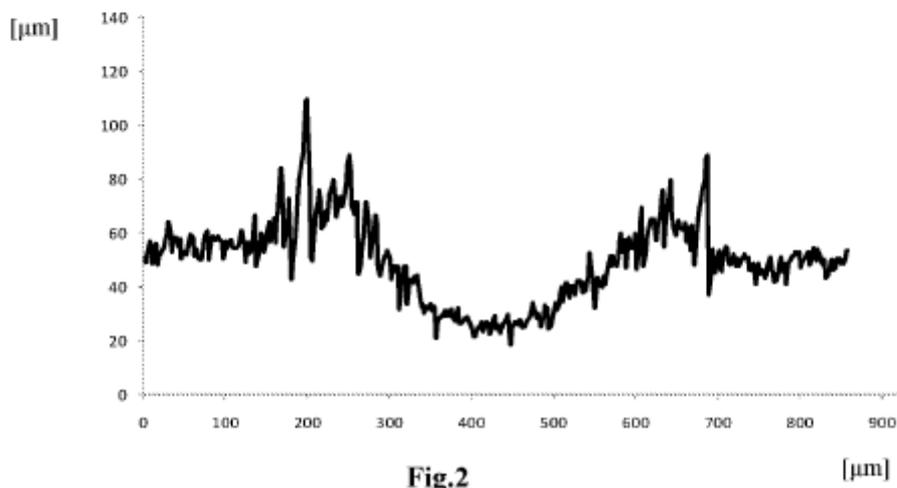
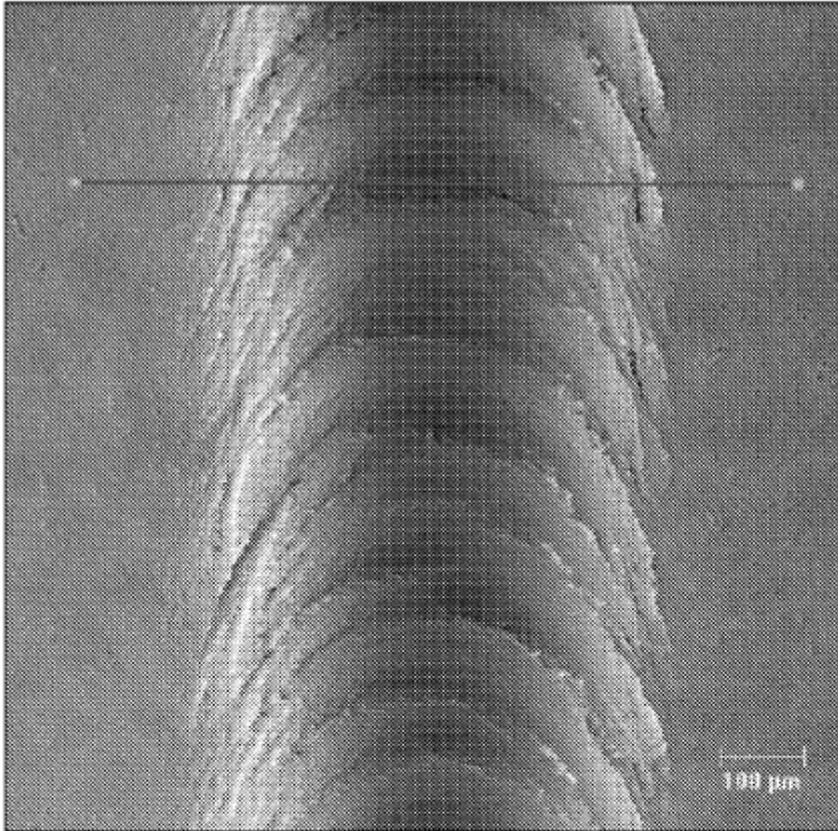


Fig.1



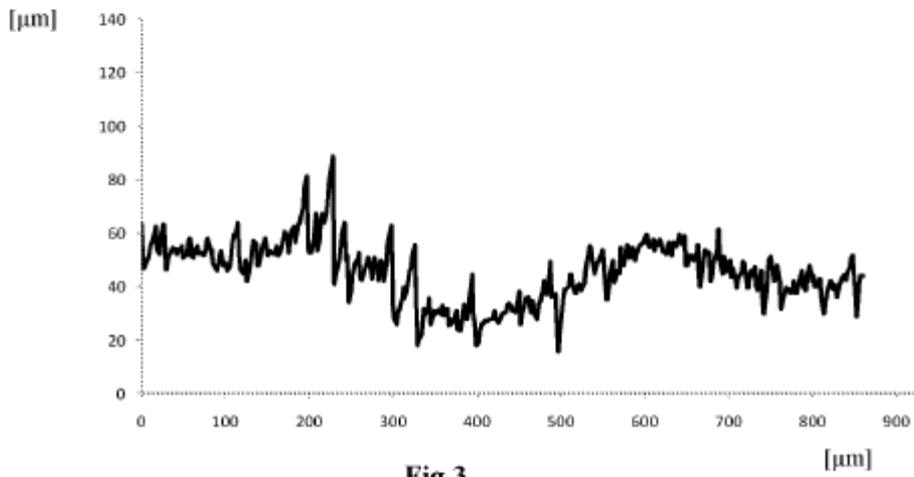
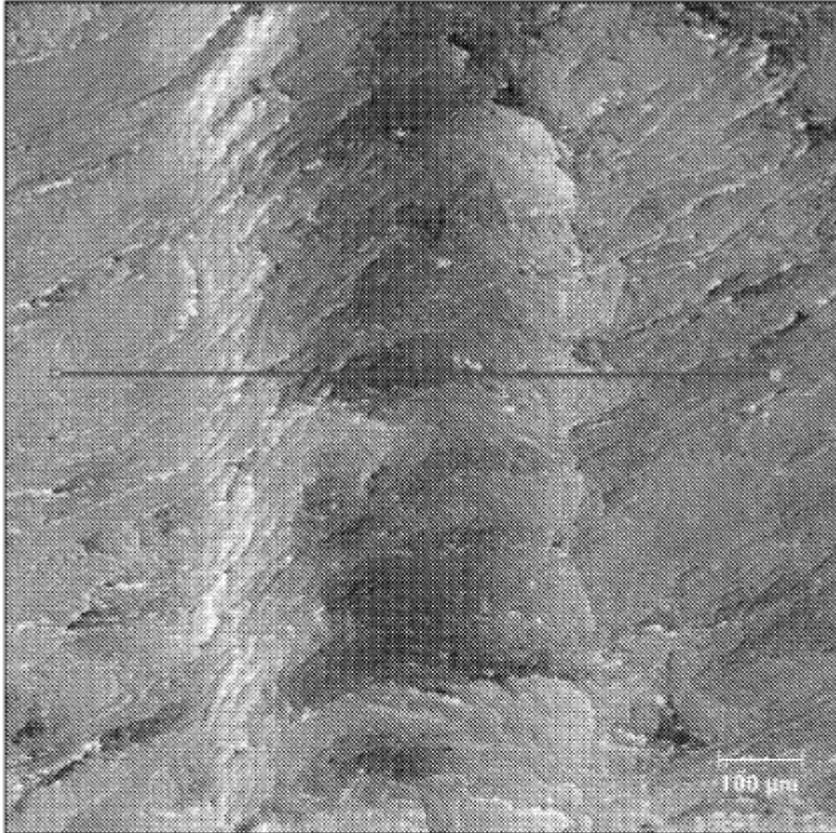


Fig.3